HAL
open science

Etude de membranes ultra-fines pour intégration de transducteurs acoustiques ultra-sonores

Nawres Sridi

To cite this version:

Nawres Sridi. Etude de membranes ultra-fines pour intégration de transducteurs acoustiques ultra-sonores. Autre. Université de Grenoble, 2013. Français. NNT : 2013GRENT072 . tel-00954586

HAL Id: tel-00954586

https://theses.hal.science/tel-00954586v1

Submitted on 3 Mar 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.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nano-Electronique et Nano-Technologies**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Nawres SRIDI

Thèse dirigée par **Jean Christophe P. GABRIEL**

préparée au sein **CEA LETI**
et de **l'Ecole Doctoale Electronique, Electrotechnique, Automatique et Traitement du Signal (ED EEATS)**

Étude de membranes ultrafines pour intégration de transducteurs acoustiques ultrasonores

Approche expérimentale

Thèse soutenue publiquement le **16 Octobre 2013**,
devant le jury composé de :

M. Christian FRETIGNY
Directeur de recherche au CNRS-ESPCI à Paris, Rapporteur
M. Liviu NICU
Chargé de recherche au CNRS-LAAS à Toulouse, Rapporteur
Mme. Catherine PICART
Professeur à l'INP de Grenoble, Examinateur
M. Dominique VUILLAUME
Directeur de recherche au CNRS-IEMN à Lille, Examinateur
Mme. Anne GHIS
Ingénieur-chercheur au CEA-LETI à Grenoble, Encadrant de thèse
M. Jean Christophe P. GABRIEL
Ingénieur-chercheur au CEA-DSM à Saclay, Directeur de thèse

Je suis de ceux qui pensent que la science est d'une grande beauté. Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un technicien : il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme des contes de fées.

Marie Curie

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude à Monsieur Liviu Nicu, chargé de recherche au CNRS-LAAS à Toulouse, et à Monsieur Christian Fretigny, directeur de recherche au CNRS-ESPCI à Paris, qui ont aimablement accepté d'être les rapporteurs scientifiques de ce manuscrit. Ma gratitude va également à Madame Catherine Picart, professeur à l'Université de Grenoble, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury, ainsi qu'à Monsieur Dominique Vuillaume, directeur de recherche au CNRS-IEMN à Lille, qui a bien voulu lui aussi participer à ce jury.

Cette thèse est le fruit de contribution de plusieurs personnes à qui je voudrais ici très sincèrement adresser mes remerciements. Je tiens ainsi à remercier toutes les personnes qui ont fait de ces trois années un moment agréable. Mes remerciements les plus chaleureux vont tout particulièrement à mon encadrante de thèse Anne Ghis et à mon directeur de thèse Jean Christophe P. Gabriel. Merci Anne pour ta disponibilité quotidienne, pour m'avoir permis de collaborer avec des laboratoires de différentes thématiques, pour tes encouragements et pour avoir toujours cru en ce projet. Merci Jean Christophe pour avoir toujours été là pour me guider et m'aider à relativiser et à prendre du recul même dans les phases les plus dures de cette thèse. Merci pour ton encadrement, pour tes conseils, pour ta bonne humeur et pour toutes les discussions riches et enrichissantes.

Je tiens aussi à remercier vivement Bérengère Lebental pour son aide, sa disponibilité et ses conseils tout au long de cette thèse. Merci Bérengère pour tous les échanges sur les différents aspects de la thèse. Merci pour les échantillons de graphène. Un grand merci pour ton aide qui m'a été très précieuse notamment dans les modélisations du comportement mécanique des membranes. Mes remerciements s'adressent également à Marc Delaunay pour m'avoir donné l'occasion de travailler avec des membranes en DLC, des membranes dont les caractéristiques mécaniques valent de l'or. Ma reconnaissance va à Barbara Charlet pour sa gentillesse, pour les échanges très intéressants sur les aspects technologiques de fabrication des membranes et pour m'avoir donné l'opportunité de travailler avec des membranes de silicium. Un grand merci à Cyril Curado pour la fabrication des membranes de silicium. Je remercie Joël Azevedo pour les films de graphène oxydé et pour les différents échanges téléphoniques très intéressants.

Mes remerciements s'adressent aussi à Jean Marc Fabbri pour m'avoir aidé à surmonter différents problèmes technologiques, notamment les problèmes de gravure. Merci aussi pour les conseils en aquariophilie qui ont été très bénéfiques pour mes petits poissons. Je remercie Antoine Nowodzinski, Denis Mariolle et Nicolas Chevalier pour leur support durant les expérimentations à l'AFM. Je remercie Guillaume Audoit et Geoffroy Auvert pour les découpes au FIB, ainsi que l'équipe de la PTA pour son aide quotidienne. Un grand merci à Elisabeth Delevoye, à Emmanuelle Pauliac-Vaujour et à Mikael Carmona pour leurs conseils et pour leur soutien tout

au long de cette thèse. Je n'oublie évidemment pas l'ensemble de mes chers collègues et amis : Loris Olmos, Maxime Gallardo, Sven Salomon, Edgar Leon Perez et Houda Malki. Merci à vous tous pour les inoubliables pauses café, les mots croisés, votre bonne humeur, et votre solidarité.

Un grand merci à mes parents pour m'avoir donné l'occasion et les moyens d'aller jusqu'au bout de cette aventure et pour m'avoir soutenu tout au long de mes études. Merci ma chère petite sœur pour tout ce que tu fais pour moi. Merci mon chéri pour ton soutien, pour le réconfort que tu as su m'apporter dans les moments les plus difficiles de cette thèse, pour les sacrifices que tu as fait pour moi, pour nous, pour notre famille.

Enfin, merci à vous cher lecteur pour l'intérêt que vous portez à cette thèse. Je vous souhaite une agréable lecture.

Nawres

Résumé

Les travaux de cette thèse se situent dans un contexte de miniaturisation des transducteurs ultrasonores micro-usinés (cMUTs). Ce type de dispositifs est utilisé depuis plusieurs décades dans le domaine de l'imagerie par échographie allant du contrôle non-destructif de structures jusqu'au domaine médical. La quête d'une imagerie hautement résolue nécessite l'utilisation de cMUTs de fréquence de résonance de l'ordre du GHz et de taille micrométrique. L'élément actif de ces cMUts est une membrane suspendue de surface micrométrique. Une étude analytique, basée sur le comportement mécanique des plaques minces, a permis de dimensionner les membranes suspendues et de souligner l'importance d'avoir une épaisseur nanométrique pour avoir un signal émis détectable électriquement. Plusieurs matériaux ; à savoir des nanotubes de carbone, du graphène, du graphène oxydé, du DLC (Diamond like Carbon) et du silicium, ont été mis en œuvre dans la cadre de cette étude pour réaliser des membranes suspendues de taille micrométrique et d'épaisseur nanométrique. Des procédés technologiques propres à chacun de ces matériaux ont été conçus et des membranes d'épaisseurs variant de 2 à 15 nm et de largeurs variant de 1 à 2 µm ont été fabriquées.

Une méthode de caractérisation innovante a été mise en place afin d'évaluer les propriétés mécaniques des différentes membranes réalisées. Un protocole de mesure a été développé pour mesurer l'amplitude de déplacement des membranes suspendues sous l'action d'une force électrostatique. Des amplitudes qui atteignent la dizaine de nanomètres ont été mesurées, amplitudes qui correspondent à des variations de capacités électriquement détectables. Plus généralement, ces travaux constituent une preuve solide de la faisabilité des nano-membranes suspendues de taille micrométrique avec un déplacement détectable.

Mots Clés

Microtechnologie, Caractérisation, Films minces, Microscopie à force atomique, Nano-matériaux, Mécanique.

Abstract

This thesis concerns a context of miniaturization of micromachined ultrasonic transducers (cMUTs). This type of device has been used for decades in the field of ultrasound imaging for the non-destructive testing of structures for example. The quest of a highly resolved imaging requires the use of cMUTs with a resonance frequency in the order of GHz and with a micrometer size. The main part of these cMUts is a suspended membrane with a micrometric surface. An analytical study, based on the mechanical behavior of thin plates, is used for the design of the suspended membranes. This study emphasizes the importance of having a nanometric thickness to obtain a detectable electrical signal. Several materials, namely carbon nanotubes, graphene, graphene oxide, DLC (diamond like carbon) and silicon have been implemented in this study to make a micron size suspended membranes with a nanometric thickness . Technological processes specific to each of these materials have been designed. Suspended membranes with thicknesses ranging from 2 to 15 nm and widths ranging from 1 to 2 microns were made.

A novel method of characterization has been established to evaluate the mechanical properties of our membranes. A measurement protocol has been developed to measure the of displacement of the suspended membrane under the an electrostatic field . Amplitudes reaching ten nanometers were measured. More generally , this study provides a strong proof of the feasibility of suspended micrometer-sized membranes with an electrically detectable signal.

Key words

Microtechnology, Caracterisation, Thin films, Atomic force microscopy, Nanomaterials, Graphene.

Table des matières

I Introduction et contexte **11**

1 Problématique de la thèse **12**

2 Transducteurs acoustiques **14**
2.1 Systèmes MEMS 14
2.2 Transducteurs électro-acoustiques micro-usinés 14

3 Vers une miniaturisation des cMUTs **19**
3.1 Besoin technologique 19
3.2 Objectifs de la thèse 21

4 Description du manuscrit **22**

II Approche théorique et dimensionnement **24**

1 Introduction et objectifs **25**
1.1 Présentation du dispositif 25
1.2 Objectifs 26

2 Modélisation analytique du comportement électromécanique d'un cMUT **27**
2.1 Problématique et définitions 27
2.2 Hypothèses et considérations 27
2.3 Force électrostatique 29
2.4 Équation analytique 29
2.5 Dimensionnement du micro-transducteur 32
2.6 Conclusion 36

3 Sélection des matériaux **37**
3.1 Introduction 37
3.2 État de l'art : Nanomembranes suspendues 37
3.3 Matériaux sélectionnés 40

4 Conclusion **42**

III Conception et réalisation technologique **43**

1 Introduction **44**

2 Assemblage 1D : Nanotubes de carbone alignés **45**
2.1 Réalisation des membranes 45
2.2 Suspension des membranes 53
2.3 Caractérisation morphologique des membranes 62
2.4 Conclusion 64

3 Matériaux 2D : Graphène et composés dérivés **65**
3.1 Description et Motivations 65
3.2 Méthodes d'obtention dans la littérature 65
3.3 Procédé technologique de réalisation des membranes suspendues . . . 67
3.4 Caractérisation morphologique des membranes 78
3.5 Conclusion 80

4 Matériaux 3D en couche mince **81**
4.1 Introduction 81
4.2 Diamond-Like Carbon (DLC) 81
4.3 Silicium en couches minces 87

5 Matériaux et procédés technologiques associés **96**

6 Conclusion **98**

IV Étude des propriétés mécaniques des membranes ultra-fines **99**

1 Introduction et objectifs **100**
1.1 Propriétés mécaniques des matériaux 100
1.2 Propriétés mécaniques des films ultra-minces *versus* celles du matériau massif 100
1.3 Objectifs 101

2 État de l'art : méthodes expérimentales de mesure du module de rigidité **103**
2.1 Méthodes basées sur l'application d'une force localisée 103
2.2 Méthodes basées sur l'application d'une force répartie 105
2.3 Bilan et choix des méthodes d'estimation du module de rigidité . . . 107

3 Modélisation d'une plaque soumise à une force ponctuelle **108**
3.1 Introduction : les modèles dans la littérature 108
3.2 Modélisation E.F. des membranes rectangulaires suspendues 109

4 Estimation du module de rigidité à partir de la constante de raideur **112**
4.1 Introduction et objectifs 112
4.2 Méthode expérimentale 112
4.3 Résultats expérimentaux des constantes de raideur et des modules de rigidité associés 118
4.4 Conclusion 123

5 Estimation du module de rigidité à partir du déplacement électrostatique **124**
5.1 Introduction et objectifs 124
5.2 État de l'art des méthodes de détection *ex situ* 124
5.3 Mesure du déplacement des nanomembranes 127
5.4 Estimation du module de rigidité 130
5.5 Déplacement électrostatique *versus* Constante de raideur 131

6 Bilan et conclusion **132**

V Conclusion et perspectives **133**

Bibliographie **135**

Annexes **161**

Première partie

Introduction et contexte

Chapitre 1

Problématique de la thèse

Small is Beautiful[1] est un sujet à controverse tant dans le milieu économique que social. Cependant, dans le milieu de l'industrie microélectronique, ceci est un fait établi. La miniaturisation des composants électroniques apporte une nette amélioration quant aux performances et au coût de fabrication. La croissance dans le domaine des technologies de miniaturisation a un impact direct et important sur notre vie quotidienne. Les ordinateurs et les téléphones qui occupaient jadis des volumes importants, tiennent maintenant dans la paume d'une main. Des milliers de capteurs sont envoyés régulièrement dans l'espace pour explorer l'univers. D'autres capteurs sont introduits dans le corps humain pour déceler des maladies.

Historiquement, la révolution de la miniaturisation a commencé pendant la seconde guerre mondiale. Les recherches en électronique ont produit des inventions comme le radar et les premiers ordinateurs, et le développement des radiotélécommunications. Les armes guidées inventées à cette époque contenaient déjà des récepteurs radio miniaturisés performants.

La miniaturisation joue un rôle remarquable dans la compétitivité économique et technologique entre les différentes compagnies et les différents pays. Le consommateur est toujours en quête du produit le moins cher et le plus performant. Les entreprises parient sur la miniaturisation et investissent dans la recherche scientifique et le développement de produits innovants en vue d'une réussite économique. Les *smartphones* et les tablettes sont des exemples pertinents de produits qui ont créé de nouveaux besoins et de nouveaux marchés de consommations en adoptant une stratégie de miniaturisation des composants électroniques, en inventant de nouvelles fonctionnalités et en intégrant de nouveaux types de capteurs (capteurs de température, capteurs d'humidité, centrales inertielles, GPS, etc.). Seules les entreprises qui ont misé sur la miniaturisation des composants électroniques et l'invention de capteurs innovants ont su s'adapter à ces nouveaux marchés et sont positionnées aujourd'hui en tant que leader technologique de la microélectronique.

En plus de son impact économique, la miniaturisation des composants électroniques produit des systèmes plus performants, une diminution du coût de production et des circuits plus performants avec des fréquences plus élevées et un brassage d'information plus dense .

Il est important de signaler que la miniaturisation des circuits électroniques peut

1. *Small Is Beautiful - une société à la mesure de l'homme* est un recueil d'essais de l'économiste britannique Ernst Friedrich Schumacher, publié en 1973, qui traite principalement le thème de l'importance de l'échelle humaine dans l'économie.

être élaborée par deux stratégies différentes, comme présentées lors du congrès OTA de 1991 sur les technologies de miniaturisation [1] : (i) En diminuant la taille des composants, plus de composants peuvent être placés sur un même circuit. C'est cette approche qui a été employée depuis le début de l'ère de la miniaturisation. (ii) En optimisant l'espace occupé par les composants. Ceci se manifeste par la naissance des technologies de l'électronique 3D qui permet non seulement l'intégration d'un grand nombre de composants dans un espace réduit mais aussi l'optimisation de la taille et de la position des *vias*, éléments clés dans la communication dans un circuit intégré.

La fabrication de composants micro-électroniques miniaturisés, de micro-capteurs et de systèmes micro-mécaniques nécessite le développement de nouveaux outils de fabrication ultra-précis ainsi que la mise au point de nouvelles technologies de lithographie et de couches minces.

Parallèlement, la caractérisation des composants miniaturisés est devenue indispensable aux différentes étapes de fabrication. Le concepteur a besoin d'informations sur les performances du dispositif, l'expérimentateur a besoin de connaître la composition du composant, et l'ingénieur des procédés doit avoir une confirmation immédiate des propriétés électriques, mécaniques, optiques ou chimiques du micro-composant. En fait, la caractérisation, ou l'analyse de défaillance d'un microsystème, est du même ordre de difficulté que sa fabrication. Les questions les plus abordées par la caractérisation sont la forme et la taille des structures. La microscopie optique est un outil intéressant pour la caractérisation morphologique de structures de taille de plusieurs centaines de micromètres jusqu'au micromètre. Cependant, lorsqu'il s'agit de structures nanométriques, la microscopie optique doit être généralement substituée par des microscopes plus sophistiqués et plus adaptés à ces tailles (ex : la microscopie électronique ou la microscopie à force atomique).

La détermination de la composition chimique, de la structure mécanique ou de la résistivité électrique de films minces d'une épaisseur de quelques atomes devient aujourd'hui l'une des préoccupations majeures. En effet, une meilleure compréhension des phénomènes physiques qui interviennent à des échelles atomiques permet une meilleure utilisation des nanomatériaux et une meilleur intégration dans des systèmes plus petits et plus performants.

La mise au point de nouvelles technologies de fabrication et de nouveaux équipements de caractérisation a permis le développement d'une nouvelle génération de composants tels que les transistors à électron unique, les dispositifs à effet quantique, les microcapteurs biologiques et chimique, les systèmes micro ou nano électromécaniques (MEMS ou NEMS). Ce sont particulièrement les systèmes MEMS qui vont nous intéresser dans ces travaux de thèse. Nous allons dans la suite de cette introduction donner une description des systèmes MEMS.

Chapitre 2

Transducteurs acoustiques

2.1 Systèmes MEMS

On appelle système micro électromécanique ou MEMS (*MicroElectroMechanical System*) dans le cadre le plus général, tout élément (dispositif ou structure) mécanique et électromécanique miniaturisé fabriqué en utilisant les technologies de microfabrication associées aux dimensions micrométriques. Il est généralement admis qu'un MEMS est un élément qui possède au moins une dimension de quelques centaines de nanomètres à quelques centaines de micromètres. Les dispositifs MEMS peuvent également varier des structures relativement simples aux structures électromécaniques extrêmement complexes avec plusieurs éléments amovibles contrôlés par des systèmes microélectroniques intégrés. Le critère le plus important pour définir un MEMS reste le fait qu'il possède au moins un élément avec une fonctionnalité mécanique.

Dans leur forme courante, les microsystèmes intègrent un ensemble de microstructures mécaniques, des microcapteurs, des microactionneurs et des composants microélectroniques, tous réalisés sur une même puce. Les microcapteurs et microactionneurs sont les parties les plus caractéristiques dans un MEMS. Ce sont des transducteurs, *i.e.* des dispositifs qui convertissent une énergie en une autre. Par exemple, les transducteurs électro-acoustiques convertissent une énergie électrique en une énergie acoustique.

2.2 Transducteurs électro-acoustiques micro-usinés

Les Transducteurs électro-acoustiques micro-usinés sont des dispositifs fabriqués selon les technologies des systèmes microélectromécaniques (MEMS) et qui génèrent ou détectent des ondes acoustiques. Les amplitudes de vibration et les fréquences de résonance sont liées aux dimensions et aux propriétés mécaniques de l'élément mobile du système. Lorsque la fréquence de résonance du système dépasse 20 kHz, on parle de transducteurs ultrasonores.

Il existe deux catégories principales de transducteurs ultrasonores micro-usinés dans la littérature : les transducteurs piézoélectriques (pMUT : *piezoelectric Micromachined Ultrasonic Transducers*) et les transducteurs capacitifs (cMUT : *capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers*).

2.2.1 Transducteurs piézoélectriques

Les pMUts sont des transducteurs micro-usinés capables d'émettre et de recevoir des ondes acoustiques grâce à leur élément sensible de nature piézoélectrique. La piézoélectricité est la propriété que possède certains matériaux cristallins de se déformer en réponse à une excitation électrique, ou inversement la capacité de générer un courant en réponse à l'application d'une contrainte externe sur la structure cristallographique.

La version standard des transducteurs ultrasonores piézoélectrique sont les résonateurs de type FBAR (FBAR : *Thin Film Bulk Acoustic Wave Resonators*). Ce sont des transducteurs à ondes acoustiques de volume. Ils sont constitués d'un film piézoélectrique, situé en sandwich entre deux électrodes métalliques. L'ensemble est situé au dessus d'un gap d'air qui permet une isolation acoustique des ondes stationnaires. Le développement des technologies de micro-usinage a ensuite permis l'intégration des films piézoélectriques dans des micro-structures et la réalisation des pMUTs.

Les pMUTs, dans leur forme la plus courante, sont constitués de membranes, circulaires ou rectangulaires [2], formées d'une superposition d'une couche de SiO_2 ou de Si_3N_4 et d'une couche mince d'un matériau piézoélectrique (AlN, ZnO, PZT). Le film piézoélectrique est connecté de part et d'autre avec des couches métalliques. Un exemple de structure typique d'un pMUT est représenté figure 2.1.

La génération des ondes ultrasonores par le pMUT résulte du mouvement en flexion de la membrane sous l'action d'une excitation électrique. La réception des ondes ultra-sonores s'effectue grâce à l'effet piézoélectrique inverse.

La plage de fréquence accessible pour les pMUTs est comprise entre 20 kHz et 2 GHz et la dimension de leur surface active, entre plusieurs millimètres et 150 µm. Les records de fréquence à 2 GHz et de miniaturisation à 150 µm ont été atteints par le même dispositif composé d'une couche active en ZnO, réalisé par Ndieguene et al. [3].

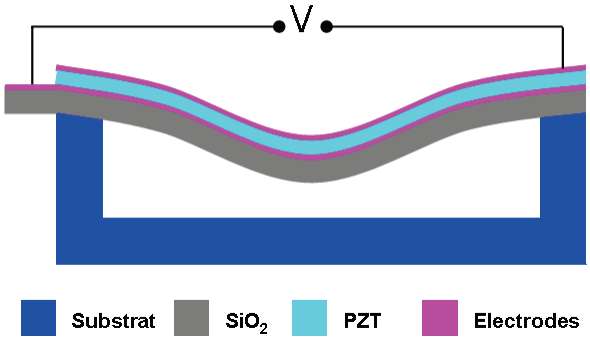


FIGURE 2.1 – Représentation de la structure d'un pMUT [4].

Les transducteurs piézoélectriques sont largement utilisés dans les systèmes d'échographie dans le contrôle non destructif et dans des applications médicales. Développée depuis une quarantaine d'année, la technologie des transducteurs piézoélectrique est maintenant une technologie mature qui permet une bonne sensibilité et une bande passante de 60 % à 80%. Cependant, c'est une technologie couteuse et elle présente des inconvénients qui peuvent être pénalisants pour certaines applications [5]. En ef-

fet, les transducteurs piézoélectriques sont difficilement intégrables dans les circuits de la microélectronique et ils présentent des limitations quant à la géométrie et au design de réseaux de transducteurs. Plus particulièrement, quand il s'agit de les intégrer dans des matrices bidimensionnelles, il est difficile de connecter électriquement avec précision chacun des éléments de la matrice séparément [6].

2.2.2 Transducteurs capacitifs

Les transducteurs acoustiques capacitifs micro-usinés (cMUT : *capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers*) sont des dispositifs basés sur l'attraction électrostatique entre une électrode mobile et une électrode fixe. En transmission, la membrane est forcée à vibrer en flexion sous l'action d'une tension alternative. En réception, la membrane vibre en fonction de l'onde de pression incidente. La modulation de capacité due au déplacement de la membrane est utilisée pour détecter le signal.

Les composants principaux qui constituent un cMUT sont la cavité, la membrane et l'électrode. En utilisant les technologies standard de la microéléctronique, un cMUT est composé d'une membrane métallisée (électrode mobile) suspendue au dessus d'un substrat de silicium fortement dopé (électrode fixe). Généralement, une faible épaisseur d'isolant est rajouté au dessus de l'électrode inférieure afin d'éviter les court-circuits en cas de contact entre les deux électrodes. Une illustration de la structure d'un cMUT est présentée dans la figure 2.2. Grâce à une telle structure, plusieurs cMUTs peuvent être connectés en parallèle et intégrés dans des matrices de formes et de tailles différentes. La sensibilité de tels réseaux de transducteurs est directement liée au nombre de cMUTs qui les constituent. La fréquence de résonance est liée à la taille de chaque élément cMUT [5].

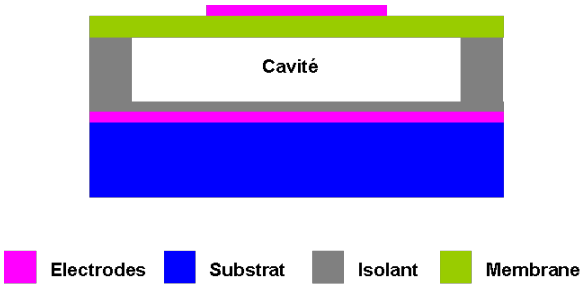


FIGURE 2.2 – Représentation schématique d'un transducteur acoustique capacitif.

Le développement des cMUTs a connu une forte croissance durant la dernière décennie. En plus de leur large bande passante (qui dépasse les 100 %) et de leur facteur de transmission important [7] qui permet une résolution améliorée et un grand rapport signal sur bruit, leurs fréquences de résonance sont élevées dans des conditions de fonctionnement similaires à celles de l'eau et des tissus biologiques [5,8]. Ces caractéristiques constituent un atout majeur pour les cMUTs et leur procurent un grand potentiel par rapport aux transducteurs piézoélectriques, particulièrement dans le domaine de l'imagerie médicale [9].

D'autre part, principalement fabriqués avec des matériaux standards de la microélectronique, il est possible de les réaliser sur un même substrat que les circuits de

lecture et de commande, diminuant ainsi les capacités parasites dues à la connectique [10]. Ils consomment moins d'énergie que les pMUTs et ils ont un faible coût de fabrication [11]. En outre, grâce à leur large surface active et à leur faible masse, leur intégration dans des matrices à grande échelle permet d'avoir une sensibilité inégalée [12].

A Technologies de fabrication

Un des premiers procédés de fabrication de cMUT a été mis en place par l'équipe de Khuri-Yakub en 1994 [13]. Le cMUT est constitué d'un substrat de silicium fortement dopé, d'une couche sacrificielle de SiO_2 et d'une membrane de nitrure de silicium déposée par LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) et recouverte d'une fine couche d'or déposée par évaporation. Des trous de 3 µm de diamètre ont été ouverts dans la membrane pour pouvoir accéder à la couche de SiO_2 et libérer la membrane par gravure humide. Les dimensions caractéristiques obtenues pour de tels cMUTs sont 0.75 µm d'épaisseur de la membrane, 27 µm de diamètre de la membrane et 1 µm de gap d'air entre la membrane et le substrat. Une fréquence de résonance de 1.8 MHz a été mesurée [14].

Cette technique de micro-usinage de surface s'est ensuite largement répandue et a été utilisée par plusieurs équipes dans le but de réaliser des cMUTs de tailles et de matériaux différents [5, 15–17].

Une deuxième technique issue des technologies de micro-usinage de volume a été parallèlement utilisée en 1995 afin de réaliser des cMUTs en silicium [18]. Le principe consiste à recouvrir une plaque fine isolante d'un film conducteur. L'ensemble est ensuite fixé sur une plaque métallique micro-usinée qui présente des cavités. Les deux plaques ainsi assemblées peuvent être considérées comme une série de membranes suspendues juxtaposées. L'ensemble des membranes obtenues présente une épaisseur qui varie de 2.5 et 12.6 µm et un diamètre de 40 µm. Les fréquences de résonance de telles membranes sont comprises entre 100 kHz et 20 MHz.

Inspirée des technologies de micro-usinage de volume, l'utilisation des technologies de collage de substrat SOI (*Silicon On Insulator*) a récemment émergé en tant que méthode prometteuse pour la fabrication des cMUTs. Ceci consiste à coller dans des conditions de température et de pression contrôlées une plaque de SOI ($Si/SiO_2/Si$) sur une substrat de silicium standard qui présente des cavités de différentes tailles et formes. Les couches sacrificielles de SiO_2 et de Silicium présentes sur la plaque SOI sont ensuite gravées. Les membranes suspendues de silicium sont ensuite métallisées. Cette technique est plus reproductible que les techniques de micro-usinage de surface puisqu'aucune étape de gravure n'est nécessaire pour libérer les membranes, souvent considérée comme étape critique dans la fabrication des MEMS. Cette technologie de collage a été utilisée dans la littérature pour réaliser des cMUTs dont les membranes vibrantes possèdent un diamètre allant de 12 à 750 µm et une épaisseur allant de 0.4 à 4.5 µm. La fréquence de résonance de telles structures peut atteindre 50 MHz [19, 20].

L'intégration des cMUTs dans les circuits intégrés nécessite que les procédés de fabrication soient compatibles avec les technologies CMOS. Le critère principal est une température de fabrication qui ne dépasse pas les 400 °C. Ceci impose des contraintes quant aux procédés de dépôt des films minces qui doivent se dérouler à faible température et aux matériaux utilisés. Des exemples de procédés de fabrication

de cMUTs compatibles avec les technologies CMOS ont été développés dans [21–24]. Les membranes sont souvent constituées de films de Si_xN_y déposés par PECVD (*Palsma Enhanced Physical Vapor Deposition*) et recouverts de couches métalliques.

B Domaines d'application

Dans les applications acoustiques, un des plus grands avantages d'utiliser les cMUTs est leur capacité à être utilisés en immersion [10, 25–27]. En effet, dans ce cas, les cMUTs ont une bande passante plus large que celle des pMUTs [25]. Cette large bande passante est directement liée à la structure du cMUT ; la membrane fine encastrée sur les bords a une faible impédance mécanique, ce qui lui permet d'avoir une impédance acoustique adaptée à l'impédance caractéristique du milieu, et donc une bande passante plus large [28].

Grâce à la facilité de fabrication des matrices de transducteurs dans différentes formes et différentes configurations, les cMUTs sont utilisés pour plusieurs applications émergentes tels que l'imagerie médicale par ultrasons [5, 29–33], le dépistage et le traitement du cancer en utilisant des ondes ultrasons de grande intensité [34], la mesure du flux sanguin [35], le contrôle non destructif [36, 37], le chauffage par ultrasons [38], les microcapteurs chimiques ou biologiques [39, 40], la transmission de puissance [41], la thérapie par ultrasons [42, 43] et l'imagerie 3-D [44].

Chapitre 3

Vers une miniaturisation des cMUTs

3.1 Besoin technologique

Le développement d'une imagerie acoustique hautement résolue suscite l'intérêt dans différents domaines d'application allant de la médecine au contrôle non destructif des structures.

La quête d'une imagerie assez résolue pour observer des détails de taille micrométrique nécessite le développement d'une nouvelle génération de cMUTs de fréquence de résonance élevée [45, 46]. En effet, pour avoir une résolution latérale adéquate, il faut que la longueur d'onde utilisée soit du même ordre de grandeur que les échelles caractéristiques du milieu observé. La longueur d'onde λ est fonction de la vitesse du son dans le milieu considéré c (à température et pression ambiantes, $c_{air} = 343$ m.s^{-1} et $c_{eau} = 1480$ m.s^{-1}) et de la fréquence de l'onde f. La relation entre ces grandeurs s'écrit sous la forme $\lambda = c/f$. En plus de la fréquence de résonance, la bande passante est une caractéristique des systèmes résonants. L'augmentation de la bande passante du signal ultrasonore améliore la réponse temporelle du système, améliorant ainsi sa résolution axiale [16]. A titre d'exemple, avec un système d'imagerie d'une fréquence de 50 MHz et d'une bande passante de 100%, des objets de dimensions latérales voisines de la longueur d'onde (30 µm (eau), 7 µm (air)) peuvent être résolus [16].

Une résolution latérale de 1 µm dans l'air nécessite la génération d'une onde acoustique à une fréquence de résonance de 350 MHz. A notre connaissance, à l'heure actuelle il n'existe pas de cMUTs capables de générer une telle fréquence.

La fréquence de résonance d'un cMUT dépend de plusieurs paramètres tels que la taille de la membrane, son épaisseur et le choix des matériaux qui la constituent. Les dimensions de la membrane doivent être du même ordre de grandeur que les échelles caractéristiques du milieu observé. Pour un matériau et une épaisseur donnés, la fréquence de résonance d'une membrane circulaire est inversement proportionnelle à la taille de son rayon [47]. D'autre part, pour une même fréquence de résonance, il a été démontré que la bande passante d'un cMUT est plus large lorsque le rayon de la membrane est plus petit [48]. En effet, pour avoir une même fréquence de résonance, la diminution du rayon de la membrane nécessite de diminuer son épaisseur. Ceci engendre une diminution de la masse totale de la membrane et donc une aug-

mentation de sa bande passante (inversement proportionnelle à la masse). La figure 3.1 représente les résultats des simulations éléments finis, effectuées par Yaralioglu et al., de la réponse fréquentielle de membranes circulaires de même fréquence de résonance fixée à 10 MHz et de rayons différents qui varient de 14 à 26 µm [48].

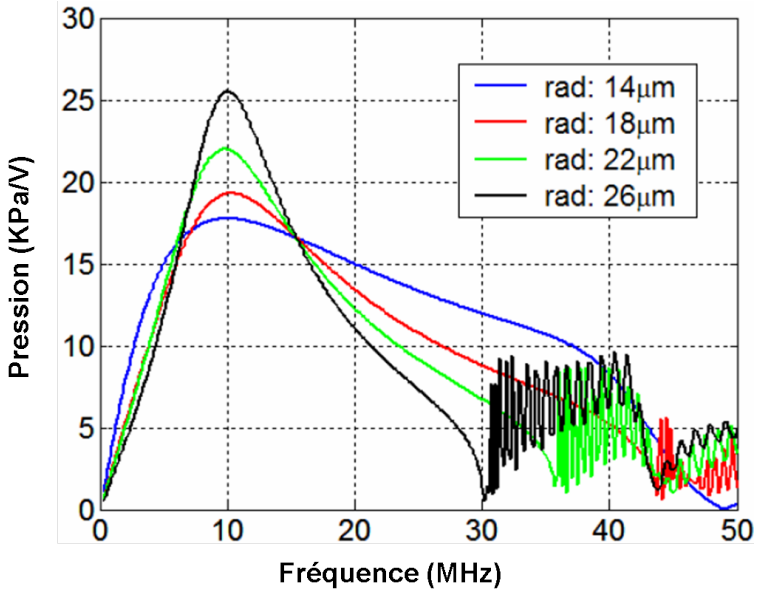


FIGURE 3.1 – Réponse fréquentielle de membranes de tailles différentes. La membrane dont le rayon est le plus large (26 µm) présente la bande passante la plus faible. Figure issue des travaux de Yaralioglu et al. [48].

En choisissant une membrane de taille micrométrique et en ajustant les autres paramètres, des cMUTs peuvent être conçus pour opérer à une fréquence de résonance de quelques centaines de mégahertz voire jusqu'à 1 GHz avec une large bande passante.

En plus du challenge de réalisation technologique, une des difficultés majeures directement liée à la miniaturisation du cMUT est la diminution du rapport signal sur bruit (SNR) en réception. Afin de caractériser de tels systèmes en laboratoire, la mesure du signal en réception se fait par la mesure du déplacement de la membrane. Une amplitude de déplacement nanométrique est difficilement mesurable avec une résolution spatiale adéquate lorsqu'il s'agit d'une surface d'étude micrométrique. En effet, la majorité des moyens de caractérisation des MEMS et des CMUTs sont basés sur l'interférométrie optique. C'est souvent avec ces moyens d'interférométrie optique que sont mesurés l'amplitude de vibration, la fréquence de résonance et le facteur de qualité des MEMS [49–51] et des cMUTs [20, 52–55]. Bien que ces méthodes permettent des mesures d'amplitude de vibration de quelques nanomètres [20], leur résolution spatiale est limitée par le critère de Rayleigh. Un faisceau de longueur d'onde optique dans le violet (400 - 446 nm) est nécessaire pour observer une dimension critique de 500 nm. Ces techniques fournissent des mesures moyennes sur une surface minimale de 0.5 x 0.5 µm^2. Le développement de moyens de caractérisation électromécanique adaptés aux dimensions micrométriques est nécessaire pour une meilleure compréhension du comportement de telles structures.

3.2 Objectifs de la thèse

Le développement d'une nouvelle génération de transducteurs acoustiques capacitifs de taille micrométrique (µcMUT) est un projet de grande envergure qui nécessite des études multidisciplinaires des différents aspects du système tels que l'acoustique, la microfluidique, l'électronique d'intégration, l'électronique de détection, le traitement de signal, la mécanique, la physique des matériaux ainsi que de l'interaction entre ces différents aspects.

Notre projet de thèse se situe dans une phase amont du procédé de développement du µcMUT. Une des problématiques principales liées à la miniaturisation du cMUT est la diminution du rapport signal sur bruit du système. Un premier objectif de la thèse est de dimensionner le µcMUT dans le but de maximiser le signal acoustique émis par le transducteur. Un signal plus important est équivalent à une amplitude plus importante du déplacement de la membrane (éléments actifs du µCMUT) sous l'action d'un champ électrostatique. Nos travaux de thèse seront articulés autour du déplacement des membranes dans un régime statique, indépendant du temps. Nous présenterons l'étude théorique réalisée afin d'identifier le rôle des paramètres mécaniques et morphologiques de la membrane dans l'amplitude de déplacement. Cette étude permettra de déterminer les matériaux adéquats pour la réalisation des membranes suspendues. Le choix de chaque matériau nécessitera la mise en place d'un procédé technologique en vue de la fabrication d'une membrane suspendue et son intégration dans le µcMUT. Une part importante des travaux de thèse a été de concevoir différents procédés de fabrication associés aux matériaux précédemment sélectionnés et de réaliser des membranes suspendues qui répondent aux critères fixés lors de l'étape de dimensionnement du micro transducteur acoustique. Un protocole de caractérisation mécanique des différentes membranes a été établi afin d'une part, d'estimer leurs propriétés mécaniques, et d'autre part, de mesurer *in situ* leur amplitude de déformation sous l'action d'une force électrostatique. Des conclusions quant à la possibilité d'anticiper le comportement effectifs des membranes après intégration dans un dispositif doivent être établies.

Chapitre 4

Description du manuscrit

Dans ce manuscrit nous traiterons trois phases principales de l'étude du micro-transducteur acoustique capacitif : (i) le dimensionnement du µcMUT (ii) la conception du procédé de fabrication et la réalisation technologique (iii) la caractérisation du comportement électromécanique.

Nous débuterons notre étude par une approche théorique qui a pour but de dimensionner le µcMUT afin de maximiser le déplacement d'une membrane de taille micrométrique sous l'action d'un champ électrostatique. En se basant sur des éléments de la mécanique des milieux continus, une analyse du comportement électromécanique du transducteur acoustique sera réalisée. Cette étude nous permettra d'identifier la part de contribution de chacun des paramètres physiques et morphologiques de la membrane dans l'évolution de son amplitude de déplacement. La diminution du module de rigidité des membranes, grandeur proportionnelle au module d'Young du matériau et au cube de l'épaisseur de la membrane, se révèlera comme un critère essentiel pour l'augmentation de l'amplitude du déplacement. Cette approche théorique débouchera sur une première sélection des dimensions et des matériaux susceptibles d'être utilisés pour la réalisation des membranes. Les réseaux de nano-matériaux unidimensionnels (ex : nanotubes de carbone), les nano-matériaux bidimensionnels (ex : graphène, graphène oxydé) ainsi que les matériaux tridimensionnels en couche ultra-mince (ex : silicium, diamond-like carbon) seront identifiés comme des candidats prometteurs pour cette application.

La deuxième partie concerne la conception des procédés technologiques et la réalisation des membranes suspendues de taille micrométrique et d'épaisseur nanométrique en utilisant les matériaux identifiés dans la partie précédente. Chacun des matériaux nécessite un procédé technologique spécifique. Nous détaillerons ainsi les étapes des procédés technologiques propres à chacun d'eux, de la fabrication du matériau à l'obtention d'une membrane suspendue fonctionnelle. Des caractérisations morphologiques seront parallèlement réalisées afin d'évaluer la qualité des membranes. Une étude comparative entre les différents procédés de fabrication, en terme d'intégrabilité, de reproductibilité et de rendement, sera réalisée en guise de bilan à cette partie.

La troisième partie est articulée autour de la caractérisation électromécanique des nano-membranes suspendues dans le but d'estimer d'une part leur module de

rigidité, et de mesurer d'autre part leur amplitude de déplacement effective sous l'action d'un champ électrostatique. Après une étude bibliographique des méthodes d'estimation du module de rigidité, nous identifierons la méthode basée sur l'utilisation de la microscopie à force atomique pour mesurer la constante de raideur des membranes. Une modélisation numérique (éléments finis) adaptée à la géométrie et aux contraintes mécaniques de nos membranes sera développée et nous permettra d'estimer le module de rigidité à partir de la constante de raideur mesurée. Ensuite, nous mettrons en place et nous validerons un protocole de mesure adapté aux structures suspendues, qui permet de mesurer *in situ* l'amplitude de déformation en chaque point d'une membrane suspendue sous l'action d'une force électrostatique avec une résolution latérale et axiale nanométrique. Une méthode innovante basée sur l'estimation du module de rigidité de membrane suspendue à partir du déplacement électrostatique sera proposée. Les résultats seront comparés avec ceux issus de la méthode classique de mesure de la constante de raideur. Nous conclurons cette partie par un bilan comparatif des performances des différentes membranes étudiées en terme d'amplitude de déplacement afin de déduire les meilleurs candidats pour la fabrication des µcMUTs.

Cette dernière partie sera suivie d'une conclusion générale ainsi que des différents horizons à envisager pour la poursuite de ce projet.

Deuxième partie

Approche théorique et dimensionnement

Chapitre 1

Introduction et objectifs

Cette partie est une approche théorique qui a pour but de dimensionner le micro-transducteur acoustique dont l'élément actif est une membrane suspendue de taille micrométrique soumise à l'action d'un champ électrostatique. La possibilité de caractériser électriquement les dispositifs électromécaniques envisagés dépend fortement du support de test. Nous allons commencer par présenter le dispositif à réaliser. Nous définirons ensuite les objectifs relatifs au dimensionnement de ce dispositif.

1.1 Présentation du dispositif

Pour ces études amont, nous utiliserons un support de test déjà existant, dont les dimensions micrométriques conviennent pour nos essais technologiques. Ce support de test est composé d'un substrat de Si (n^{++})/SiO_2 (200 nm), qui comporte sur sa face avant des paires d'électrodes de Cr (5 nm)/Au (100 nm). Ces électrodes sont rectangulaires de 1 mm de longueur et de 150 µm de largeur. Les électrodes sont espacées par une distance l qui varie de 1.2 à 5 µm. Les membranes que nous étudierons seront positionnées sur les paires d'électrodes. Le SiO_2 de 200 nm en dessous des membranes sera ensuite gravé et les membranes seront suspendues au dessus d'un gap d'air. Des schémas de la disposition des différentes électrodes et de l'empilement technologique du support de test ainsi qu'une représentation de la membrane suspendue après gravure du SiO_2 sont présentés figure 1.1.

L'utilisation de tels supports de test induit des contraintes initiales quant à la forme de la surface suspendue (rectangulaire), quant à sa largeur l (de 1.2 à 5 µm) et quant à la profondeur du gap d'air qui sépare la membrane du substrat après gravure du SiO_2 (d_0 = 200 nm).

Il est important de noter que notre étude dans le cadre de cette thèse n'est pas limitée au cas des membranes déposées sur les supports de test décrit ci-dessus. Elle est, bien au contraire, généralisable sur tout type de membranes suspendues rectangulaires, quelque soit leur mode de fabrication et les circuits sur lesquelles elles sont développées.

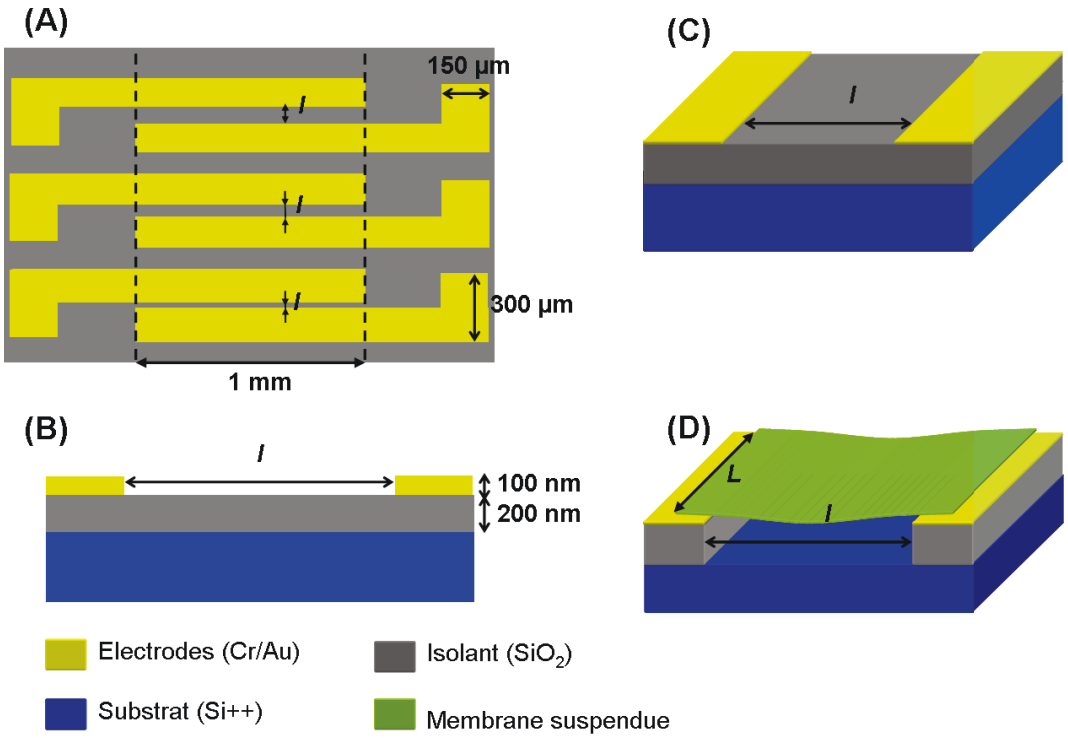


FIGURE 1.1 – Représentations schématiques du support de test (A) L'ensemble des motifs du support de test avec des électrodes espacées de différentes largeurs l. (B) Vue de profil du support de test, empilement technologique. (C) Vue en perspective du support de test. (D) Schéma d'une membrane suspendue entre les électrodes après gravure du SiO_2.

1.2 Objectifs

L'objectif de cette partie est de dimensionner le µcMUT dans le but d'avoir un déplacement maximal de la membrane de taille micrométrique, élément actif du µcMUT, sous l'action d'un champ électrostatique.

Nous débuterons notre étude par une approche analytique, basée sur des éléments de la mécanique des milieux continus, du déplacement d'une membrane rectangulaire sous l'action d'une force électrostatique. Le déplacement sera exprimé en fonction de la force électrostatique appliquée, ainsi que des différentes dimensions et propriétés mécaniques de la membrane. Nous identifierons ainsi la contribution de chacun des paramètres physiques et morphologiques de la membrane dans l'évolution de son amplitude de déplacement. Cette étude nous permettra ensuite de sélectionner les matériaux à utiliser pour réaliser les membranes mobiles, éléments sensibles des transducteurs acoustiques capacitifs.

Chapitre 2

Modélisation analytique du comportement électromécanique d'un cMUT

2.1 Problématique et définitions

L'objectif de cette partie est d'approcher analytiquement le déplacement d'une membrane rectangulaire sous l'action d'une force électrostatique. Ce déplacement doit être exprimé en fonction des dimensions caractéristiques du dispositif, du module d'Young et du coefficient de Poisson de la membrane ainsi que de la force électrostatique qui lui est appliquée.

Dans la suite de ce manuscrit, le terme "membrane" sera assimilé aux termes "plaque mince" lorsqu'il s'agit du contexte de la mécanique.

Nous considérons une membrane rectangulaire de longueur L, de largeur l et d'épaisseur h. Le matériau qui constitue la membrane a un module d'Young E et un coefficient de Poisson ν. La membrane est suspendue au dessus d'un gap d'air qui la sépare d'une distance d_0 de l'électrode en face arrière. Sous l'action d'une différence de potentiel V entre la membrane et l'électrode arrière, un champ électrostatique est généré et une charge électrostatique surfacique de part et d'autre du condensateur ainsi formé. La membrane est attirée vers l'électrode arrière sous l'action de la force électrostatique F et subit ainsi une déformation qu'on notera w. Cette déformation atteint une amplitude maximale w_0 au centre de la membrane. La figure 2.1 représente une vue de coupe de la structure du cMUT. La liste des différents paramètres identifiés est représentée dans le tableau 2.1.

2.2 Hypothèses et considérations

On considère la membrane étudiée comme une plaque mince, élastique, homogène et isotrope. L'hypothèse de plaque mince est généralement considérée comme valable dans le cas où le rapport largeur/épaisseur de la plaque est supérieur à 20. Dans notre cas, nous avons une membrane de largeur minimale de 1.2 µm et nous envisageons de réaliser des membranes avec une épaisseur nanométrique. Dans ces conditions, l'hypothèse de la plaque mince est vérifiée. Les hypothèses d'élasticité, d'homogénéité et d'isotropie sont liées au matériau qui constitue la membrane.

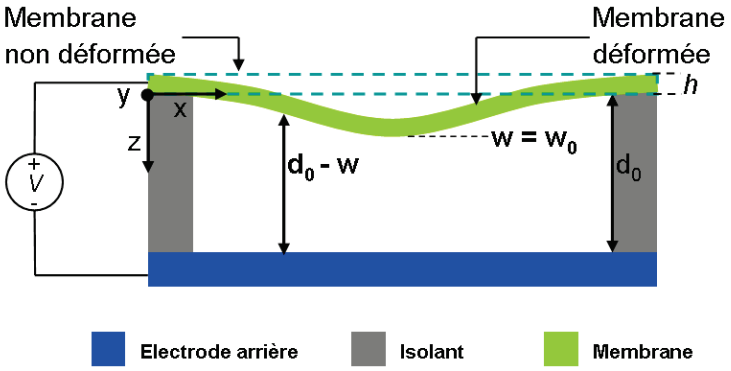


FIGURE 2.1 – Vue de coupe de la structure du cmut.

Dans cette étude, nous allons nous placer dans le régime linéaire du mouvement de la plaque, ceci veut dire que nous n'allons nous intéresser qu'au cas où le déplacement de la plaque en flexion est inférieur à son épaisseur. L'équation d'une plaque mince, en considérant ces hypothèses, est donnée par Kirchoff-Love [56, 57]

$$D\nabla^4 w(x,y) + \rho h \frac{\partial^2 w(x,y)}{\partial^2 t} = F \tag{2.1}$$

où D est le module de rigidité de la membrane défini par

$$D = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)} \tag{2.2}$$

ρ est la masse volumique de la membrane, t est la variable temps, F est la force électrostatique par unité de surface et ∇ est l'opérateur nabla. Le développement de $\nabla^4 w(x,y)$ peut être exprimé sous la forme

$$\nabla^4 w(x,y) = \frac{\partial^4 w(x,y)}{\partial^4 x} + \frac{\partial^4 w(x,y)}{\partial^4 y} + 2\frac{\partial^2 w(x,y)}{\partial^2 x}\frac{\partial^2 w(x,y)}{\partial^2 y} \tag{2.3}$$

TABLE 2.1 – Liste des différents paramètres identifiés pour l'approche analytique

Paramètres	Description
l	Largeur suspendue
L	Longueur suspendue
h	Épaisseur de la membrane
E	Module d'élasticité, dit d'Young
ν	Coefficient de Poisson
ρ	Masse volumique
$D = Eh^3/12(1\text{-}\nu^2)$	Module de rigidité
w_0	Déplacement maximal
d_0	Gap d'air
ϵ	Permittivité diélectrique
V	Différence de potentiel
F	Force électrostatique surfacique

Notre étude concerne le comportement de la membrane sous l'action d'une tension de polarisation continue, *i.e* en régime statique. Ceci implique que l'étude est indépendante du temps. Le terme $\partial^2 w/\partial^2 t$ de l'équation 2.1 peut ainsi être supprimé.

Nous nous mettons dans le cas où la longueur de la plaque est largement supérieure à sa largeur ($L \gg l$). Dans ce cas, nous pouvons considérer que la déformation de la plaque est indépendante de la direction y. Le problème tridimensionnel peut ainsi être ramené à un problème bidimensionnel où la déformation $w(x, y)$ dépend uniquement de la position selon l'axe x (*i.e* $w(x, y) = w(x)$).

Après simplification de l'équation 2.1 d'une plaque mince, en considérant l'hypothèse de l'indépendance du temps et de la direction y, l'équation de la membrane se traduit par

$$D\frac{d^4 w(x)}{dx^4} = F \tag{2.4}$$

2.3 Force électrostatique

Soit d_0 le gap d'air au dessus duquel la membrane est suspendue. La déformation $w(x)$ de la membrane n'étant pas uniforme, la force électrostatique dépend de la position x le long de la membrane. Cette force peut être exprimée en fonction de la tension de polarisation V et de la distance $d_0 - w(x)$ qui sépare la membrane de l'électrode arrière en chaque position x.

$$F(x) = \frac{\epsilon V^2}{2(d_0 - w(x))^2} \tag{2.5}$$

où ϵ est la permittivité diélectrique de l'air.

Dans le cadre du régime linéaire du mouvement de la membrane, le déplacement électrostatique $w(x)$ est inférieur à l'épaisseur nanométrique h. Le déplacement $w(x)$ peut donc être considéré comme négligeable devant la profondeur du gap d'air d_0 (*i.e* $w(x) \ll d_0$). Avec un développement limité à l'ordre 1, la force surfacique $F(x)$ peut être approximée à

$$F(x) \simeq \frac{\epsilon V^2}{2d_0^2}\left(1 + \frac{2w(x)}{d_0}\right) \tag{2.6}$$

2.4 Équation analytique

2.4.1 Cas d'une force linéaire

L'équation analytique qui régit le déplacement de la membrane sous l'action d'une tension de polarisation continue V, est obtenue en substituant F(x) par son expression (équation 2.6) dans l'équation 2.4.

$$\frac{d^4 w(x)}{dx^4} - \frac{\epsilon V^2}{D d_0^3} w(x) = \frac{\epsilon V^2}{2D d_0^2} \tag{2.7}$$

La solution $w(x)$ d'une telle équation peut être exprimée sous la forme

$$w(x) = -\frac{d_0}{2} + C_1 e^{\alpha(x-l/2)} + C_2 e^{-\alpha(x-l/2)} + C_3 e^{i\alpha(x-l/2)} + C_4 e^{-i\alpha(x-l/2)} \tag{2.8}$$

Le coefficient α est une fonction des paramètres D, V, d_0 et ϵ. Il s'exprime comme

$$\alpha = \left(\frac{\epsilon V^2}{D d_0^3}\right)^{1/4} \tag{2.9}$$

Les coefficients C_i ($1 \leq i \leq 4$) dépendent des conditions aux limites aux bords de la membrane.

Nous considérons que la membrane est encastrée de part et d'autre des électrodes sur lesquelles elle est fixée (voir figure 2.2).Ces conditions aux limites se traduisent par les équations suivantes en positions x = 0 et x = l.

$$w(x)|_{x=0,x=l} = \left.\frac{dw(x)}{dx}\right|_{x=0,x=l} = 0 \tag{2.10}$$

En utilisant les quatre conditions aux limites exprimées par l'équation 2.10 et en les intégrant dans l'équation 4.9, les coefficients C_i ($1 \leq i \leq 4$) sont obtenus.

Les coefficients C_i sont exprimés en fonction de D, l, d_0, V et ϵ. Les expressions analytiques des différents C_i seront présentés en annexe. Après simplification, l'équation du déplacement de la membrane sous l'action d'une tension de polarisation continue est définie pour tout x entre 0 et l comme

$$w(x) = -\frac{d_0}{2} + 2C_1 cosh(\alpha(x - l/2)) + 2C_3 cos(\alpha(x - l/2)) \tag{2.11}$$

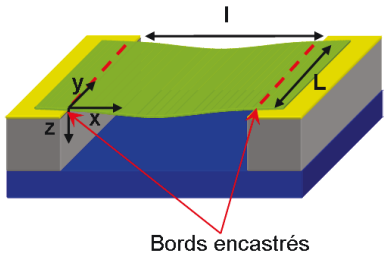


FIGURE 2.2 – Vue de coupe de la structure du cMUT. La membrane de longueur L et de largeur l est suspendue au dessus d'un gap d'air. Les bords de part et d'autre des électrodes sont considérés encastrés.

2.4.2 Cas d'une force constante

Le cas d'une force constante correspond aux expériences où la force appliquée est uniforme sur toute la surface de la membrane. Ceci est valable par exemple dans le cas où la force appliquée est sous forme d'une différence de pression (bulge test) [58–60]. Cependant, dans le cas où la force est de type électrostatique, l'amplitude de celle-ci dépend du déplacement $w(x)$ de la membrane. Ici, nous allons calculer le déplacement de la membrane rectangulaire sous l'action d'une force uniforme et nous allons ensuite le comparer avec le cas précédemment étudié d'une force qui dépend du déplacement.

Considérer que la force électrostatique ne dépend pas du déplacement $w(x)$ de la membrane revient à ne considérer que le développement limité à l'ordre zéro de

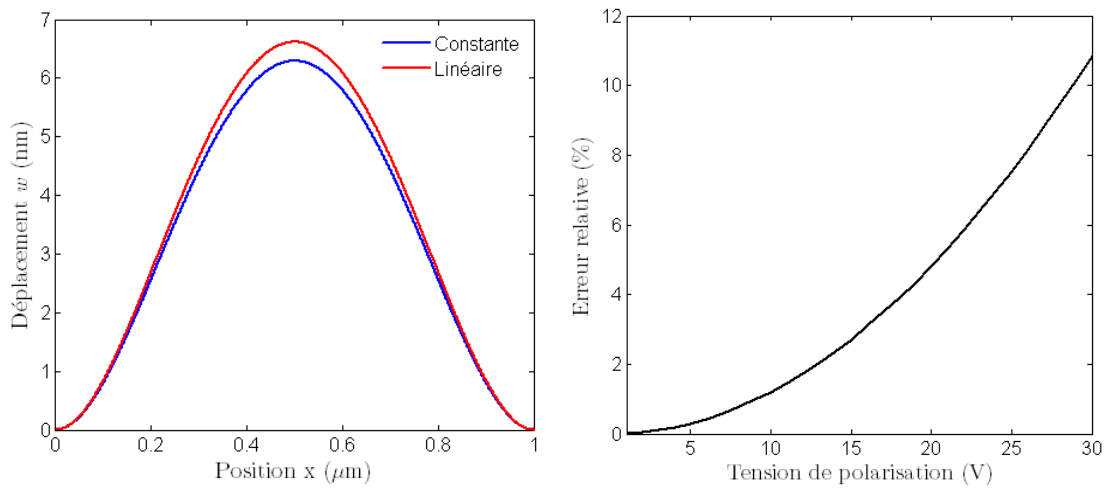
l'équation 2.6. La résolution de l'équation différentielle 2.4, en utilisant les conditions aux limites de l'équation 2.10, devient ainsi plus immédiate . Le résultat s'écrit alors sous la forme

$$w(x) = \frac{\epsilon\, V^2\, x^2\, (l-x)^2}{48\, D\, {\mathrm{d}_0}^2} \tag{2.12}$$

2.4.3 Comparaison

Nous avons utilisé les équations 2.12 et 4.9 pour calculer le profil de déplacement de membranes de mêmes propriétés morphologiques (l, h) et mécaniques (E, ν), soumises à une même tension de polarisation. Les résultats de calcul montrent que l'approximation d'une force constante sous-estime l'amplitude du déplacement de la membrane. L'erreur relative entre les deux profils est calculée en fonction de la tension de polarisation appliquée sur la membrane. Cette erreur est relativement faible pour les faibles tensions et devient importante lorsque la tension augmente.

Un exemple de profils calculés, pour une membrane de largeur l = 1 µm , de module d'Young E = 200 GPa, d'épaisseur h = 10 nm soumise à une tension de polarisation V = 20 V, est représenté figure 2.3. En 2.3(a) sont représentés les profils de déplacement d'une membrane sous l'action d'une force électrostatique liée à une charge uniformément répartie (équation 2.12) et d'une force électrostatique qui dépend du déplacement $w(x)$ (équation 4.9). En 2.3(b) est représentée l'erreur relative entre les deux modèles en fonction de la tension de polarisation. Dans ces conditions, l'erreur devient significative (> 10 %) à partir de 25 V.



(a) (b)

FIGURE 2.3 – (a) Les profils de déplacement d'une membrane de largeur l = 1 µm , de module d'Young E = 200 GPa, d'épaisseur h = 10 nm soumise à une tension de polarisation V = 20 V. En bleu, la force électrostatique est considérée constante (équation 2.12). En rouge, la force dépend du déplacement $w(x)$ (équation 4.9).(b) Évolution de l'erreur relative, entre le modèle d'une force constante et celui d'une force qui dépend linéairement du déplacement $w(x)$, en fonction de la tension de polarisation.

Dans la suite de notre étude, nous allons considérer l'expression (équation 4.9) du déplacement qui correspond à une force électrostatique qui dépend linéairement du déplacement $w(x)$.

2.5 Dimensionnement du micro-transducteur

L'expression analytique du déplacement $w(x)$ (équation 2.4) d'une membrane sous l'action d'une force électrostatique montre que les propriétés mécaniques du matériau (E, ν), l'épaisseur de la membrane (h), sa largeur (l) ainsi que la force électrostatique (F) jouent un rôle dans le déplacement de la membrane. Le but de cette partie est d'évaluer la contribution de chacun de ces paramètres physiques et morphologiques dans ce déplacement. Les calculs seront réalisés en utilisant le logiciel Matlab. Afin d'étudier la contribution de chacun des paramètres cités ci-dessus, le profil du déplacement est calculé en fixant les autres paramètres et en faisant varier le paramètre en cours d'étude.

2.5.1 Influence de la géométrie

La majorité des transducteurs acoustiques capacitifs de la littérature sont de forme circulaire [44, 61–63]. Une membrane circulaire avec des bords encastrés est l'élément mobile de ces transducteurs. En considérant que la force électrostatique appliquée sur la membrane est constante, l'expression du déplacement en chaque position r d'une telle membrane s'écrit sous la forme suivante [61]

$$w(r) = \frac{Bd_0(R^2 - r^2)^2}{64d_0 - \frac{32}{21}BR^4} \tag{2.13}$$

B étant défini tel que $\mathrm{B} = \epsilon \mathrm{V}^2/2\mathrm{D}\mathrm{d}_0^2$ et R étant le rayon de la membrane.

Nous avons tracé les profils de déplacement d'une membrane circulaire et d'une membrane rectangulaire avec un même module de rigidité, une largeur égale au diamètre et une même force électrostatique (*cf.* figure 2.4). Pour que les expressions des déplacements puissent être comparés, nous avons considéré, uniquement ici, le cas où la force électrostatique est indépendante du déplacement (équation 2.12). Les courbes obtenues montrent que la membrane de forme rectangulaire avec les conditions aux limites telles que définies plus haut, a une amplitude de déplacement trois fois plus importante que celle d'une membrane de forme circulaire encastrée sur les bords.

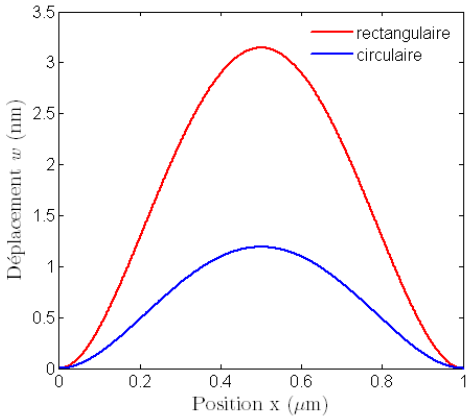
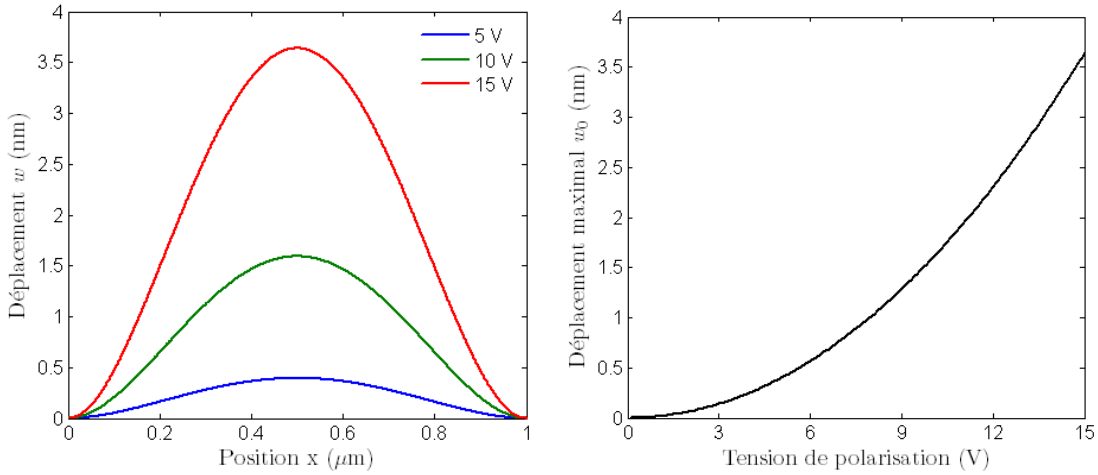


FIGURE 2.4 – Profils de déplacement de deux membranes de mêmes paramètres E = 400 GPa, ν = 0.3, h = 10 nm, l = 2R = 1 µm, d_0 = 200 nm, sous l'action d'une tension V = 20 V. En rouge, membrane rectangulaire, en bleu, membrane circulaire.

2.5.2 Influence de la force électrostatique

Nous allons utiliser l'équation 4.9 pour calculer le déplacement d'une membrane rectangulaire dont la largeur, l'épaisseur, le module d'Young et le coefficient de Poisson sont fixés. Seul le paramètre $F(d_0, V)$ qui désigne la force électrostatique est variable. Étant donné que la profondeur du gap d_0 est fixée à 200 nm sur nos supports de test, nous agissons uniquement sur la valeur de la tension de polarisation continue V. Les résultats des calculs montrent que pour une tension V donnée, le déplacement de la membrane atteint une valeur maximale en son milieu (en $x = l/2$). Cette valeur de déformation maximale augmente lorsque la tension de polarisation augmente.

Des exemples de profils de déplacement d'une membrane de largeur l = 1 µm, de module d'Young E = 200 GPa, de coefficient de Poisson $\nu = 0.3$ et d'épaisseur h = 10 nm, sous l'action de différentes tensions de polarisation (5, 10 et 15 V) sont représentés figure 2.5(a). La figure 2.5(b) montre l'évolution de l'amplitude de déformation au milieu de la membrane en fonction de la tension de polarisation qui lui est appliquée. On a calculé des amplitudes de déplacement maximales pour une telle membrane de 0.4 et 3.6 nm pour des tensions de 5 et 15 V respectivement.



(a) (b)

FIGURE 2.5 – (a) Profils du déplacement de la membrane en fonction de la position x pour différentes tensions de polarisation. (b) Profil du déplacement maximal enregistré au centre de la membrane en fonction de la tension de polarisation appliquée. Les autres paramètres sont fixés à E = 200 GPa, $\nu = 0.3$, h = 10 nm, d_0 = 200 nm et l = 1 µm.

2.5.3 Influence de la largeur du gap

Un des objectifs que nous nous sommes donnés est de réaliser un micro-transducteur acoustique de taille micrométrique. La largeur de la membrane doit donc être de l'ordre du micromètre. Nos supports de test disposent d'électrodes séparées par une distance qui varie de 1.2 à 1.8 µm. Toutes les membranes auront donc une largeur comprise dans ces valeurs. Les résultats de calcul de déplacement montrent que pour des membranes d'épaisseur, de module d'Young et de coefficient de Poisson identiques, soumises à une même tension de polarisation, les membranes les moins larges ont l'amplitude de déplacement la moins importante. L'amplitude de déplacement

obtenue par les approximations analytiques est de l'ordre de quelques nanomètres seulement. C'est justement ce point qui donne un grand intérêt à la maximisation du rapport signal sur bruit des micro-transducteurs acoustiques en vue de leur intégration dans un dispositif fonctionnel.

La figure 2.6(a) montre les profils de déplacement de membranes pour différentes largeurs l (1.4, 1.6 et 1.8 µm) calculés en utilisant l'équation 4.9. Les membranes ont toutes un même module d'Young (400 GPa), une même épaisseur (10 nm), un même coefficient de Poisson (0.3) et sont toutes soumises à une polarisation de 5 V. Dans ces conditions, le déplacement maximal des membranes est de 0.7, 1.3 et 2.1 nm pour des largeurs de 1.4, 1.6 et 1.8 µm, respectivement. La figure 2.6(b) montre l'évolution de l'amplitude de déplacement de la membrane en fonction de sa largeur. Pour des largeurs comprises entre 1 et 1.8 µm, les amplitudes de déplacement varient de 0.2 à 2.1 nm.

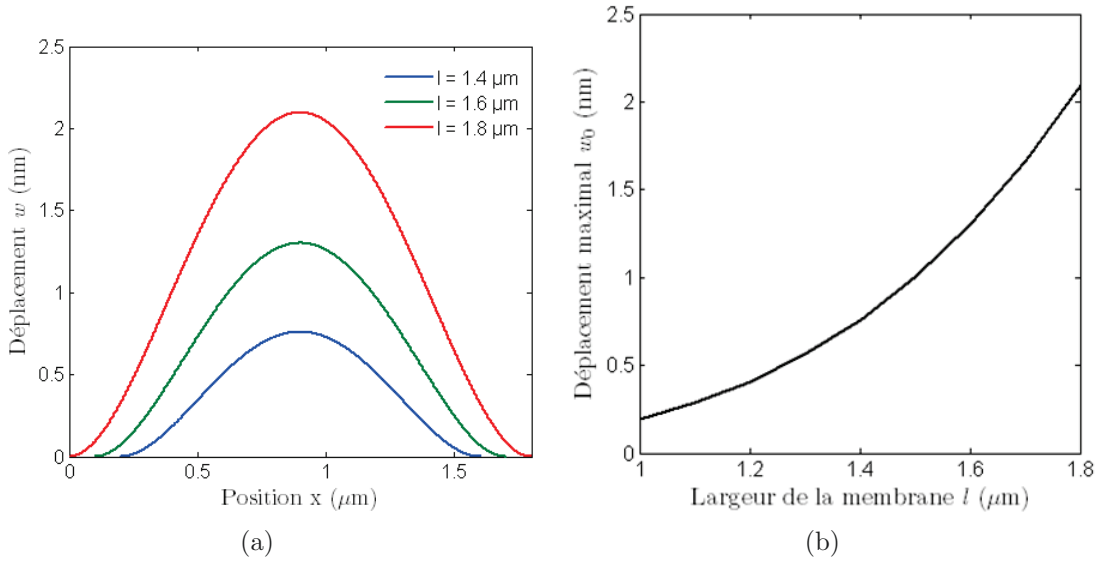


FIGURE 2.6 – (a) Profils du déplacement de la membrane en fonction de la position x pour différentes largeurs. (b) Profil du déplacement maximal enregistré au centre de la membrane en fonction de sa largeur. Les autres paramètres sont fixés à E = 400 GPa, $\nu = 0.3$, h = 10 nm, d_0 = 200 nm et V = 5 V.

2.5.4 Influence du module de rigidité

Le module de rigidité de la membrane tel que défini par l'équation 2.2 au début de ce chapitre est $D = Eh^3/12(1\text{-}\nu^2)$. Il est lié aux propriétés intrinsèques du matériau (E, ν) ainsi qu'à l'épaisseur de la membrane (h). Nous avons calculé, en utilisant l'équation 4.9, l'évolution de l'amplitude de déplacement en fonction du module de rigidité pour des membranes de largeurs identiques et soumises à une même force électrostatique. Les résultats montrent qu'une membrane de faible rigidité a une amplitude de déplacement importante. Le déplacement augmente d'une manière exponentielle lorsque le module de rigidité diminue. Le choix de matériaux avec un faible module de rigidité est déterminant dans la maximisation de l'amplitude de déplacement.

La figure 2.7 représente l'évolution du déplacement maximal en fonction du module de rigidité pour une membrane de 1 µm de largeur avec une polarisation de 20 V. Dans ces conditions, un déplacement au milieu de la membrane de plusieurs nanomètres nécessite d'avoir un module de rigidité qui n'excède pas 10^{-13} N.m.

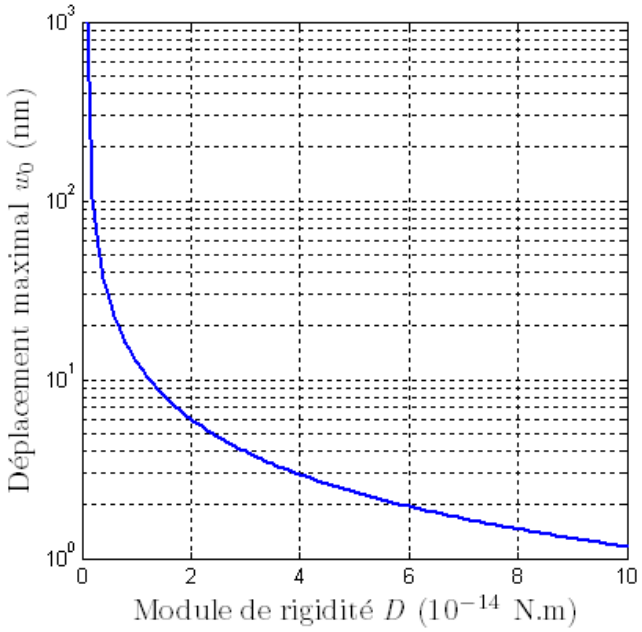


FIGURE 2.7 – Profil du déplacement maximal de la membrane en fonction de son module de rigidité. Les autres paramètres sont fixés à $\nu = 0.3$, l = 1 µm, d_0 = 200 nm et V = 20 V. L'échelle de l'axe des ordonnées est logarithmique.

Diminuer le module de rigidité de la membrane implique d'utiliser des matériaux de faible module d'Young et de réaliser des membranes de faible épaisseur.

Nous avons calculé l'évolution de l'amplitude de déplacement en fonction de l'épaisseur d'une part, et du module d'Young d'autre part. La diminution de l'épaisseur h est particulièrement intéressante puisque le module de rigidité est proportionnel à h^3. L'évolution du déplacement en fonction de l'épaisseur pour une membrane de module d'Young E = 200 GPa, ainsi que l'évolution du déplacement en fonction du module d'Young pour une membrane d'épaisseur h = 10 nm sont illustrées figure 2.8. Dans ces conditions, une épaisseur qui n'excède pas une dizaine de nanomètre est nécessaire pour un déplacement de l'ordre de quelques nanomètres.

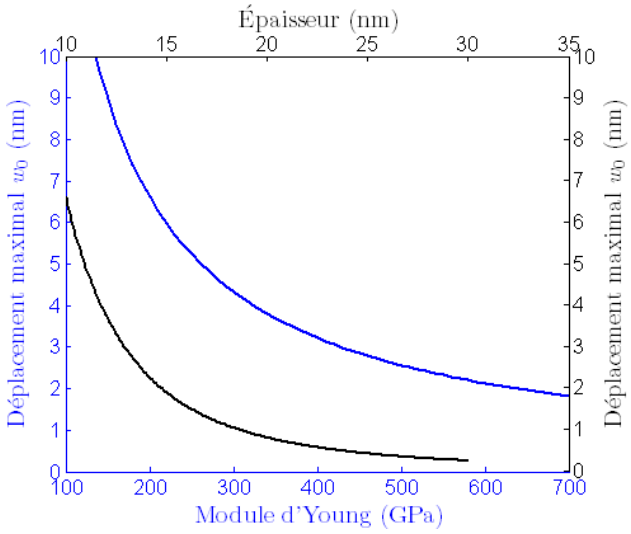


FIGURE 2.8 – Profils de déplacement maximal d'une membrane de largeur l = 1 µm soumise à une polarisation V = 20 V, suspendue au dessus d'un gap d'air d_0 = 200 nm. En bleu, profil du déplacement maximal en fonction du module d'Young pour une membrane d'épaisseur h = 10 nm. En noir, profil du déplacement maximal en fonction de l'épaisseur pour un module d'Young E = 200 GPa.

2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié d'une façon analytique le comportement électromécanique d'une membrane de taille micrométrique soumise à une force électrostatique. La résolution de l'équation des plaques minces basée sur le modèle de Kirchhoff-Love nous a permis de comprendre l'évolution du déplacement de la membrane en fonction de différents paramètres tels que ses dimensions, la force électrostatique ainsi que les propriétés mécaniques du matériau qui la compose. Parmi ces paramètres, nous avons identifié le module de rigidité comme un paramètre qu'il est nécessaire de diminuer pour maximiser l'amplitude de déplacement. L'épaisseur étant le terme dominant dans l'expression du module de rigidité, notre critère de choix des matériaux sera basé sur la diminution de l'épaisseur jusqu'à quelques nanomètres afin d'avoir une amplitude de déplacement de ce même ordre de grandeur.

Chapitre 3

Sélection des matériaux

3.1 Introduction

La modélisation analytique du comportement électromécanique d'un cMUT nous a permis d'identifier le module de rigidité de la membrane agissant comme paramètre clé dans l'étude du comportement électromécanique du cMUT. La diminution du module de rigidité s'est révélée de tout premier ordre pour la maximisation de l'amplitude de déplacement [61]. Nous en avons déduit qu'il fallait des membranes de quelques nanomètres d'épaisseur pour obtenir une amplitude de déplacement maximale.

L'objectif de ce chapitre est d'identifier les matériaux qui pourront nous permettre de réaliser des membranes suspendues avec une telle épaisseur. Il est important de noter que pour être fonctionnels, les films d'épaisseur nanométrique doivent être continus et homogènes.

Nous allons dans un premier temps recenser les matériaux cités dans la littérature dans le but de réaliser des membranes suspendues d'épaisseur nanométrique dans un cadre plus large que celui des cMUTs. Cette étude bibliographique nous mènera à sélectionner les matériaux les plus adéquats à la réalisation des membranes suspendues des µcMUTs.

3.2 État de l'art : Nanomembranes suspendues

Dans le cadre le plus général, les nanomembranes sont définies comme des structures dont l'épaisseur est inférieure à quelques centaines de nanomètres, et dont les dimensions latérales sont au moins deux fois supérieures à l'épaisseur. Ce sont des films minces qui se trouvent suspendus pendant au moins une des étapes de leur procédé de fabrication et d'intégration [64].

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au cas particulier des nanomembranes suspendues à la fin de l'étape d'intégration dans un dispositif, et dont l'épaisseur est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

Les nanomembranes présentes dans la littérature peuvent être classifiées selon les dimensions des matériaux qui les constituent ; à savoir des matériaux zéro-dimensionnels (0D), unidimensionels (1D), bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D).

3.2.1 Matériaux 0D

Les matériaux zéro-dimensionnels sont des assemblages d'atomes dont toutes les dimensions sont inférieures à 100 nm. Parmi les matériaux 0D les plus connus on trouve les nanoparticules et les nanopoudres. Durant la dernière décennie plusieurs travaux de recherche ont été consacrés aux structures zéro-dimensionnelles. Une riche variété de méthodes physiques ou chimiques ont été développées pour la fabrication de ces structures 0D avec des dimensions bien contrôlées [65–69]. Des membranes suspendues ont été obtenues en assemblant des nanoparticules de différents matériaux. L'épaisseur des membranes dépend du diamètre des nanoparticules qui la constituent.

Les nanoparticules d'or suscitent particulièrement l'intérêt de la communauté scientifique de part leur bonne stabilité chimique et leur biocompatibilité [70]. Des membranes en nanoparticules d'or (Au) d'épaisseur comprise entre 5 et 13.6 nm ont été réalisées par plusieurs équipes [71–74] (*cf* figure 3.1(a)).

Parallèlement à l'or, des nanoparticules d'autres matériaux tels que des nanoparticules de CoO ou de Fe/Fe_3O_4 ont été utilisées par He et al. pour la réalisation de membranes suspendues d'épaisseur 8.5 nm (CoO) et 13.8 nm (Fe/Fe_3O_4) [73].

3.2.2 Matériaux 1D

On appelle matériaux unidimensionnels les matériaux qui possèdent 2 dimensions inférieures à 100 nm. Les matériaux unidimensionnels tels que les nanotubes ou les nanofils sont utilisés dans des applications variées en allant des interconnexions au résonateurs. Grâce à leur diamètre nanométrique, L'assemblage de ces matériaux unidimensionnels d'une façon ordonnée permet d'obtenir des films de faible épaisseur. Des membranes suspendues ultra-minces ont été fabriquées à partir de matériaux unidimensionnels [75–77].

Les épaisseurs de telles membranes dépendent du degré d'alignement et du taux de superposition des nano-structures. Des mono-couches de nanotubes de carbone alignés ont été réalisées par B. Lebental dans le cadre de sa thèse dans notre laboratoire [78, 79]. D'autres exemples de membranes de nanotubes de carbone alignés de 5 à 10 nm d'épaisseur ont été récemment réalisées par les équipes de Seichepine et al. (*cf* figure 3.1(b)) et de Shi et al. [80, 81].

3.2.3 Matériaux 2D

Les matériaux bidimensionnels sont des matériaux dans lesquels l'organisation et les liaisons entre les différents atomes sont plus fortes dans deux directions du plan que dans la troisième direction. Une exfoliation chimique ou mécanique d'une telle structure permet d'obtenir des films dont l'épaisseur est nanométrqiue ou sub-nanométrique, tout dépend du nombre de couches atomiques qui les constituent. Le matériau le plus connu sous cette forme est le graphène, obtenu par exfoliation du graphite [82]. Des membranes suspendues d'un ou de quelques feuillets de graphène ont été réalisées par plusieurs équipes [83–88]. Un exemple de membrane de graphène suspendue réalisée par l'équipe de Bao et al. est représenté figure 3.1(c).

En plus du graphite, plusieurs autres matériaux présentent une structure multi-couches [89, 90]. Parmi ces matériaux on trouve principalement les métaux de transition (TMDs : Transition Metal Dichalcogenides) qui sont constitués de couches

d'atomes de métal (M) (typiquement Mo, W, Nb, Re, Ni, V) entre deux couches d'atomes de la famille des chalcogènes (X) (typiquement S, Se, Te) avec une stœchiométrie MX_2 [91]. Des membranes suspendues composées d'une monocouche ou de quelques couches de MoS_2 ont été obtenues [82, 92–95].

Parallèlement aux TMDs, d'autres matériaux de structure multicouches ont été utilisés pour réaliser des nanomembranes suspendues. A titre d'exemple, des membranes suspendues de Bi_2Te_3 d'épaisseur de 2 à 3 nm [96] et de BN d'épaisseur de 3.5 nm [97] ont été fabriquées.

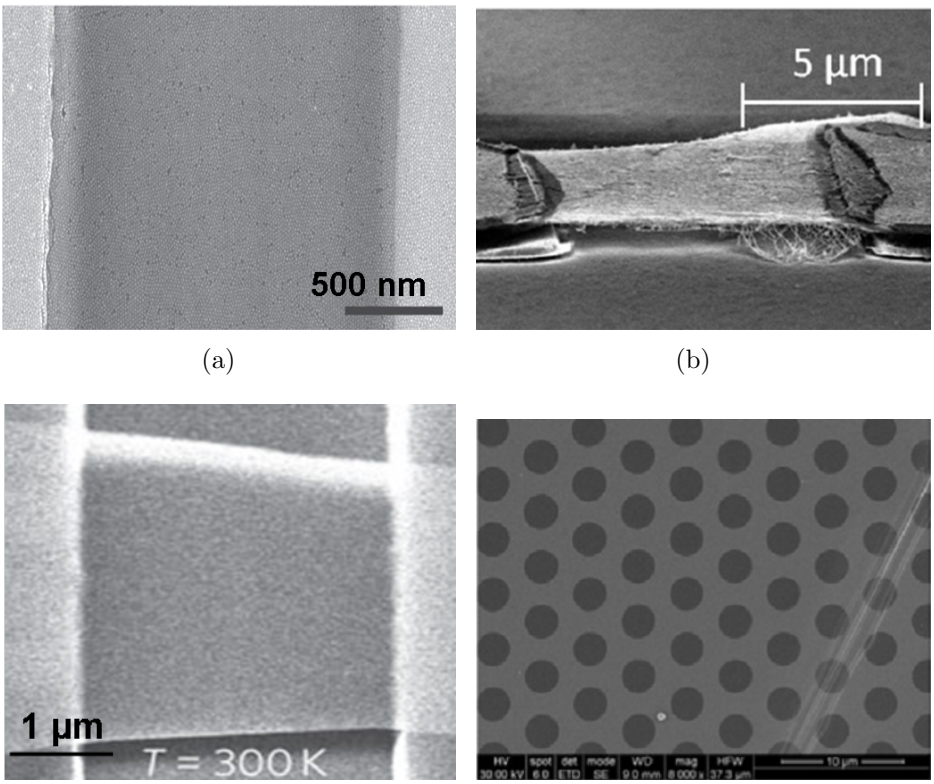
3.2.4 Matériaux 3D

Les techniques d'exfoliation mécanique ou chimique ne permettent de réaliser des couches ultra-fines qu'à partir de matériaux de structures multicouches. Il existe néanmoins d'autres méthodes qui permettent de réaliser des couches d'épaisseur nanométrique à partir de matériaux de structure tridimensionnelle. Les méthodes de gravure anisotrope permettent de réaliser des couches minces de silicium ou de nitrure de silicium d'une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres [98–100].

Pour obtenir des membranes suspendues de quelques nanomètres d'épaisseur, la méthode la plus répandue est basée sur l'utilisation de substrat de type SOI (Silicon On Insulator) [101–104]. La gravure de la couche de SiO_2 permet de libérer la couche de Si. Des techniques de gravure appropriées permettent d'obtenir des films d'épaisseur inférieure à 2 nm avec une rugosité de surface inférieure à 0.3 nm [105, 106]. Très récemment (en 2013), des nanomembranes suspendues de Si ont été obtenues avec une épaisseur qui varie de 6 nm à quelques dizaines de nanomètres [107–109].

Parallèlement à cette technique de SOI, on trouve dans la littérature quelques méthodes de dépôt de films minces suivi par un transfert du film sur des substrats pré-structurés utilisées pour réaliser des nano-membranes suspendues. Un exemple, unique à notre connaissance, de membranes suspendues de Diamond-like Carbon (DLC) d'une épaisseur de 3.7 nm a été réalisée par Suk et *al.* [59] en déposant un film de DLC par évaporation sur un substrat de mica, et en le transférant par la suite au dessus de cavités d'une grille de microscope électronique en transmission (TEM). (voir figure 3.1(d))

Un deuxième exemple atypique de réalisation de nanomembranes d'oxyde d'aluminium (AlO_2) a été mis en place par Wang et al. [110]. La méthode utilisée consiste à déposer une couche nanométrique de AlO_2 par ALD (Atomic Layer Deposition) directement sur une membrane de graphène suspendue. Après gravure de la couche de graphène, une nanomembrane de AlO_2 de 1 nm d'épaisseur a été obtenue.



(a) (b) (c) (d)

FIGURE 3.1 – Images MEB de membrane suspendue de (a) nanoparticules d'or de 13.6 nm d'épaisseur, réalisée par Liao et al. [71]. (b) nanotubes de carbone alignés, réalisée par Seichepine et al. [80]. (c) graphène, réalisé par Bao et al. [83]. (d) Diamond-like Carbon de 3.7 nm d'épaisseur, réalisé par Suk et al. [59].

3.3 Matériaux sélectionnés

Parmi cette large panoplie de matériaux possibles d'utiliser pour réaliser des membranes suspendues d'épaisseur nanométrique, nous faisons le choix de deux familles de matériaux : des matériaux carbonés d'une part et du silicium d'autre part.

3.3.1 Matériaux carbonés

La multiplicité des liaisons chimiques possibles du carbone, due à son allotropie, hybridation des orbitales électroniques : tétraèdre – sp^3, plane – sp^2, orthogonale – sp, lui confère un caractère unique parmi les éléments du système périodique, au niveau stabilité et inertie chimique, avec une diversité de structures cristallographiques.

Le graphite se présente sous forme d'atomes disposés en nid d'abeilles (forme hexagonale) ordonnés en plans successifs décalés généralement d'une demi-maille. Cet arrangement d'hybridation sp^2 engendre une redistribution électronique qui rend le graphite électriquement conducteur grâce à la présence d'électrons libres [111]. Quant aux propriétés mécaniques, la liaison faible entre les plans permet facilement leur glissement relatif et se traduit par une faible dureté. L'individualisation des plans atomiques qui constituent le graphite permet d'obtenir du graphène.

La structure d'un nanotube de carbone correspond à un plan de graphite enroulé sur lui-même donnant un tube, il peut être refermé aux extrémités par des hémisphères.

Quant au diamant, c'est une variété allotropique du carbone qui cristallise dans un système cristallin cubique. La structure compacte du réseau cristallin impose une hybridation sp^3 (structure tétraédrique) qui lui confère une extrême dureté, au détriment de la conductivité électrique, à cause de l'absence d'électrons libres.

Le DLC (Diamond-like Carbon) est une structure de carbone amorphe (hybridation sp^2) qui contient une proportion variable d'hybridation sp^3. Les propriétés mécaniques dépendent du taux d'hybridation sp^3 dans la structure [112].

Nous envisageons de réaliser des nanomembranes suspendues en utilisant des matériaux carbonés sous différentes formes.

- Des nanotubes de carbone bien alignés et denses peuvent constituer une membrane suspendue d'épaisseur nanométrique.
- Quelques feuillets de graphène ou de ses dérivés sont naturellement bidimensionnels donc adéquats pour former une nanomembrane.
- Le DLC, d'une structure intermédiaire entre le graphite et le diamant, utilisé en couche ultra-fine, représente un grand potentiel dans la réalisation de nanomembranes suspendues, une forme encore peu connue dans la littérature sur le DLC.

3.3.2 Silicium

Contrairement aux matériaux carbonés qui requièrent l'utilisation de techniques de mise en œuvre et d'assemblage peu répandues à nos jours dans le domaine de la micro-électronique industrielle, le silicium est l'un des matériaux les plus familiers à ce domaine. Le choix du silicium est d'autant plus légitime dans le contexte de cette thèse que le LETI dispose d'une expérience et d'un panel de technologies très large pour l'intégration de ce matériau dans les circuits micro-électroniques.

Bien que son utilisation soit répandue dans le domaine des MEMS, la réalisation de membranes suspendues d'épaisseur nanométrique reste encore peu répandue et les propriétés mécaniques de telles membranes reste donc à explorer.

Chapitre 4

Conclusion

Une étude analytique du comportement électromécanique d'une membrane de taille micrométrique soumise à une force électrostatique nous a révélé la nécessité d'utiliser des membranes d'épaisseur nanométrique dans le but de maximiser l'amplitude de déplacement et donc le signal émis par le cMUT lors d'une excitation capacitive.

Une étude bibliographique nous a permis d'identifier les matériaux susceptibles d'être utilisés pour la réalisation de membranes suspendues d'épaisseur nanomtérique. Parmi une large gamme de matériaux, nous avons sélectionné les matériaux carbonés, tels que les nanotubes de carbone, le graphène et ses dérivés ainsi que le DLC, étant donné leur inertie chimique et leur propriétés mécaniques intéressantes. Nous avons d'autre part sélectionné le silicium en tant que matériau phare de la microélectronique.

Troisième partie

Conception et réalisation technologique

Chapitre 1

Introduction

L'étude analytique du comportement électromécanique d'une membrane de taille micrométrique soumise à une force électrostatique a montré la nécessité d'utiliser des membranes d'épaisseur nanométrique dans le but de maximiser le signal émis par le cMUT lors d'une excitation capacitive.

A l'issue de cette étude, nous avons sélectionné une gamme de matériaux susceptibles d'être utilisés pour réaliser des membranes suspendues de tailles micrométriques et d'épaisseurs nanométriques.

Le but du travail décrit dans cette partie est de mettre en place un procédé technologique qui permet de réaliser des membranes suspendues à partir des matériaux que nous avons choisi d'utiliser ; à savoir

- des matériaux unidimensionnels alignés (nanotubes de carbone)
- des matériaux bidimensionnels (graphène) et des composés dérivés du graphène
- des matériaux tri-dimensionnels en couches minces (DLC et silicium en couche mince) et des composés dérivés du DLC.

Le choix de chaque matériau impose le développement d'un procédé technologique qui lui est adapté. Nous détaillerons ainsi les étapes de fabrication de ces matériaux et nous proposerons un procédé technologique propre à chaque matériau en partant du dépôt du matériau et ceci jusqu'à l'obtention d'une membrane suspendue fonctionnelle. En conclusion à cette partie, nous effectuerons un bilan comparatif entre les différents procédés technologiques que nous proposerons en termes de rendement et de facilité d'intégration.

Chapitre 2

Assemblage 1D : Nanotubes de carbone alignés

2.1 Réalisation des membranes

2.1.1 Les méthodes d'assemblage dans la littérature

L'objectif de cette partie est de réaliser des membranes minces quasi bidimensionnelles en utilisant des structures unidimensionnelles (nanotubes de carbone) densément alignées. L'alignement est un critère important pour avoir des membranes les plus fines possibles : Des nanotubes parfaitement alignés forment une mono-couche dont l'épaisseur correspond au diamètre d'un nanotube unique.

Dans la littérature, il existe plusieurs méthodes d'assemblage de structures unidimensionnelles. Ces méthodes peuvent être réparties en deux catégories : les méthodes d'assemblage d'une façon ordonnée (technique de Langmuir [113–115], diélectrophorèse [116–122], techniques assistées par un champ magnétique, techniques de microfluidique [122–128], etc.) et les méthodes d'assemblage avec une orientation aléatoire (assemblage couche par couche (*Layer by Layer*) [129], *spin-coating*, filtration [130], etc.)

Dans la suite, nous n'allons nous intéresser qu'aux méthodes les plus utilisées pour l'assemblage de nanostructures unidimensionnelles de façon ordonnée. Une étude approfondie des méthodes d'assemblage des nanostructures avec une orientation aléatoire a été menée en 2012 par Liu et al. [131].

A Technique de Langmuir-Blodgett

Cette technique a été longtemps utilisée pour fabriquer des mono-couches de molécules amphiphiles sur une surface d'eau. Aujourd'hui, cette technique est considérée comme une méthode de fabrication de masse, à bas coût et facilement intégrée pour l'assemblage de nano-objets afin de fabriquer des motifs bien définis avec une faible densité ou encore des objets avec une très grande densité [113–115]. Les nano-objets sont tout d'abord fonctionnalisés et dissous dans un solvant volatile non miscible dans l'eau. La solution est ensuite déposée sur une surface d'eau en utilisant une micro-seringue. Une fois que le solvant s'est évaporé, la couche moléculaire de surface de l'eau est comprimée doucement avec des barrières commandées, ce qui contraint les objets allongés flottants à la surface à s'orienter parallèlement aux barrières (cf figure 2.1a). Un film de Langmuir de nano-objets peut ainsi être obtenu [132]. En

jouant sur la densité de la solution mère, ainsi que sur le mode d'application des contraintes mécaniques, on peut obtenir des films de densités variables.

Après avoir aligné les nano-objets flottants pour former un film de Langmuir, ces nano-objets sont transférés sur un substrat. Le transfert sur un substrat peut être effectué de deux manières différentes :

- Langmuir-Blodgett : le substrat est trempé verticalement dans la solution puis retiré verticalement par rapport à la surface de l'eau.
- Langmuir-Schaefer : le substrat est rapproché puis retiré horizontalement à la surface de la solution.

La méthode de Langmuir a été utilisée pour assembler différents types de nano-objets unidimensionnels. A titre d'exemples, des nanofils de Ge ont été dissouts dans un solvant organique et ensuite assemblés en utilisant le procédé de Langmuir-Blodgett par Wang et al. [113]. Des films minces de nanofils de VO_2 [114], des nanofils de Ag [115] et des nanofils de Pbs [133] ont été préparés de la même manière, respectivement par Mai et al., Tao et al. et Patla et al. Des films de nanotubes de carbone ont été réalisés en utilisant la méthode de Langmuir-Blodgett par les équipes de Grüner G. [134] et de Petty M.C. [135, 136] ou la méthode de Langmuir-Schaefer par l'équipe de Haensch W. [137].

Malgré la polyvalence de la méthode de Langmuir, elle présente quelques limites quant à son utilisation dans notre étude. D'une part, avec cette méthode, les nano-objets ne peuvent pas être déposés sur une zone localisée du substrat, mais sont déposés sur la totalité du substrat ce qui nécessite une étape de redéfinition des électrodes de contact après dépôt. D'autre part, pour avoir des nano-objets parfaitement alignés avec la méthode de Langmuir, il est nécessaire de réaliser un film très dense. Une densité importante rend la réalisation de films constitués d'une mono-couche de nano-objets difficile.

B Technique de diélectrophorèse

La diélectrophorèse est le phénomène dans lequel des particules (solides, liquides ou gazeuses) dans un milieu diélectrique, se mettent en mouvement suite à leur polarisation dans un champ électrique non uniforme. Une particule solide polarisée constitue un dipôle induit par le champ et sur lequel s'exerce une force. Selon les configurations, du milieu et de fréquence, le dipôle suit les lignes du champ électrique.

Ce principe a été utilisé pour positionner des nano-objets unidimensionnels tels que des nanofils [116–122] ou des nanotubes [140–145].

Cette méthode a été mise en œuvre soit pour positionner un objet unidimensionnel unique [146] ou pour aligner différents objets unidimensionnels afin de former un film ou une couche de faible épaisseur [116, 117, 119, 120, 140, 141].

La dielectrophorèse peut être adaptée pour aligner des objets unidimensionnels de différentes natures et de différentes conductivités. Les nanofils, tout comme les nanotubes, qu'ils soient métalliques ou semi-conducteurs, peuvent être assemblés en utilisant la technique de diélectrophorèse [147–149].

Cette technique permet l'intégration des nano-objets unidimensionnels sur différents types de substrats qu'ils soient standards ou flexibles (ces derniers requièrent l'utilisation d'une faible température).

Grâce à sa mise en œuvre relativement facile, et à sa capacité de positionner des objets 1D avec une grande précision, la technique de diélectrophorèse est devenue

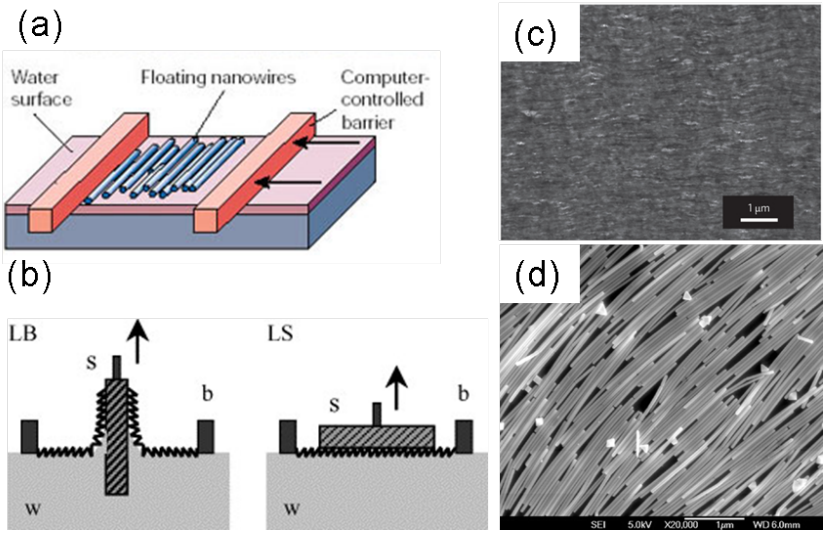


FIGURE 2.1 – (a) Schéma issu des travaux de Wange et al. représentant le principe de l'assemblage de nanofils par la technique de Langmuir [138]. (b) A gauche, principe de Langmuir-Blodgett. A droite, principe de Langmuir-Schaefer, schémas issus des travaux de Rubinger et al. [139]. (c) Image MEB, issue des travaux de Cao et al, de nanotubes de carbone assemblés avec la méthode de Langmuir-Schaefer [137]. (d) Image MEB, issue des travaux de Tao et al., de nanofils de Ag assemblés par la technique de Langmuir-Blodgett [115].

l'une des techniques les plus utilisées pour l'assemblage de structures unidimensionnelles [146, 147, 150, 151].

La diélectrophorèse dépend du milieu diélectrique, de la densité des nanofils, de la fréquence ainsi que de l'intensité du champ électrique appliqué entre les électrodes [121]. Cette technique exige que la distance qui sépare les deux électrodes soit du même ordre de grandeur que la longueur des objets 1D, afin que l'objet 1D puisse relier les deux électrodes après alignement. D'autre part, les objets 1D doivent être plus conducteurs que le milieu diélectrique afin qu'ils soient attirés vers les deux électrodes là où le champ électrique est le plus important. En respectant ces critères, la diélectrophorèse peut être utilisée pour assembler et orienter des nano-objets dans des structures de différentes complexités.

Par exemple, Kondaker et al. ont reporté l'assemblage d'un nanotube de carbone mono-paroi (SWNT) dans une station sous pointe, à conditions ambiantes, en utilisant la dielectrophorèse [141]. La figure 2.2 montre des images MEB de nanotubes de carbone assemblés par diélectrophorèse de solutions de concentrations en nanotubes variables (de 0.08, 0.34, 1.67 à 3.4 µg/mL). La variation de la concentration de la solution permet de modifier la densité des nanotubes déposés entre les électrodes (de 1 à 30 µm). Cependant, il a été démontré par Shekhar et al. qu'avec une forte concentration, les nanotubes sont moins alignés qu'avec une solution de faible concentration. Par exemple, à forte concentration, 90% des nanotubes sont alignés avec un angle ±10°par rapport à l'axe perpendiculaire aux électrodes. L'épaisseur des films obtenus est de 2 à 3 couches de nanotubes superposés [141].

Le groupe de Myoung [152] a rapporté que la mise en solution des nanofils de silicium dans l'isopropanol (IPA), et l'ajout d'une polarisation continue (10 V) permettent un meilleur rendement et plus de degrés de liberté quant au positionnement

des nanofils sur le substrat.

Notre laboratoire possède une certaine expérience dans la mise en œuvre de la diélectrophorèse des nanotubes de carbone pour la réalisation de membranes d'épaisseur nanométrique [78]. Le protocole mis en place et les résultats obtenus sont expliqués dans la suite de ce chapitre (section A page 50).

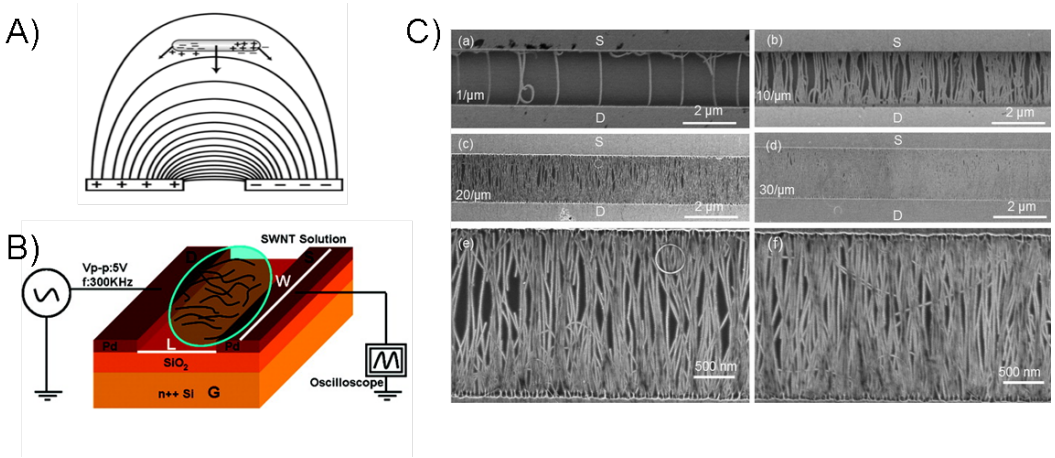


FIGURE 2.2 – A)Schéma représentant les lignes du champ électrique et les forces induites sur une particule cylindrique [153]. B) Représentation du circuit mise en place pour la diélectrophorèse [141]. C)Images MEB pour des assemblages de nanotubes de carbone par diélectrophorèse avec des densités variables en fonction de la concentration de la solution de nanotubes [141].

C Assemblage de nanostructures 1D assisté par un champ magnétique

Cette méthode consiste à appliquer une force magnétique sur les nanostructures unidimensionnelles afin de les orienter selon les lignes du champ magnétique. L'utilisation de la simple force magnétique pour l'orientation des nanostructures n'est pas facile à mettre en ouvre puisqu'elle nécessite la génération d'un champ magnétique d'une intensité importante, de l'ordre de 1 T. En plus, cette méthode ne permet d'obtenir que des films certes bien ordonnés mais d'une grande épaisseur.

Une technique plus intéressante consiste à utiliser la force magnétique pour assister d'autres techniques de production ou d'assemblage de nanostructures 1D. Par exemple, Chen et al. ont rapporté une méthode qui combine la croissance de nanotubes de carbone par arc électrique avec la génération d'un champ magnétique *in-situ* ce qui permet d'orienter les nanotubes pour constituer des films minces. Ces films peuvent ensuite être transférés sur tout type de substrat [154]. La figure 2.3, issue des travaux Wang et al. [154], montre le procédé de fabrication d'un film de nanotubes de carbone alignés et denses. L'épaisseur du film, sa surface, sa localisation et son orientation peuvent être contrôlées en ajustant l'intensité ainsi que l'orientation du champ magnétique.

Cette méthode ne convient que dans le cas particulier de structures de matériau ferromagnétique et/ou super-paramagnétique [154–156].

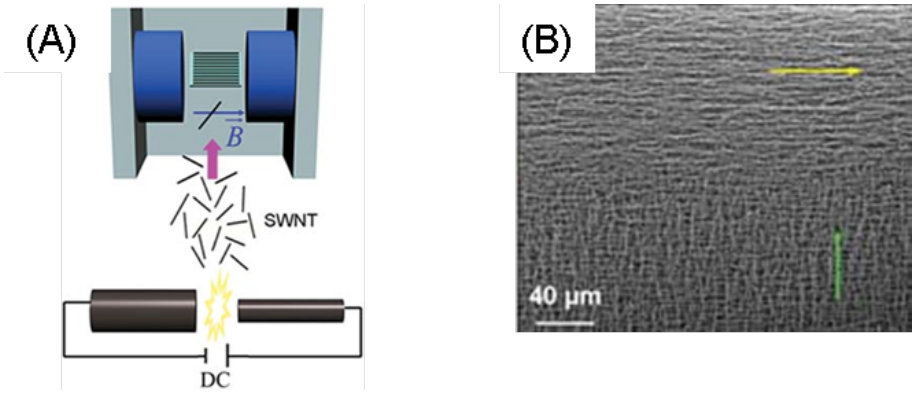


FIGURE 2.3 – Figure issue des travaux de Wang et al. [154]. (A) Schéma de fabrication de film de nanotubes de carbone alignés par arc électrique assisté par un champ magnétique. (B) Image MEB de deux couches de nanotubes alignés déposées avec deux orientations différentes.

D Assemblage par écoulement microfluidique

A cause de leur facteur de forme important, les nano-objets unidimensionnels (1D) peuvent être très influencés par les forces de cisaillement des écoulements lorsqu'ils sont suspendus dans un fluide [157]. Les écoulements microfluidiques peuvent ainsi être utilisés afin d'orienter ou d'aligner des objets 1D dans des substrats préalablement structurés [122–128]. La méthode consiste à générer un écoulement dont la direction est parallèle à celle du mouvement souhaité des nano-objets [123]. Les nano-objets sont mécaniquement alignés par les lignes du flux. Leur degré d'alignement peut être contrôlé en fonction du débit de l'écoulement. En effet, les débits importants entraînent des forces de cisaillement importantes et ainsi un meilleur alignement des structures. Le taux de couverture de la surface par les nano-objets est fonction de la durée de l'écoulement du fluide.

E Croissance CVD horizontale

Cette méthode consiste à faire croître des nanostructures unidimensionnelles (généralement des nanotubes de carbone) *in-situ* directement sur un substrat d'une façon horizontale et alignée. Les films de nanotubes de carbone formés directement par croissance CVD sont d'une grande qualité, les nanotubes sont longs et purs. Ils ne se présentent pas sous forme de faisceaux contrairement aux autres techniques de croissance CVD verticale ou celles qui nécessitent la mise en solution des nanotubes [158]. L'ajustement des paramètres de la croissance CVD (température, pression, durée, etc.) ainsi que le choix du catalyseur permettent de contrôler la taille des nanotubes, leur densité et leur orientation [158–160].

La croissance CVD combinée avec l'ajout d'une force extérieure tels qu'un champ électrique [161,162] ou un courant laminaire [159,163–165] permet de contrôler l'alignement des nanotubes directement au moment de la croissance. Ces méthodes permettent d'obtenir des nanotubes de très bonne qualité avec une longueur qui peut aller jusqu'à plusieurs centimètres [166]. Cependant, les films composés par ces nanotubes ont une très faible densité de l'ordre de quelques nanotubes par 100

µm [166, 167, 167–171] qui est largement en dessous de la densité des nanotubes agglomérés [172] ou ceux alignés verticalement. L'amélioration de la densité des films de nanotubes reste un challenge technologique à relever avant leur utilisation dans des configurations bidimensionnelles [158].

2.1.2 La méthode de diélectrophorèse pour l'alignement des nanotubes de carbone

Parmi les techniques d'assemblage de structures unidimensionnelles citées ci-dessus, la diélectrophorèse est une technique adéquate à notre objectif de réalisation de membranes de nanotubes de carbone alignés. Cette technique permet d'assembler les nanotubes d'une façon non seulement ordonnée mais aussi alignée dans une direction perpendiculaire à celle des électrodes. Les nanotubes forment ainsi une liaison entre les deux électrodes qui permet leur connexion électrique. En plus, la souplesse de la mise en œuvre de cette méthode ainsi que son caractère modulable donnent la possibilité d'avoir des membranes plus ou moins denses.

Notre laboratoire dispose d'une expérience significative dans l'utilisation de la technique de diélectrophorèse pour l'alignement de nanotubes de carbone [78]. C'est cette technique de diélectrophorèse que nous avons également utilisée dans le cadre de nos travaux de thèse.

Dans la suite de cette section, nous allons commencer par résumer les principaux pré-acquis du laboratoire dans la technique de diélectrophorèse. Ensuite, nous allons détailler les étapes de réalisation de nanotubes alignés par diélectrophorèse dans le cadre de notre étude.

A Pré-acquis du laboratoire

Le procédé de réalisation des membranes de nanotubes de carbone par diélectrophorèse, tel qu'il a été décrit et mis en œuvre par B. Lebental, est composé de trois étapes principales :

- **Purification des nanotubes** Les nanotubes utilisés sont mono-paroi, non purifiés (catégorie APSWNT) produits par arc électrique chez Carbon Solution Inc. [1]. Ils ont un diamètre moyen de 1.4 nm et une longueur comprise entre 0.5 et 3 µm. Ils sont sous forme de faisceaux de 1 à 5 µm de long et 2 à 10 nm de diamètre. Le matériau de départ, qui se présente comme une poudre noire, contient 40 à 60 % de matériaux carbonés et 30 wt.% de métaux (catalyseurs). Un procédé de purification a été mis en place pour solubiliser d'une part les métaux catalytiques par oxydation sous traitement acide au HNO_3 et d'autre part les particules carbonés par oxydation sous traitement basique NaOH.

- **Dispersion des nanotubes** Les nanotubes purifiés se présentent sous forme de poudre déposée sur un filtre. Pour disperser les nanotubes, le filtre est mis en solution dans un solvant organique de type NMP (N-Méthyl-2-Pyrrolidone de formule C_5H_9NO) puis soniqué pendant 2 à 3 heures. Le filtre lui-même est retiré de la solution au bout de 20 min. Des solutions très denses en nanotubes

1. http ://www.carbonsolution.com/

sont obtenues.

- **Dépôt des nanotubes** Les dépôts ont été réalisés sur des circuits de test qui présentent des paires d'électrodes de Cr/Au espacés par 1 à 5 µm de distance. Le dépôt se déroule en plusieurs étapes :
  1. Sonication des nanotubes
  2. Nettoyage du support de test avant dépôt pour retirer les impuretés organiques et les résidus de clivage.
  3. Mise en place du circuit électrique par positionnement de micro-pointes sur les électrodes.
  4. Réalisation des dépôts : dépôt d'une goutte ($\simeq$ 10 µL) ; application du champ électrique $V = V_{DC} + V_{AC}\cos(2\pi ft)$ pendant un temps T ; Les plages de paramètres de diélectrophorèse qui ont été étudiées sont les suivantes : $0\ V \leqslant V_{DC} \leqslant 5\ V$, $2\ V_{pp} \leqslant V_{AC} \leqslant 10\ V_{pp}$, $0.1\ MHz \leqslant f \leqslant 10\ MHz$ et $20\ s \leqslant T \leqslant 20\ min$
  5. Nettoyage du support de test après dépôt pour retirer les résidus de solvant.

La caractérisation morphologique des dépôts réalisés par cette méthodes a permis d'estimer leurs épaisseurs et leurs degrés d'alignement. Des épaisseur moyennes inférieures à 15 nm on été mesurées. La possibilité de réaliser, au moins localement, des dépôts de nanotubes mono-couche par diélectrophorèse a été démontré. Les nanotubes déposés présentent un bon alignement global. L'écart-type moyen de la distribution angulaire par motif a été estimé à 38° avec une densité moyenne de 29%.

Au vu de ces résultats encourageants, nous avons choisi d'utiliser le protocole de dépôt précédemment développé, tout en lui apportant quelques optimisations.

B Réalisation des membranes de nanotubes dans notre étude

Dans notre étude, nous utilisons des nanotubes de carbone mono-paroi purifiés par le fournisseur (catégorie P2-SWNT) chez Carbon Solution Inc. Ceci nous permet d'éviter l'étape de purification développée dans les travaux précédents. Les nanotubes que nous utilisons ont un diamètre moyen de 1.4 nm et une longueur comprise entre 0.5 et 3 µm. La méthode de purification de ces nanotubes utilisée par le fournisseur n'est pas très explicite : "les carbones amorphes sont éliminés par oxydation. Ensuite, le mélange est traité afin de supprimer le catalyseur".

Les nanotubes de carbone, sous forme de poudre, sont mis dans une solution de NMP. L'utilisation de nanotubes purifiés nous a permis d'avoir une bonne maîtrise de la concentration de la solution de nanotubes. Des solutions de concentrations comprises entre 0.5 et 10 g/L ont été utilisées.

Afin de disperser les nanotubes dans la solution de NMP, nous procédons à une étape de sonication dans un bain à ultrasons avant chaque dépôt de nanotubes.

Après les étapes de mise en solution et de dispersion, nous procédons au dépôt des nanotubes sur les circuits de test par diélectrophorèse.

Nous appliquons un champ électrique alternatif $V = V_{AC}\cos(2\pi ft)$ entre les deux électrodes conductrices séparées par une distance l en utilisant des pointes montées

sur des micro-manipulateurs. Le champ électrique est créé par un générateur basse fréquence. Une goutte de la solution de nanotubes est ensuite déposée sur le circuit.

Les plages de paramètres de diélectrophorèse que nous avons étudiées sont les suivantes :

- La concentration de la solution de nanotubes : 0.5 g/l $\leqslant$ C_0 $\leqslant$ 10 g/l
- L'amplitude du champ électrique : 5 V_{pp} $\leqslant$ V_{AC} $\leqslant$ 10 V_{pp}
- La fréquence du champ électrique : 1 MHz $\leqslant$ f $\leqslant$ 10 MHz
- La durée du dépôt : 1 min $\leqslant$ T $\leqslant$ 5 min

A la suite de cette étape, les membranes sont évaluées qualitativement en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB). Les critères d'évaluation sont principalement le degré d'alignement des nanotubes, la densité des nanotubes ainsi que la présence d'impuretés.

Suite à différentes calibrations, nous avons identifié, en utilisant les images MEB, les paramètres de diélectrophorèse adaptés à nos circuits de test, qui permettent d'avoir des nanotubes alignés et denses. Ces paramètres de diélectrophorèse sont : V_{AC} = 5 V_{pp}, f = 1 MHz et T = 2 min. La figure 2.4 illustre un résultat de dépôt de nanotubes par diélectrophorèse entre deux électrodes de Cr/Au séparées par une distance l = 1.8 µm, en utilisant les paramètres identifiés.

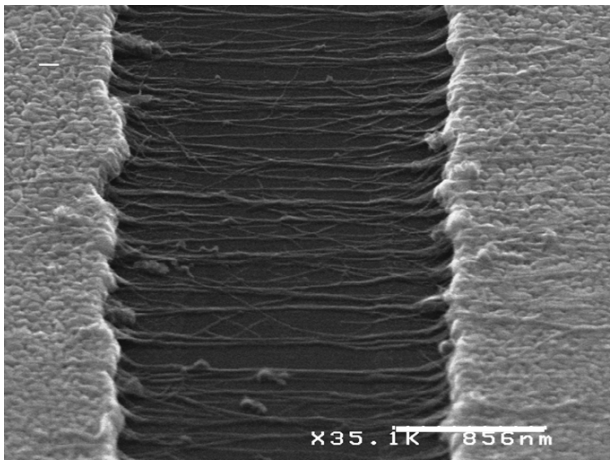


FIGURE 2.4 – Image MEB d'un dépôt de nanotubes de carbone par la technique de diélectrophorèse entre deux électrodes séparées par l = 1.8 µm. Les paramètres utilisés sont : V_{AC} = 5 V_{pp}, f = 1 MHz et T = 2 min. Barre d'échelle : 856 nm

2.1.3 Conclusion

Après une étude bibliographique des méthodes d'assemblage des matériaux unidimensionnels, et en s'appuyant sur l'expérience de notre laboratoire dans ce domaine, nous avons sélectionné la diélectrophorèse en tant que méthode d'alignement de nanostructures, modulable et facile à mettre en œuvre. Suite à différentes calibrations en termes de concentration de la solution de nanotubes et paramètres du champs électrique, nous avons identifié les paramètres de diélectrophorèse qui permettent d'obtenir des membranes de nanotubes alignés, denses et homogènes.

Les membranes de nanotubes sont posées sur une couche de dioxyde de silicium. L'utilisation de ces membranes en tant qu'élément actif dans un micro-transducteur nécessite la gravure de la couche sacrificielle pour la suspension de la membrane.

2.2 Suspension des membranes

A ce stade de l'étude, nous avons obtenu des membranes de nanotubes de carbone alignés réalisées par diélectrophorèse. Ces nanotubes reposent sur une couche de dioxyde de silicium (cf figure 2.5a). Pour avoir des membranes suspendues telle que celle représentée figure 2.5b, la couche sacrificielle (ici SiO_2) sur laquelle repose la membrane doit être gravée. La suspension des membranes est l'étape la plus délicate du procédé de réalisation. Le phénomène de *stiction* est le principal facteur qui entraîne un collage irréversible de la membrane au fond de la cavité suite à la gravure de l'oxyde (figure 2.5c). Ce problème est bien connu dans le domaine des MEMS et des NEMS [173–175].

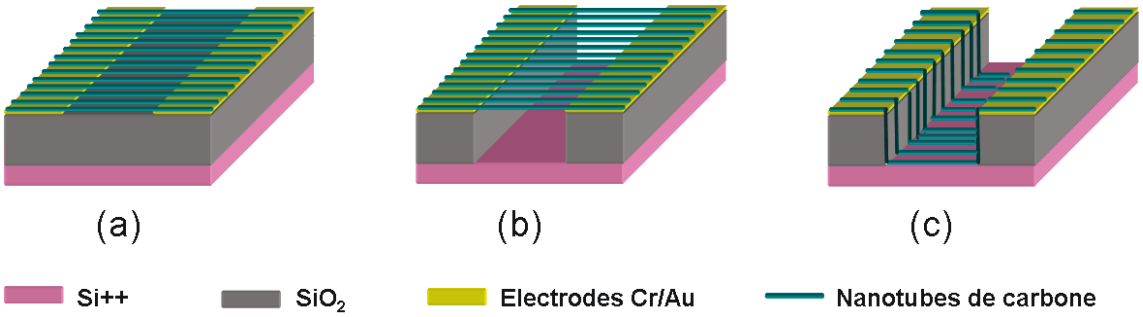


FIGURE 2.5 – Schémas d'une membrane de nanotubes de carbone alignés (a) avant gravure du SiO_2. (b) suspendue après gravure du SiO_2. (c) effondrée au fond de la cavité après gravure du SiO_2.

Dans un premier temps, nous allons identifier les principales méthodes utilisées dans la littérature pour suspendre les structures MEMS et NEMS. Ensuite, nous allons mettre en œuvre des méthodes adaptées à notre problématique spécifique de membranes de nanotubes de carbone afin de réaliser des structures suspendues.

2.2.1 Méthodes de suspension : état de l'art

A Le phénomène de *stiction*

Le phénomène de *stiction* est une force adhésive qui apparait lors du contact entre deux objets. Cette force agit sur les objets en les gardant collés l'un à l'autre même après la disparition du facteur qui a engendré leur contact. Ceci résulte de la dominance des forces de surface telles que les forces capillaires, les attractions électrostatiques, les liaisons hydrogène ou les forces de van der Waals.

Ce phénomène de *stiction* apparait le plus souvent lorsque un élément suspendu (une membrane dans notre cas) subit un rinçage suivi d'un séchage. Ce phénomène est d'autant plus important que la distance qui sépare l'objet suspendu du substrat est faible (quelques dizaines de nanomètres). Des forces de capillarités importantes à cette échelle sont créées au moment du séchage de la structure suspendue et provoquent son effondrement.

Il existe d'autres raisons qui entrainent le collage des structures telles que les attractions électrostatiques qui apparaissent lorsque deux corps de charges opposées se trouvent séparés par une faible distance.

Les forces capillaires ainsi que les forces de van der Waals et les attractions électrostatiques sont très dominantes dans les systèmes microélectromécaniques (MEMS) à cause du rapport surface/volume important dans ces systèmes [176].

Une étude comparative entre ces différentes forces attractives qui agissent sur une surface de 1 µm^2 en fonction de la distance qui la sépare du substrat a été menée par Passi et al. [173]. Les résultats issus de ces travaux sont illustrés figure 2.6 et montrent que les forces de capillarité sont dominantes dans le domaine de notre étude de membranes suspendues.

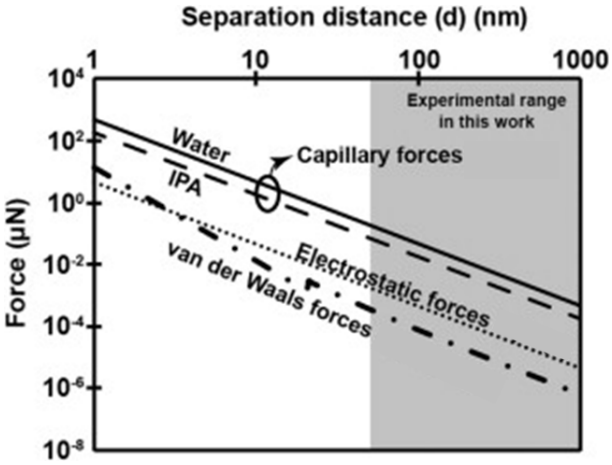


FIGURE 2.6 – Comparaison entre les différentes forces attractives qui agissent sur une nano-structure en silicium de 1 µm^2 séparée par une distance d d'une deuxième surface de silicium qui lui est parfaitement parallèle. Résultats issus des travaux de Passi et al. [173].

L'oxyde sacrificiel sur lequel repose la membrane doit être gravé sélectivement par rapport au substrat de silicium et aux autres matériaux constituant le dispositif. L'acide fluorhydrique (HF) en solution aqueuse est largement utilisé à cet effet.

Après gravure chimique en phase liquide, l'échantillon doit être rincé (généralement à l'eau déionisée) et ensuite séché. Le séchage est une étape très délicate et nécessite une bonne maitrise des conditions ambiantes. En effet, les méthodes conventionnelles tels que le séchage par flux d'azote ou par évaporation du solvant à conditions atmosphériques, amplifient le phénomène de *stiction*. Lors de son évaporation, le solvant passe par une étape limite qui sépare son état liquide de son état gazeux. Ce passage donne naissance à une interface (ou ménisque) liquide-gaz qui apparait au niveau de la surface d'évaporation en générant des forces capillaires [177] qui s'exercent sur la membrane et entrainent un collage irréversible.

Le remplacement progressif de l'eau par un alcool en passant par différents solvants de différentes tensions de surface est un moyen qui permet de diminuer l'intensité de ces forces capillaires grâce à la tension de surface des alcools relativement faible par rapport à celle de l'eau [178].

Dans la littérature, différentes méthodes ont été utilisées pour rigidifier la structure et empêcher son effondrement suite à la gravure de la couche sacrificielle. Ces méthodes consistent principalement soit à maîtriser les conditions de séchage de la structure après une gravure en phase liquide, soit à supprimer les origines des forces de capillarité avec une gravure en phase vapeur ou à rigidifier la structure mécaniquement par des ancrages.

B Gravure en phase liquide et séchage

Afin d'éviter l'interface liquide-gaz au moment du séchage du dispositif, deux solutions sont envisageables. On effectue soit un séchage par sublimation ou un séchage dans les conditions supercritiques du solvant (séchage supercritique).

i) Séchage par sublimation Le principe du séchage par sublimation repose sur le contournement du point triple du solvant. Ce dernier serait tout d'abord solidifié par abaissement de la température puis sublimé par abaissement de la pression (voir figure 2.7).

La solidification peut être délicate à réaliser à cause des températures très faibles de solidification des solvants utilisés, généralement organiques. A titre d'exemple, la température de solidification de l'isopropanol est de -88,5 °C [179]. Parallèlement, la phase de sublimation reste longue à réaliser à cause des pressions de vapeur très faibles à basses températures [180]. Pour ces principales difficultés, la méthode de séchage par sublimation ne s'est pas beaucoup répandue dans le domaine des MEMS, contrairement à la méthode de séchage supercritique qui a été largement utilisée lors de l'étape de suspension des structures MEMS et NEMS [178, 181–185].

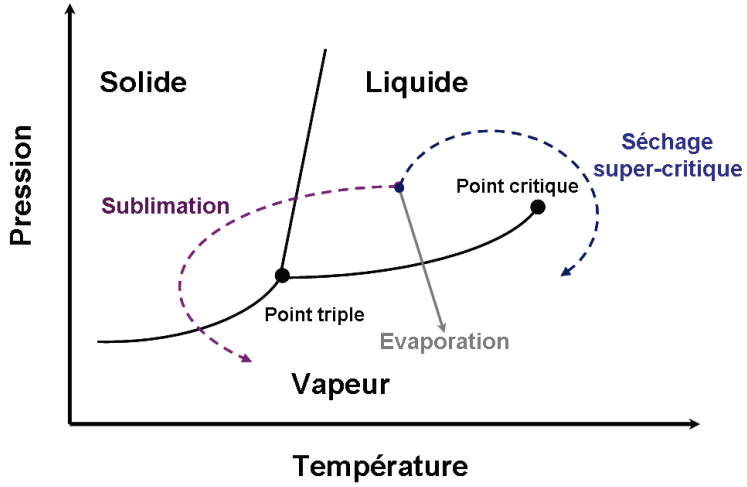


FIGURE 2.7 – Diagramme de phase d'un corps pur représentant trois manières différentes pour passer d'un état liquide à un état vapeur : l'évaporation, la sublimation et le séchage supercritique.

ii) Séchage supercritique Le principe de la méthode de séchage supercritique consiste à éviter la formation d'une interface, en opérant aux conditions supercritiques du solvant. En effet, dans le diagramme de phase pression-température, il existe un domaine pour lequel la phase gaz et la phase liquide ne forment plus qu'une seule phase. Il s'agit du domaine supercritique atteint quand la pression et la température du solvant dépassent P_C et T_C du point critique (voir figure 2.7). Dans ces conditions, la différence de densité entre les deux phases disparaît annulant ainsi la tension superficielle proportionnelle à la variation de densité de surface [186].

L'état supercritique a été découvert en 1822 par le baron Charles Cagniard de La Tour. Pendant les années 30, afin d'annuler les pressions capillaires lors du séchage des gels de silice, la méthode du séchage supercritique a été utilisée par le groupe

de Kistler [187]. Initialement, cette technique était mise en œuvre avec différents solvants organiques (isopropanol, acétone, éthanol, etc.) puis l'usage du dioxyde de carbone s'est imposé à la fin des années 70. Par rapport aux solvants organiques, le dioxyde de carbone se distingue par sa température et sa pression supercritiques modérées ($T_c = 31.1$ ° C et $P_c = 73.8$ bar). Plusieurs autres solvants présentent des conditions supercritiques modérés tels que le Protoxyde d'azote (N_2O) ou le Fréon 23 (CHF_3). Les températures et pressions critiques de ces solvants sont décrites dans le tableau 2.1. Parmi ces solvants, c'est le CO_2 qui est généralement choisi pour sa non toxicité, son faible coût et sa miscibilité avec un grand nombre de solvants organiques usuels (acétone, benzène, butane, dioxane, éthane, éthanol, isopropanol, etc.) [188].

TABLE 2.1 – Les températures et pressions critiques de différents solvants, issus des travaux de Reid et al. [179].

Solvant	T_c(°C)	P_c(bar)
CO_2	31,1	73,8
N_2O	36,5	72,4
CHF_3	25,9	48,2
IPa	264	52

La méthode de séchage supercritique a été récemment utilisée pour suspendre des nanotubes de carbone [189–192] et des rubans de graphène [183–185, 193].

C Gravure en phase vapeur

Cette technique consiste à utiliser l'acide fluorhydrique dans sa phase vapeur pour graver l'oxyde de silicium [194, 195]. L'avantage de cette méthode est l'absence du HF en phase liquide ce qui permet de réduire les phénomènes d'adhésion susceptibles d'engendrer l'effondrement de la membrane.

Cette technique requiert un bon contrôle des conditions ambiantes telles que la température, la pression et l'humidité pour éviter tout phénomène de condensation [175, 196].

Cette méthode de gravure en phase vapeur est largement utilisée pour la libération des structures micrométriques [197–205] et nanométriques [206].

D Ancrage

La structure à suspendre est rigidifiée en la maintenant des deux côtés par une couche métallique. Cette couche métallique sert d'ancrage pour éviter le glissement à la surface sous l'attraction des forces de capillarité et ainsi éviter son effondrement au moment du séchage du dispositif après gravure de la couche sacrificielle. Cette méthode a été utilisée pour la réalisation de différentes structures en silicium [207] ou en carbone [79, 208–210], etc. En général, la couche d'ancrage est dessinée par lithographie électronique suivie d'un dépôt de métal d'épaisseur variant de 30 nm à 70 nm. Le métal est choisi en accord avec les différentes couches du dispositif et les étapes technologiques d'une part et selon les affinités avec le carbone d'autre part. Les métaux les plus utilisés pour des structures carbonées sont le titane [208, 210],

le chrome [208, 209] ou le platine [79]. Une fois le matériau ancré, la couche d'oxyde sacrificiel est gravée en utilisant une solution de HF liquide.

2.2.2 Suspension des membranes de nanotubes

A Problématiques spécifiques

La littérature sur le sujet de la suspension des matériaux unidimensionnels ou des membranes évoque un phénomène de *stiction*, très présent entre le dispositif à suspendre et le substrat, à l'échelle nanométrique. Dans le cas particulier des membranes formées par des nanotubes de carbone, ce phénomène n'est pas l'unique difficulté à surmonter lors de l'étape de suspension. En effet, à ce niveau d'étude, plusieurs interrogations surgissent quant aux autres facteurs qui pourraient entrer en jeu lors de la suspension, tels que la densité de la membrane, la longueur des nanotubes, l'influence de la surface d'accroche sur le maintien des nanotubes, la résistance des électrodes aux gravures latérales, la nécessité ou non de mettre des ancrages pour empêcher le glissement des nanotubes, etc.

Afin de répondre à ces interrogations et d'identifier la meilleure façon de procéder pour obtenir des membranes suspendues de nanotubes, nous avons choisi d'effectuer des tests en utilisant plusieurs configurations des méthodes de la littérature citées précédemment.

1. Des essais de gravure de l'oxyde à l'acide fluorhydrique en phase liquide et le séchage du dispositif par évaporation à conditions atmosphériques ont tous abouti à l'effondrement des membranes, sans surprise, à cause du phénomène de *stiction* très dominant à cette échelle comme expliqué en A page 53.
2. Nous avons effectué d'une part des essais de gravure au HF en phase liquide suivi d'un séchage supercritique.
3. D'autre part, nous avons gravé l'oxyde sacrificiel en utilisant le HF en phase vapeur.
4. Parallèlement à ces expériences, nous avons ancré la membrane par une couche métallisée avant de graver l'oxyde par du HF en phase liquide.

Dans la suite, nous allons définir les conditions opératoires et développer les résultats obtenus pour chaque type d'expérience.

B Expériences et résultats

i) Ancrage et gravure en phase liquide L'ancrage de la membrane est composé d'une étape de lithographie suivie d'une étape d'évaporation du métal et d'une étape de lift off.

La précision du positionnement des ancrages par rapport au gap doit être de l'ordre de 100 nm, et doit être obtenue puce par puce. La lithographie électronique [211] remplit ces conditions et est disponible dans nos laboratoires par le biais de la Plate-forme Technologique Amont (PTA), sur un MEB Jeol JSM 7401F 30kV équipé d'un système Elphy/Raith de lithographie électronique.

A partir d'une puce sur laquelle sont déposées les membranes, nous déposons 470 nm de PMMA 4 % (dans l'éthyle lactate de chez Allresist [2] : AR-P 679.04) qui est

2. http ://www.allresist.de

une résine positive, par spin-coating avec une vitesse de rotation de 4000 tr/min et une accélération de 2000 tr/min pendant 60 s. La résine subit ensuite un recuit à 180 °C pendant 5 min. Elle est ensuite insolée avec une dose de 210 µA/cm^2 à 260 µA/cm^2 que nous avons ajustée à nos échantillons. Les motifs sont ensuite révélés par immersion de la puce dans une solution de MIBK :IPA [1 :3] (MIBK : Methyl Isobutyl Ketone) pendant 30 s puis dans une solution de IPA pur pendant 30 s.

Nous déposons ensuite 50 nm de métal d'ancrage avec une vitesse de dépôt de 0.1 nm/s au moyen d'un évaporateur Plassys MEB 550S disponible à la PTA. Le métal utilisé est le Pt qui est compatible avec la gravure HF utilisée pour libérer la membrane.

On procède au lift-off du métal par immersion dans l'acétone pendant quelques heures. A la suite du lift-off, on observe que des résidus de métal peuvent rester sur la membrane. En général, une sonication brève de la puce dans l'acétone permet d'enlever ces résidus.

Un exemple d'une membrane de nanotubes ancrée en utilisant cette méthode est représenté dans la figure 2.8

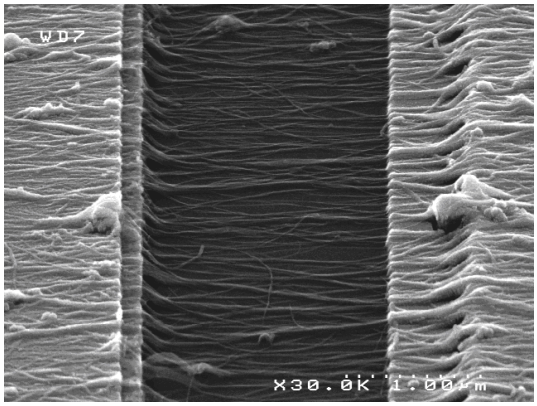


FIGURE 2.8 – Membrane de nanotubes de carbone avec des ancrages de part et d'autre du gap ; les ancrages sont en Pt de 50 nm d'épaisseur. Ils sont espacés de 2 µm.

Nous disposons de 200 nm de SiO_2 déposé par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) à basse température (LTO : Low Temperature Oxide). L'acide fluorhydrique concentré (généralement 49 % d'eau) réagit beaucoup trop vite avec le dioxyde de silicium pour avoir un bon contrôle sur la réaction. L'utilisation du BOE (Buffered Oxide Etch) permet de rendre l'acide fluorhydrique un peu moins réactif, et donc d'avoir un meilleur contrôle sur la réaction [194].

Théoriquement, la vitesse de gravure de l'oxyde à 30 °C par une solution de BOE est de 1200 Å/min [194].

Nous avons effectué plusieurs tests de calibration avec des temps de gravure différents en utilisant une solution de BOE en phase liquide à une concentration de 20 %. Le temps de gravure retenu pour nos échantillons à température et pression ambiantes est de 1 min 30 s.

Après l'ancrage des membranes, nous avons procédé à une gravure dans les conditions ainsi définies. Les dispositifs ont ensuite été rincés à l'eau déionisée et séchés par évaporation à l'air libre.

La diélectrophorèse des nanotubes a été effectuée à partir de solutions ayant des historiques différents en ce qui concerne les temps de sonication et l'âge de la solution.

Résultats expérimentaux L'observation au MEB des dispositifs après la gravure de la couche sacrificielle nous a permis de voir deux cas de figures ; des membranes suspendues et d'autres collées au fond de la cavité. Les membranes situées au dessus d'un gap de largeur supérieure à 1.8 µm sont toutes effondrées tandis que celles déposées sur des gaps de largeur inférieure présentent un taux de réussite d'environ 20 %. La figure 2.9 montre une image MEB d'une membrane de nanotubes avec des ancrages de différentes largeurs.

Nous remarquons que pour des nanotubes ayant subit exactement les mêmes trai-

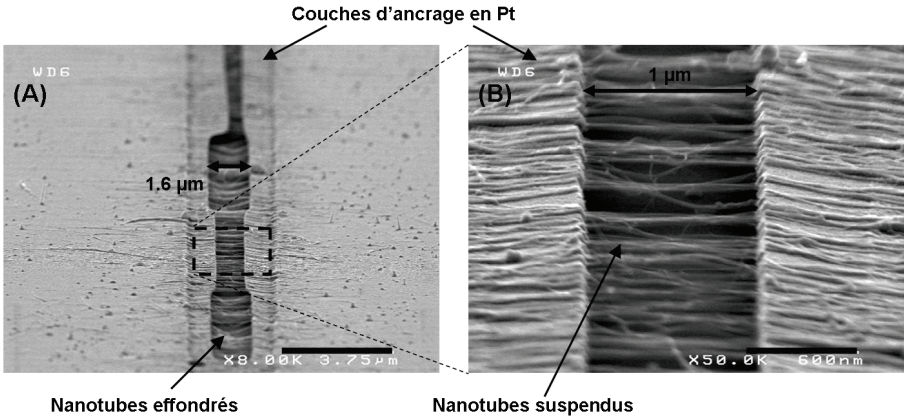


FIGURE 2.9 – Images MEB d'une membrane de nanotubes ancrée avec une couche de 50 nm de Pt. (A) La distance entre les ancrages varie de 500 nm à 1.6 µm. Avec une largeur de gap de 1.6 µm, les nanotubes commencent à s'effondrer. Barre d'échelle : 3.75 µm. (B) Grossissemnt correspondant à une zone dont les ancrages sont espacés de 1 µm. Les nanotubes sont suspendus. Barre d'échelle : 600 nm.

tements, une largeur de gap de 1 µm permet leur suspension alors qu'à une largeur de gap de 1.6 µm, les nanotubes commencent à s'effondrer.

La largeur du gap est donc un facteur important pour la suspension des membranes.

Il est connu que la sonication des nanotubes pendant une longue période à une fréquence élevée endommage les nanotubes en modifiant leurs propriétés mécaniques et en les cassant [212]. Les nanotubes que nous utilisons ici ont subi différentes sonication. Il est probable qu'ils ne soient plus assez longs pour traverser la distance entre les électrodes. Dans ce cas, les ancrages ne peuvent pas aider à la suspension de la membrane.

L'utilisation d'une solution fraîche de nanotubes, n'ayant pas subi une longue sonication, est un critère important pour la suspension des membranes de nanotubes.

ii) Gravure au HF vapeur sans ancrage Dans le cadre de cette méthode, l'oxyde sacrificiel est gravé en utilisant l'acide fluorhydrique en phase vapeur. Dans une première période de la thèse, faute d'équipement dédié à la gravure HF, nous avons commencé par utiliser les vapeurs issues simplement d'un bécher rempli d'une solution de HF concentrée à 49% pour graver le SiO_2. Les tests se sont effectués à température et pression ambiantes. L'utilisation du HF en phase vapeur permet de réduire les effets capillaires. Cependant, une exposition prolongée de la puce aux vapeurs entraîne la condensation du HF et la formation de gouttelettes à la surface de la puce. Afin d'éviter ce problème, nous avons utilisé la méthode de la gravure

au HF vapeur pulsée. Cette méthode consiste à exposer la puce par tranche de 10 à 15 s [195]. Avec cette technique, nous n'avons observé aucune condensation de HF. Avec un temps d'exposition total de 2 min, cette méthode nous a permis d'obtenir des membranes parfaitement suspendues. Cependant, malgré sa mise en œuvre simple, la méthode n'est pas très reproductible à cause de sa grande sensibilité aux conditions ambiantes difficiles à contrôler dans cette configuration.

Par la suite, nous avons eu accès à un équipement de gravure HF vapeur "Primaxx Monarch 3". Après différentes calibrations du temps de gravure, nous avons réussi à mettre en place un procédé de suspension des membranes assez reproductible.

Résultats expérimentaux Les résultats de la méthode de gravure au HF vapeur sont assez satisfaisants avec un taux de membranes suspendues supérieur à 50%. La figure 2.10(A) est une image MEB d'une membrane de nanotubes de carbone suspendue au dessus d'un gap de 1.4 µm de large, au bout de 2 min d'exposition aux vapeurs de HF.

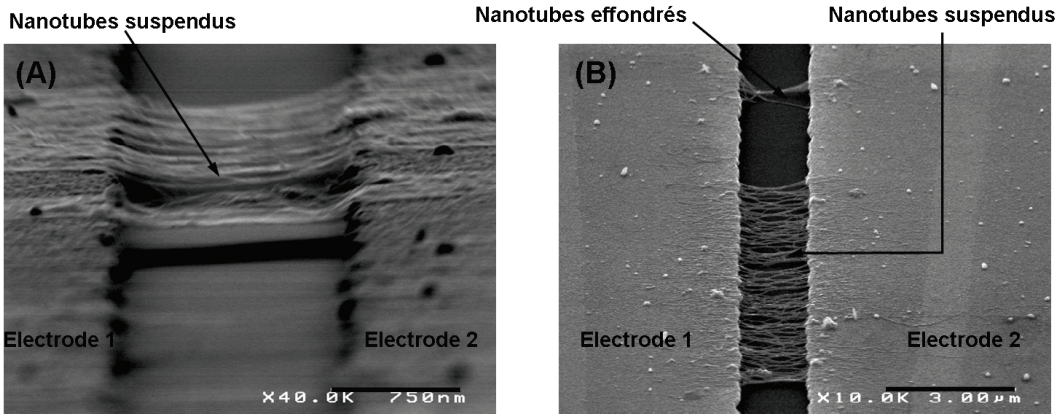


FIGURE 2.10 – Images MEB de (A) membrane de nanotubes de carbone suspendue au dessus d'un gap de largeur 1.4 µm suite à une gravure au HF vapeur et (B) membrane dense de nanotubes suspendus et plus loin sur le même motif, une zone avec un faisceau de nanotubes collé au fond de la cavité. Barres d'échelle : 750 nm et 3 µm.

Nous avons effectué des essais de gravure au HF vapeur sur des membranes de nanotubes de densités variables. Un exemple des résultats obtenus est illustré dans la figure 2.10(B). Cette figure montre un dispositif qui a subi 2 min de gravure au HF vapeur. On distingue deux zones différentes, une zone avec une grande densité de nanotubes et une deuxième zone avec quelques nanotubes regroupés en faisceau. Les nanotubes appartenant au réseau dense semble être tous suspendus. Cependant, les faisceaux de nanotubes isolés sont collés au fond de la cavité. Cette figure confirme la présence de forces latérales entre les nanotubes qui les maintiennent ensemble et qui engendrent une sorte d'effet de "groupe".

Les résultats de suspension des membranes de nanotubes avec une gravure en phase vapeur montrent que les ancrages ne sont pas nécessaires pour avoir des nanotubes suspendues.

iii) Gravure au BOE sans ancrage suivie d'un séchage supercritique Dans le cadre de cette méthode, nous avons commencé par une gravure au BOE. Nous avons plongé l'échantillon dans une solution de BOE, dilué à 20 % dans l'eau,

pendant 1 min et 30 s. Au bout de cette durée, la puce est transférée directement dans une solution d'isopropanol pur, connu pour sa tension superficielle plus faible que celle de l'eau, tout en évitant le séchage de la puce à l'air libre. Finalement, nous avons fait le séchage supercritique dans un sécheur CO_2 supercritique "TOUSIMIS Automegasamdri 815B".

Résultats expérimentaux La figure 2.11 montre l'image MEB d'une membrane de nanotubes ayant subit une gravure au BOE liquide suivie d'un séchage supercritique. Les nanotubes de carbone ne semblent pas être collés au fond de la cavité ni aux bords verticaux des électrodes de part et d'autre du gap. Cependant, ils ne paraissent pas parfaitement suspendus au dessus du gap. Ceci peut être dû à plusieurs phénomènes tels que le glissement des nanotubes vers la cavité lié à une surface d'accroche des nanotubes sur les électrodes pas assez grande ou des nanotubes pas assez longs ou encore une exposition pas suffisante au BOE.

Les expériences de séchage supercritique n'ont pas pu être effectuées sur un nombre suffisant d'échantillons pour pouvoir en déduire des conclusions quant à l'efficacité de cette méthode.

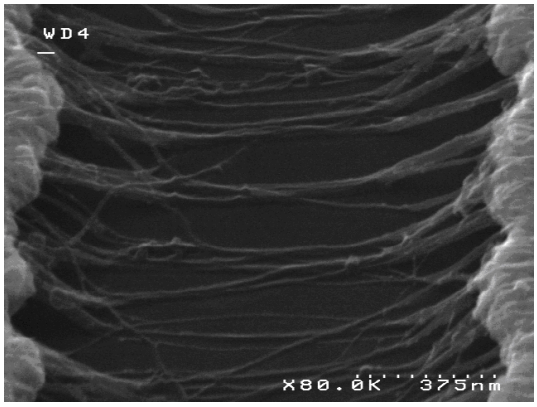


FIGURE 2.11 – Image MEB d'une membrane de nanotubes de largeur de gap de 1 µm suite à une gravure au BOE suivie d'un séchage super critique.

C Interprétations et conclusions

L'expérimentation des différentes techniques de gravure et de séchage citées ci-dessus ont montré que différents paramètres ont une influence sur qualité de suspension des membranes :

- *Largeur du gap* Plus le gap entre les électrodes est large, plus les nanotubes ont tendance à s'effondrer. En effet, une large surface de vis-à-vis entre les nanotubes et le fond de la cavité induit des forces de capillarité et des forces de surface beaucoup plus importantes que les forces d'adhésion entre les nanotubes, les électrodes et les ancrages.
- *Longueur des nanotubes* La longueur des nanotubes est dégradée à cause des différentes sonications. Des nanotubes courts qui ne traversent pas la totalité de la largeur du gap forment des faisceaux de nanotubes. Le faisceau peut paraître bien accroché de part et d'autre des électrodes, mais à l'intérieur du gap, les nanotubes peuvent alors glisser latéralement les uns sur les autres et

"ralonger" le bundle progressivement pendant la gravure pour rester en contact (Van der Waals) et toujours toucher le fond de la cavité.

- *Densité des membranes* La densité des membranes parait être un facteur important quant au maintien des nanotubes au dessus du gap. En effet, un nombre important de nanotubes impliquerait des forces latérales nanotube-nanotube importantes. Quelques nanotubes suspendus entraîneraient la suspension des autres nanotubes à leur contact. Ces forces viennent s'opposer aux forces de capillarité qui attirent les nanotubes vers le fond de la cavité.

A ce stade de notre étude, l'ancrage des nanotubes semble être une étape intéressante pour augmenter les forces d'adhésion entre les nanotubes et les électrodes mais elle n'est ni suffisante ni nécessaire pour assurer la suspension des membranes. En effet, l'ancrage suivi d'une gravure liquide et un séchage super critique ou un séchage à l'air libre, a fourni des résultats mitigés quant à la suspension des membranes. D'autre part, cette étape d'ancrage est assez longue à mettre en œuvre puisque compte tenu des dimensions en jeu, une lithographie électronique est requise ce qui nécessite une étape d'alignement et le dessin des motifs un par un.

D'autre part, l'utilisation du séchage supercritique est une méthode assez prometteuse pour éviter les tensions superficielles agissant sur la membrane au moment du séchage. Des optimisations quant au transfert des dispositifs dans différentes solutions peuvent être intéressantes afin de réduire les forces capillaires avant l'étape de séchage.

Finalement, la gravure de l'oxyde sacrificiel par une gravure au HF en phase vapeur est une méthode dont les résultats sont assez encourageants. La gravure en phase vapeur permet d'éliminer les forces de capillarité responsable en une grande partie de l'effondrement des structures au moment du séchage. Cette méthode nous a permis d'obtenir le taux de membranes suspendues le plus important. La facilité de sa mise en œuvre ainsi que sa reproductibilité sont des atouts majeurs quant à son utilisation pour suspendre les membranes de nanotubes.

2.3 Caractérisation morphologique des membranes

2.3.1 Avant suspension

Les caractérisations morphologiques des membranes avant suspension consistent à mesurer leurs dimensions longueur, largeur et épaisseur).

La largeur ainsi que la longueur des membranes de nanotubes sont définies par les dimensions des gaps dans lequel la diéléctrophorèse des nanotubes est effectuée. L'utilisation de la microscopie électronique à balayage confirme ce résultat.

Pour mesurer l'épaisseur des membranes, nous utilisons la microscopie à force atomique (AFM). Un AFM D3100A est utilisé en mode tapping. En ce mode le *cantilever* vibre près de sa fréquence de résonance. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon.

Le traitement des données issues de l'AFM nécessite d'avoir une référence des hauteurs (un niveau zéro) sur la zone scannée. C'est pour cette raison que nous devons mesurer l'épaisseur de la membrane avant suspension. Le niveau du substrat en SiO_2 peut ainsi être considéré comme le niveau de référence.

Un exemple d'image de membrane de nanotubes de carbone réalisée à l'AFM en mode tapping est représenté figure 2.12.

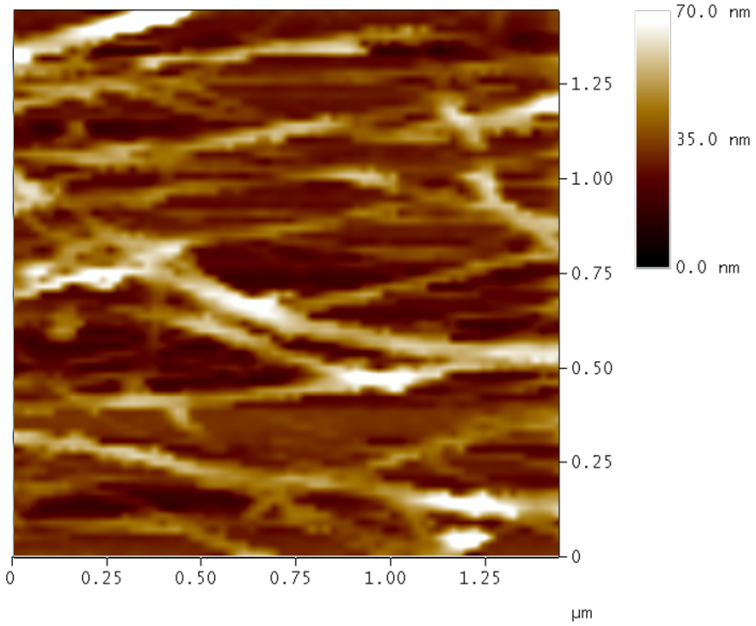


FIGURE 2.12 – Image AFM en mode tapping d'une membrane de nanotubes de carbone avant suspension. Une différence de hauteur moyenne de 15 nm est mesurée entre les nanotubes et le SiO_2.

Les images AFM sont traitées en utilisant le logiciel de traitement de données AFM Nanoscope 5.31.

Les résultats de traitement de données montrent des épaisseurs moyennes locales comprises entre 8 et 20 nm.

2.3.2 Après suspension

Après avoir gravé la couche sacrificielle de SiO_2 au milieu du gap, les membranes sont observées au MEB. Le niveau de contraste entre la membrane et le substrat nous permet de deviner la suspension ou l'effondrement de la membrane (voir figure 2.10A. Pour compléter l'information, nous utilisons la microscopie à force atomique pour mesurer la hauteur des nanotubes après gravure et la comparer à la hauteur du substrat. Si les deux hauteurs sont identiques, on est certain que la membrane s'est effondrée. Dans le cas contraire, les nanotubes sont suspendus.

Un exemple d'image AFM en mode contact d'une membrane de nanotubes après gravure de la couche de SiO_2, ainsi que le profil de hauteur d'une coupe à l'intérieur du gap sont représentés figure 2.13. Nous remarquons l'existence de deux niveaux de hauteurs distincts, la hauteur des nanotubes et la hauteur du substrat. La différence de hauteur est évaluée à 187 nm ce qui correspond à la profondeur du gap après gravure du SiO_2.

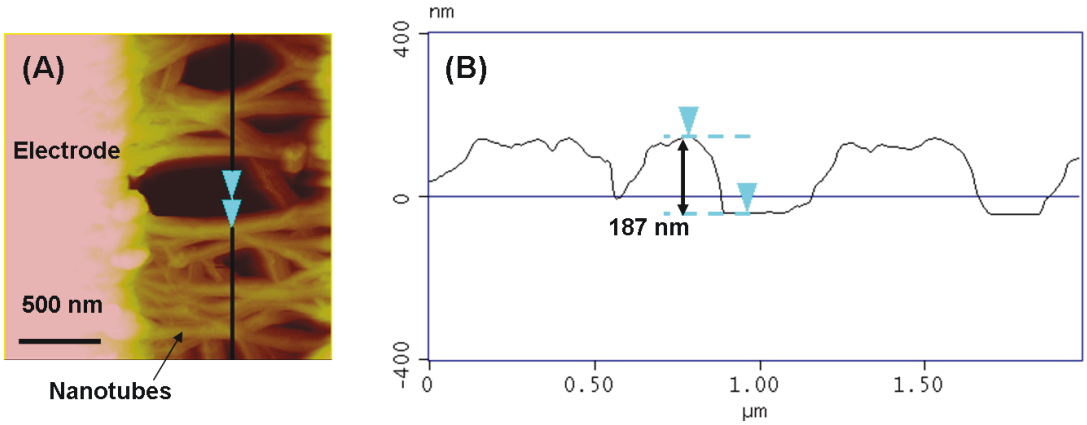


FIGURE 2.13 – (A) Image AFM en mode contact d'une membrane de nanotubes de carbone suspendus. (B) Vue en coupe de la membrane de nanotubes au niveau du gap selon l'axe dessiné en (A). Une différence de hauteur de 187 nm est mesurée entre les nanotubes et le substrat.

2.4 Conclusion

Après une étude bibliographique des méthodes d'assemblage des matériaux unidimensionnels, nous avons sélectionné la diélectrophorèse en tant que méthode d'alignement de nanostructures, modulable et facile à mettre en œuvre. Suite à différentes calibrations en termes de concentration de la solution de nanotubes et paramètres du champs électrique, nous avons obtenu des membranes de nanotubes alignés, denses et homogènes. L'imagerie des membranes obtenues en utilisant l'AFM a montré une épaisseur de l'ordre de la dizaine de nanomètres, qui répond aux exigences du cahier des charges.

Afin de pouvoir utiliser ces nano-membranes en tant qu'élément actif dans un micro-transducteur, une étape de gravure de la couche sacrificielle est nécessaire. Cette étape est apparue critique dans notre procédé de fabrication à cause des forces de capillarité très présentes au moment du séchage du dispositif. Différentes méthodes ont été mises en œuvre afin de diminuer l'influence de ces forces de surface. La gravure de la couche sacrificielle en utilisant un acide dans sa phase vapeur s'est montrée comme une bonne alternative aux méthodes de gravure liquide et séchage. Des membranes de nanotubes de carbone suspendues au dessus d'un gap d'air d'environ 200 nm ont ainsi été obtenues. Ces résultats ont été confirmés par des caractérisations morphologiques au MEB et à l'AFM.

Bien qu'on ait réussi à obtenir des membranes de nanotubes suspendus qui répondent au critère de l'épaisseur nanométrique, la manipulation de telles membranes reste complexe à cause de la structure unidimensionnelle des nanotubes. En effet, obtenir une membrane vibrante nécessite la transformation des objets unidimensionnels en un seul objet bidimensionnel, afin d'assurer une même réponse électrique et un même comportement mécanique de l'ensemble des nanotubes. Des interrogations demeurent quant à l'uniformité du comportement des nanotubes qui constituent nos membranes. Les matériaux 2D tel que le graphène répondent parfaitement à ce critère grâce à leur structure naturellement bidimensionnelle.

Chapitre 3

Matériaux 2D : Graphène et composés dérivés

3.1 Description et Motivations

Le graphène est un cristal constitué d'un simple plan d'atomes de carbone répartis régulièrement sur un réseau hexagonal en forme de nid d'abeilles.

L'utilisation du graphène en tant que matériau bidimensionnel sous la forme d'un mono-feuillet ou d'une superposition de quelques feuillets de graphène semble être une bonne alternative aux réseaux de nanotubes de carbone alignés. Un premier intérêt réside dans l'épaisseur très faible d'une telle couche ($\sim$0.3 nm) en parfait accord avec les exigences de notre application. Un deuxième intérêt réside dans la structure naturellement bidimensionnelle qui ne nécessite pas une étape d'assemblage préliminaire pour l'obtention de membranes.

Dans ce chapitre, nous allons développer un procédé technologique qui permet d'obtenir des membranes suspendues de graphène, de graphène oxydé et des membranes composées de graphène oxydé et d'une couche mince de métal. Ce dernier a pour rôle d'assurer la conductivité des membranes de graphène oxydé.

3.2 Méthodes d'obtention dans la littérature

Les méthodes principales de production de graphène peuvent être classées en deux catégories : les méthodes basées sur l'exfoliation du graphite et celles de synthèse du graphène par épitaxie.

3.2.1 Exfoliation du graphite

A Exfoliation mécanique du graphite

Les premières observations de mono-feuillets de graphène ont été effectuées sur du graphène obtenu par exfoliation mécanique ou clivage du graphite par le groupe de Geim [82, 213–215]. Cette méthode consiste à séparer les feuillets de graphène constituant le graphite cristallin soit en frottant les cristaux de graphite les uns contre les autres, soit en utilisant un ruban adhésif qui permet d'obtenir des feuillets de graphène individuels.

Les feuillets sont ensuite observés au microscope optique. Cette technique permet de localiser les feuillets de graphène et d'estimer le nombre de feuillets à condition de déposer le graphène sur un substrat de silicium recouvert d'une couche de 300 nm de SiO_2. Cette observation est possible grâce au contraste dû aux interférences optiques au niveau des épaisseurs superposées [82, 213–215].

Les mesures ont démontré que cette approche permet d'obtenir des mono-feuillets de graphène de dimensions pouvant atteindre 10 µm en largeur et 100 µm en longueur avec une structure bien ordonnée.

Le principal inconvénient de la production de feuillets de graphène par exfoliation mécanique réside dans la difficulté d'identifier les mono-feuillets.

B Exfoliation chimique du graphite

Cette approche est basée sur l'utilisation de *surfactants* organiques (agents de surface) qui pénètrent dans l'espace entre les couches constituants la structure de graphite cristallin et permet la diminution de l'énergie d'interaction entre les différents feuillets et de la distance qui les sépare [216]. Par conséquent, la séparation des couches graphitiques devient possible avec une sonication. Après avoir dispersé les morceaux de graphite dans le surfactant, une sonication et/ou une centrifugation du mélange permet d'obtenir une suspension de mono-feuillets et de quelques feuillets de graphène (FLG : Few Layer graphene). Cette même méthode a été précédemment utilisée pour séparer les nanotubes de carbone qui ont tendance à s'agglomérer pour former des bundles [217]. Dans le cas du graphène, c'est le N-poly- methylpirrolidone (NMP) qui est souvent utilisé car il a une grande énergie d'interaction avec les feuillets de graphène.

Des travaux menés par Dai et al. montrent des feuillets de graphène, obtenus par exfoliation chimique de graphite, d'une dimension latérale de plusieurs centaines de nanomètres et d'une hauteur de $\sim$ 1 nm [218].

3.2.2 Synthèse du graphène par épitaxie

A Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur un métal

La méthode de dépôt chimique en phase vapeur est très répandue dans le domaine de synthèse de nanostructures carbonées. Connue depuis les années 70, cette méthode a été utilisée pour fabriquer des fibres de carbone et plus récemment pour la production à grande échelle de nanotubes de carbones [219].

Le principe de cette méthode est basé sur la décomposition catalytique à haute température d'un hydrocarbure (méthane, éthylène, etc.) sur une surface métallique réactive. Plusieurs métaux peuvent être utilisés tels que le cuivre [220], le nickel [221], le platine [222], le palladium [223] ou l'iridium [224].

Cette méthode permet d'obtenir des feuillets de graphène de taille macroscopique. Des mon-feuillets de graphène de 76 cm de diagonale ont été obtenu par le groupe de B.H. Hong [225].

B Décomposition thermique du SiC

La méthode de synthèse de graphène par décomposition thermique du carbure de silicium se base sur le principe suivant : Au dessus de 1200°C, les atomes de silicium

en surface s'évaporent et les atomes de carbone se réorganisent pour former un film de graphène à la surface du cristal de carbure de silicium (SiC) [226–229]. L'avantage le plus important de cette méthode est la grande taille du film de graphène formé. En effet, la taille du film obtenu dépend de la taille du SiC cristallin et de sa qualité. En plus, le SiC étant un semiconducteur, le transfert du graphène n'est pas nécessaire pour étudier ces propriétés électriques.

L'observation des films de graphène au TEM et à l'AFM montrent une large surface de graphène (centaines de nanomètres) lisse et homogène [230].

3.3 Procédé technologique de réalisation des membranes suspendues

Dans le cadre de collaborations avec les équipes du Laboratoire de Physique des Interfaces et Couches Minces (LPICM) de l'École Polytechnique d'une part et du Service de Physique de l'État Condensé (SPEC) du CEA Saclay d'autre part, nous avons pu disposer de graphène obtenu par croissance et de graphène oxydé (GO) obtenu par exfoliation chimique. La fabrication ainsi que le dépôt de ces deux matériaux sur nos circuits de test sont effectués par les équipes collaboratrices. Seule une brève description des procédés employés sera donnée ici. Pour plus d'informations, le lecteur pourra se référer à la thèse de Joël Azevedo [231] pour la fabrication du GO et aux travaux de Baraton et al. [232] pour la fabrication du graphène par croissance.

Par la suite, nous allons expliquer les étapes du procédé technologique que nous avons conçu et mis en œuvre afin de réaliser des membranes suspendues de surface micrométrique à partir des films de graphène et de GO déposés sur la totalité des circuits de test. Une étape de structuration des films afin de dessiner les membranes sera suivie d'une étape de gravure de la couche sacrificielle pour l'obtention de membranes suspendues. Parallèlement, nous allons proposer un nouveau matériau hybride conducteur à base de graphène oxydé. Notre procédé technologique sera adapté pour obtenir des membranes suspendues à partir de ce matériau.

3.3.1 Fabrication des films

A Graphène obtenu par croissance

Dans le cadre de collaborations avec le LPICM, du graphène est obtenu en utilisant une méthode d'épitaxie. La synthèse du graphène se fait par implantation ionique d'atomes de carbone dans un film de nickel. Contrairement aux méthodes d'épitaxie citées ci-dessus, l'implantation ionique permet de bien contrôler le nombre d'atomes de carbone contenus dans le substrat et ainsi avoir une meilleure prédiction du nombre de feuillets de graphène après croissance.

Une couche de nickel de 200 nm est déposée par évaporation sur un substrat de Silicium recouvert de 300 nm de SiO_2 thermique. L'implantation ionique est réalisée à 80 keV. La croissance s'effectue ensuite dans un four préchauffé à une température comprise entre 725° C et 900° C [232].

B Graphène oxydé : exfoliation chimique

Le graphite oxydé a une structure multi-couches semblable à celle du graphite. La différence réside dans la présence de groupes d'oxygène dans les plans atomiques de carbone. Ceci non seulement augmente la distance inter-couche mais rend aussi la structure hydrophile. Comme résultat, les couches oxydées peuvent être exfoliées dans l'eau avec une sonication de puissance modérée. Dans le cas où les couches ne contiennent qu'un ou quelques feuillets , elles sont appelées feuillets de graphène oxydé ou GO.

Dans le cadre de collaboration avec le SPEC, du graphène oxydé est obtenu par exfoliation de graphite oxydé de haute pureté ($> 90\%$) dans de l'eau ultra-pure pendant 90 minutes. Une suspension de GO avec une concentration de 4 mg /ml est ainsi obtenue. L'ultrasonication est suivie par une centrifugation à une vitesse de 20 000 tr/min pendant 20 minutes. Le précipité est utilisé pour préparer une nouvelle solution qui est centrifugée tout d'abord à 15 000 tr/min et ensuite à 24 000 tr/min pendant 20 minutes [233].

La modification des paramètres de sonication et de centrifugation permet d'obtenir des feuillets de GO de dimensions plus ou moins grandes.

C Film conducteur à partir du film de Go

Les membranes suspendues jouent le rôle de l'élément actif dans notre projet de transducteurs. Pour qu'elles puissent réagir à une excitation capacitive, elles doivent être conductrices. Or les films en graphène oxydé sont isolants. Afin d'assurer la conductivité de tels films, nous avons identifié deux possibilités : (i) effectuer une réduction sur les feuillets de graphène oxydé ou (ii) former un film composé de graphène oxydé et d'une couche métallique.

i) Réduction du GO Deux stratégies différentes sont utilisées dans la littérature pour la réduction du graphite oxydé ou du graphène oxydé : la réduction thermique et la réduction chimique [234].

La réduction thermique consiste à réaliser un recuit sur les structures à réduire. Lors des premières expériences, un chauffage rapide ($> 2000°C/min$) était utilisé par le groupe de Cheng H.M [235, 236] et celui de Aksey I. [237, 238] pour exfolier le graphite oxydé et obtenir du graphène. Le mécanisme d'exfoliation résulte de l'expansion brutale des gaz de CO et de CO_2 emprisonnés dans l'espace entre les feuillets de graphène lors de la montée soudaine de la température dans la structure. Les feuillets ainsi exfoliés sont appelés graphène et non pas graphène oxydé, ceci implique que le procédé de recuit rapide permet non seulement l'exfoliation du graphite oxydé mais aussi la réduction des feuillets de graphène fonctionnalisés en décomposant les groupes d'oxygène qu'ils contiennent. Ce double effet rend l'expansion thermique du graphite oxydé un procédé intéressant pour la production en masse du graphène. Cependant, les feuillets de graphène obtenus avec cette méthode sont de petites tailles et présentent plusieurs plis [237]. Ceci serait dû au fait que la décomposition des groupes d'oxygène enlève aussi des atomes de carbone au plan atomique de carbone. Ceci engendre la division ainsi que la distorsion du plan de carbone et donc des feuillets de graphène obtenus.

Une alternative consiste à commencer par exfolier le graphite oxydé chimiquement, ce qui permet d'obtenir des feuillets de graphène oxydé de grande taille. La

réduction est ensuite effectuée avec un recuit sous vide [239], dans une atmosphère inerte [240] ou une atmosphère de réduction [235, 236, 240, 241]. En plus de l'atmosphère, la température du recuit est un facteur très important pour la réduction du GO [237, 239, 240, 242–244]. En effet, il a été démontré, dans les travaux de Schniepp et al. [237] et Wang et al. [240], que pour une température inférieure à 500 °C, le rapport C/O ne peut excéder 7 et la conductivité du film obtenu atteint seulement 50 S/cm. Quand la température est de 1100 °C, le rapport C/O est supérieur à 13 et la conductivité est de 550 S/cm .

La réduction thermique du GO semble être une procédure intéressante et efficace. Cependant, la nécessité d'une température élevée rend son utilisation incompatible avec les substrats à faible température de fusion tels que les substrats en verre ou en polymères.

Nos circuits de test sont constitués d'électrodes en Au dont la température de fusion est de 1 064°C à pression ambiante. Ceci présente une difficulté majeure devant une réduction efficace des feuillets de graphène oxydé avec cette méthode.

La réduction chimique consiste à réduire le graphite oxydé ou le graphène oxydé en utilisant des réactifs chimiques qui réagissent en contact avec les composants oxydés. Généralement, ce type de réduction est réalisé à température ambiante ou modérée. Contrairement à la réduction thermique, cette méthode ne requiert pas d'équipement particulier ce qui la rend plus accessible et moins couteuse pour la production du graphène.

La réduction du graphite oxydé en utilisant l'hydrazine (N_2H_4) a été utilisée par l'équipe de Kotov [245] dès 1996, avant même la découverte du graphène , alors que son utilisation pour produire du graphène n'a été publiée pour la première fois qu'en 2006 par Stankovich et al. [246]. L'utilisation de l'hydrazine comme réactif chimique s'est ainsi largement répandue [242, 247–253]. La réduction par l'hydrazine et ses dérivés tels que l'hydrate d'hydrazine ($N_2H_4.H_2O$) et le diméthylhydrazine($C_2H_8N_2$) [254], est réalisée en rajoutant le réactif chimique à une dispersion aqueuse de GO. Ceci entraîne la formation d'agglomérats de feuillets de graphène due à une augmentation de l'hydrophobicité. Après séchage, une poudre noire conductrice est obtenue [255]. Fernandez et al. [249] ont mesuré une conductivité de 99.6 S/cm, pour des films de GO réduit en utilisant l'hydrazine. D'autres réactifs chimiques tels que le borohydrure de sodium ($NaBH_4$) [256], l'acide ascorbique ($C_6H_8O_6$) [249] ou l'iodure d'hydrogène (HI) [257, 258] ont été utilisés pour la réduction du graphite oxydé.

La réduction en utilisant l'iodure d'hydrogène (HI) est particulièrement intéressante puisqu'elle peut être réalisée sur du GO en suspension, en poudre ou en film dans un environnement liquide ou gazeux et à température ambiante. Une conductivité de 300 S/cm a été obtenue par Moon et al. [258]. Ces résultats montrent que le HI est un réducteur plus pertinent que l'hydrazine et est plus approprié pour la réduction des films de GO. Cependant, l'utilisation de ce réducteur n'est pas compatible avec notre procédé technologique. Les électrodes qui constituent nos circuits de test sont en Au, un élément qui réagit avec le I_2. Ce point constitue un obstacle devant la réduction au HI.

La réduction à l'hydrazine n'est pas non plus compatible avec notre procédé technologique puisque le silicium est attaqué par l'hydrazine avec une vitesse de 3 µm /min à 115 °C et à pression ambiante [259]. De nouveaux essais avec d'autres

réducteurs doivent être réalisés.

ii) Matériaux hybrides : Graphène oxydé et couche métallique Grâce à ses propriétés chimiques et mécaniques uniques, le graphène oxydé est souvent utilisé en combinaison avec d'autres matériaux pour la réalisation de composés hybrides intégrés dans différents dispositifs telles que les batteries [260–263], les supercapacités [264] ou les mémoires flexibles [265]. Par exemple, dans le domaine des batteries de Lithium, du graphène oxydé est incorporé dans des matériaux tels que $Fe_2Mo_3O_8$ [263], Mo [261], TiO_2, etc... pour la réalisation des électrodes. Il a été prouvé que l'incorporation du GO dans les électrodes améliore non seulement les performances électrochimiques des batteries, mais aussi les propriétés mécaniques de leurs structures, comme démontré par Sun et al. [263].

Dans le cadre de nos travaux de thèse, nous avons choisi de réaliser une structure hybride composée d'une couche de graphène oxydé et d'une couche métallique fine. Le graphène oxydé n'est pas conducteur. Le rôle de la couche métallique est de rendre la structure conductrice.

Parmi les matériaux disponibles et compatibles avec notre procédé technologique, nous avons choisi d'utiliser le nickel. En effet, le Ni peut être gravé sélectivement par rapport aux autres matériaux qui constituent notre support de test (Si, SiO_2,Au, Cr), en utilisant une solution de HCl. En plus, la gravure au HF que nous allons réaliser à la fin de notre procédé pour graver le SiO_2 n'endommage pas le Ni.

Nous déposons une couche de nickel d'environ 5 nm d'épaisseur sur la totalité du circuit en utilisant un évaporateur à faisceaux d'électrons (Plassys MEB 550S).

3.3.2 Transfert des films

A Report de couche de graphène

Afin de transférer les feuillets de graphène sur un autre substrat, une méthode assez répandue est d'utiliser un substrat flexible de type PDMS ou PMMA. Après croissance sur le substrat de nickel, le film de graphène est transféré sur nos circuits de test en utilisant un tampon de résine (PMMA). L'ensemble substrat de nickel et graphène est enrobé avec la PMMA. Le nickel est ensuite gravé sélectivement afin de séparer le graphène du substrat. Le graphène se trouve ainsi accroché uniquement à la résine. L'ensemble graphène et résine peut alors être manipulé et transféré sur nos circuits de test. Les étapes utilisées ici sont identiques à celles utiliser par Gomez et al. pour transférer un film de graphène sur un substrat. Ces étapes sont illustrées figure 3.1 issue des travaux de Gomez De Arco et al. [266].

Un échantillon d'images MEB de films de graphène que nous avons obtenus après transfert sur nos circuits est représenté figure 3.2.

L'imagerie par microscopie électronique ainsi que l'imagerie par microscopie à force atomique montrent des surfaces de graphène assez ondulées. Ce problème est bien connu dans la littérature. D'après les travaux de Kim et al. et ceux de Gomez et al., ces ondulations sont dûes à la différence du coefficient d'expansion thermique entre le substrat métallique (nickel ici) et le graphène [266, 267] lors de l'étape de refroidissement du système après la croissance. Une autre interprétation possible peut être liée à la forme de la surface de résine assez ondulée. Au moment du report

du film, le graphène épouse la forme du tampon de PMMA et reste ondulé même après le transfert.

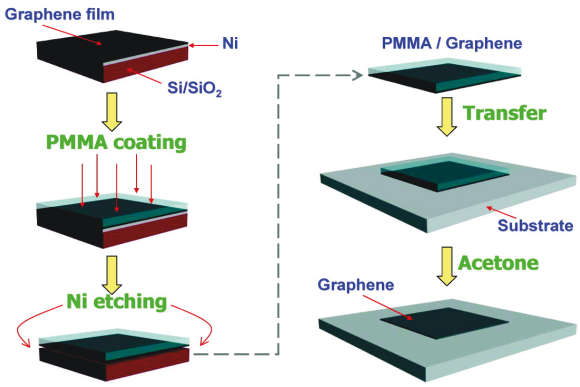


FIGURE 3.1 – Synthèse d'un film structuré de graphène par CVD sur un substrat de nickel. Gravure du nickel et transfert du film de graphène sur un tampon de résine en PMMA. Transfert du film sur un nouveau substrat et gravure de la résine, figure issue des travaux de Gomez De Arco et al. [266]

.

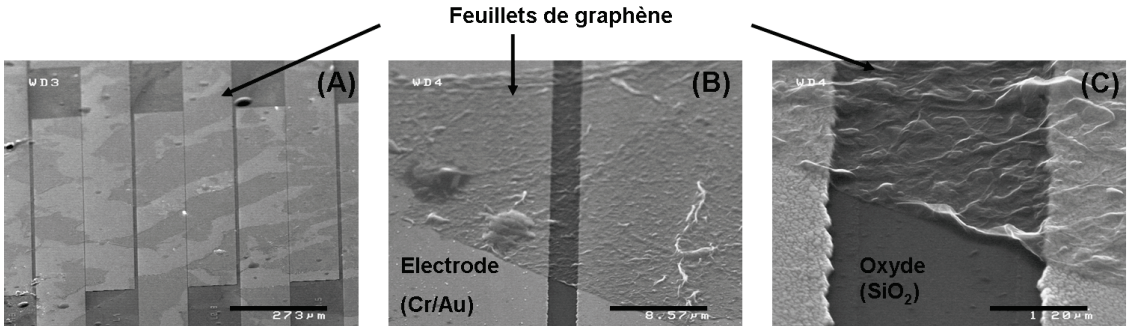


FIGURE 3.2 – (A), (B) et (C) Images MEB d'un dépôt de film de graphène sur le circuit de test. Barres d'échelle respectives : 273 µm, 8.57 µm, 1.20 µm

B Méthode BDM (Bubble Deposition Method)

Une méthode originale de réalisation de film d'oxyde de graphène (GO) sur surface a été développée au sein du SPEC (CEA Saclay). Cette méthode consiste à utiliser des films de tensioactifs afin de transférer sur substrat des films de nano-objets. Dans le cas du GO, à partir d'une solution dont la formulation à précédemment été optimisée, l'approche peut être résumée en trois étapes principales :

1. la formation du film de tensioactifs hémisphérique dans une enceinte close et le début du drainage de la solution à l'intérieur du film .
2. l'adhésion du film sur le substrat à une épaisseur choisie (selon la couleur observée)
3. l'évaporation extrêmement rapide de l'eau résiduelle lorsque le film de tensioactifs éclate.

Lors de l'étape d'adhésion une partie des feuillets contenus dans le cœur aqueux va drainer dans les parties latérales du cylindre tandis que l'autre partie va interagir avec le substrat au travers d'interactions hydrophiles/hydrophiles. L'épaisseur du film va continuer de décroitre, ce qui va conduire à une augmentation du confinement des feuillets qui vont alors se positionner dans les espacements restés vides jusque-là (figure 3.3).

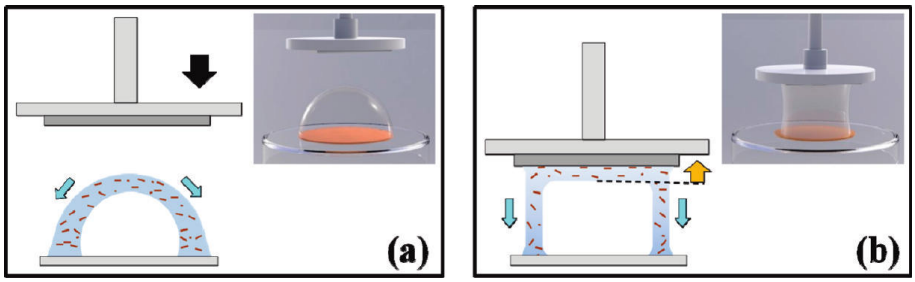


FIGURE 3.3 – Représentation schématique des deux étapes principales du dépôt par film hémisphérique (par souci de clarté les molécules tensioactives ne sont pas représentées et les feuillets de GO ne sont pas à l'échelle). (a) Juste après la formation du film de tensioactifs le drainage commence (flèches bleues). (b) A la couleur de film souhaitée, le substrat est délicatement approché jusqu'à rentrer en contact avec le sommet du film. Le film adhère alors au substrat en formant un cylindre et son épaisseur continue de diminuer (flèche orange) ce qui conduit à un confinement des feuillets de GO sur le substrat. Après l'éclatement du cylindre, l'eau résiduelle s'évapore très rapidement. Figure issue des travaux de l'équipe de Benattar, J.-J. [233].

Le drainage apparait comme étant un paramètre important dans la mesure où les feuillets sont rapidement éliminés du cœur aqueux. Ainsi, pour une concentration donnée, il est possible d'ajuster le taux de recouvrement de la surface en fonction de l'épaisseur du film transféré.

L'épaisseur du film peut aussi être simplement ajustée par le nombre de dépôts effectués. En effet, les travaux de thèse de J. Azevedo ont montré qu'à chaque nouveau film mono-couche transféré, l'épaisseur moyenne du film (mesurée à l'AFM) augmente de façon régulière (figure 3.4).

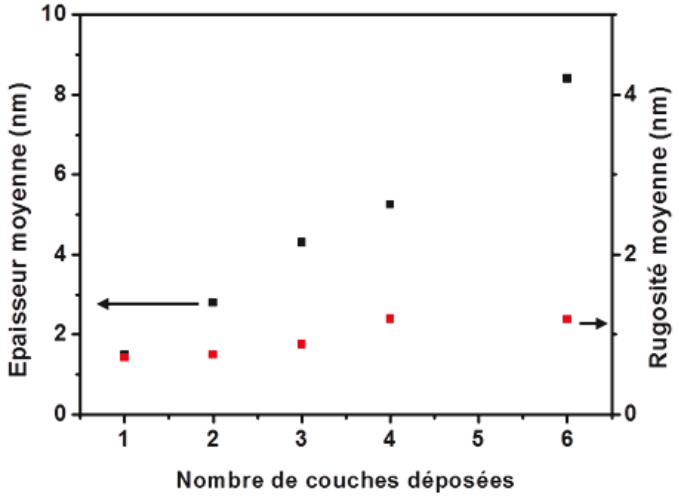


FIGURE 3.4 – Évolution de la rugosité moyenne et de l'épaisseur des films en fonction du nombre de couches déposées. [GO] = 1 mg/mL [233].

Par ailleurs, l'ajustement des conditions d'exfoliation, de centrifugation et de tri des feuillets permet de modifier la taille des feuillets de GO dans chaque suspension.

Par une approche Layer-by-Layer (LBL), des séries de trois dépôts de film monocouche ont été réalisées sur nos substrats en pleine couche. Des exemples d'images MEB de dépôts obtenus sur un de nos supports de test sont représentés figure 3.5. D'après les images MEB, on constate qu'aucun pli n'est observé, ce qui se traduit par une très faible évolution de la rugosité en fonction du nombre de dépôts réalisés.

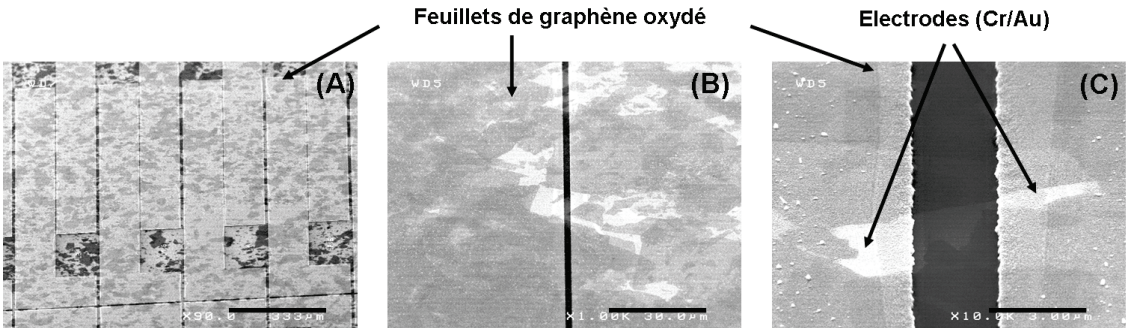


FIGURE 3.5 – (A), (B) et (C) Images MEB d'un dépôt de film de graphène sur le circuit de test. Barres d'échelle respectives : 333 µm, 30 µm, 3 µm

3.3.3 Structuration des couches

Afin d'obtenir des membranes de surface micrométrique à partir des différents dépôts de graphène et de graphène oxydé, nous avons mis en place un procédé technologique qui permet de découper les pleines couches en rubans de formes et de tailles définies.

Les différentes étapes technologiques sont décrites par les schémas de la figure 3.8.

Nous avons choisi de découper la couche de graphène en différents rubans rectangulaires placés sur les gaps de 1 µm à 3 µm. Pour ceci, nous avons fait une

étape de lithographie optique, suivie d'une étape de gravure sèche et d'une étape d'enlèvement de la résine.

A Lithographie optique

Des motifs rectangulaires d'une longueur de 200 µm et d'une largeur de 20 µm sont définis au niveau des gaps (voir figure 3.6 (B)). Un masque souple est utilisé pour l'étape de lithographie.

Nous commençons par l'étalement d'une résine positive photosensible (AZ1512 HS) par *spin-coating* avec une vitesse de rotation de 4000 tr.min^{-1} suivi par un recuit à 100°C pendant 90 s . Après l'alignement de l'échantillon avec le masque, nous procédons à l'insolation de la résine pendant 25 s en utilisant un aligneur de masque MJB4 [1] muni d'une source UV de longueur d'onde 365 nm. Finalement, la résine est révélée pendant 30 s dans un solvant basique *AZ-developper* dilué à 50 % dans le H_2O suivi d'un rinçage à l'eau dé-ionisée.

B Gravure au plasma O2

Afin d'enlever le graphène en surplus, nous utilisons une gravure sèche au plasma oxygène [81, 268–270]. Le plasma O_2 grave les matériaux organiques seulement. Les autres matériaux présents sur nos échantillons (Si, SiO_2, Au et Cr) ne sont pas attaqués par le plasma O_2 et ne risquent donc pas d'être endommagés. Le plasma oxygène grave le graphite beaucoup plus rapidement que la résine. La résine étant plus épaisse que le graphène, le temps d'arrêt de gravure peut être contrôlé. Nous utilisons alors la résine comme masque. Différentes calibrations de l'équipement (puissance, pression, débit d'oxygène, durée de gravure) sont effectuées afin de trouver les paramètres adéquats pour la gravure de nos échantillons. Les zones de graphène non protégées par la résine sont finalement gravées avec une puissance réfléchie de 100 W, sous une pression de 50 mTorr et avec un débit de O_2 de 50 sccm pendant une durée de 60 s. (voir figure 3.6 (B)).

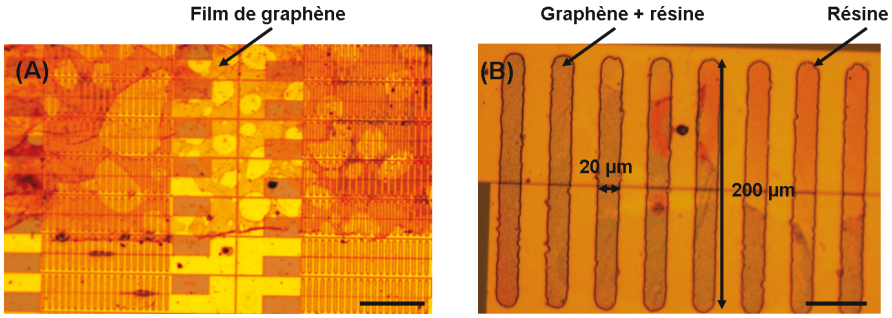


FIGURE 3.6 – Image optique du circuit de test recouvert de graphène produit par croissance, suite à l'étape de (A) lithographie optique et (B) gravure au plasma O_2. Le graphène est protégé par des rubans rectangulaires de résine de dimensions 20 µm × 200 µm. Le niveau de contraste des rubans de résine nous renseigne sur l'existence ou non de graphène en dessous.

1. http ://www.suss.com/en/products-solutions/products/mask-aligner/mjb4/overview.html

C Gravure au HCl

Cette étape n'est appliquée que pour le cas des rubans constitués de nickel + graphène oxydé. A ce stade nous disposons de rubans de graphène oxydé qui reposent au dessus d'une couche de nickel qui recouvre la totalité de la puce (non encore structurée). Les rubans de graphène oxydé sont protégés par une couche de résine. Nous utilisons cette résine une deuxième fois comme un masque pour graver le nickel non protégé. Le nickel est gravé en utilisant une solution de chlorure d'hydrogène diluée dans l'eau dé-ionisée avec une concentration de 12 mol/L.

D Enlèvement de la résine

Après les étapes de gravure au plasma O_2 et au HCl, le masque de résine est enlevé sans endommager les membranes. Les supports de test sont plongés pendant une dizaine de minute dans un solvant AR 300-70 puis rincés à l'eau dé-ionisée.

3.3.4 Suspension des membranes

Après avoir structuré les couches de graphène, de GO et de NiGO, la couche de SiO_2 sur laquelle repose ces rubans doit être gravée afin de suspendre les membranes.

L'étude que nous avons réalisée sur les nanotubes de carbone nous a permis d'identifier la méthode de gravure au HF vapeur comme une bonne alternative aux méthodes de gravure en phase liquide. C'est cette méthode que nous utilisons ici pour graver la couche sacrificielle de SiO_2 et suspendre les rubans de graphène, de graphène oxydé ainsi que ceux de nickel recouvert de graphène oxydé.

Les résultats de la gravure montrent un taux de rubans suspendus d'environ 40%, 40 % et 10% pour les membranes de nickel recouvert de graphène oxydé, les membranes de graphène oxydé et les membranes de graphène, respectivement.

Le faible taux de suspension dans le cas des membranes de graphène peut être attribué à la technique de transfert de films utilisée, à l'aspect ondulé des membranes ainsi qu'à la tension du film.

Dans le cas des membranes de graphène oxydé ou de NiGO, nous avons enregistré un taux assez satisfaisant de suspensions des membranes. Des surfaces suspendues de 20 µm x 1.4 µm ont été obtenues. Cette surface suspendue est assez exceptionnelle puisqu'à notre connaissance, c'est la première fois que la gravure du SiO_2 est employée pour suspendre une telle surface de GO [270–272].

La réussite de cette étape de suspension est en partie due à la technique de dépôt utilisée ainsi qu'à la grande surface d'accroche entre les membranes et les électrodes (environ 100 µm x 20 µm de chaque côté du gap).

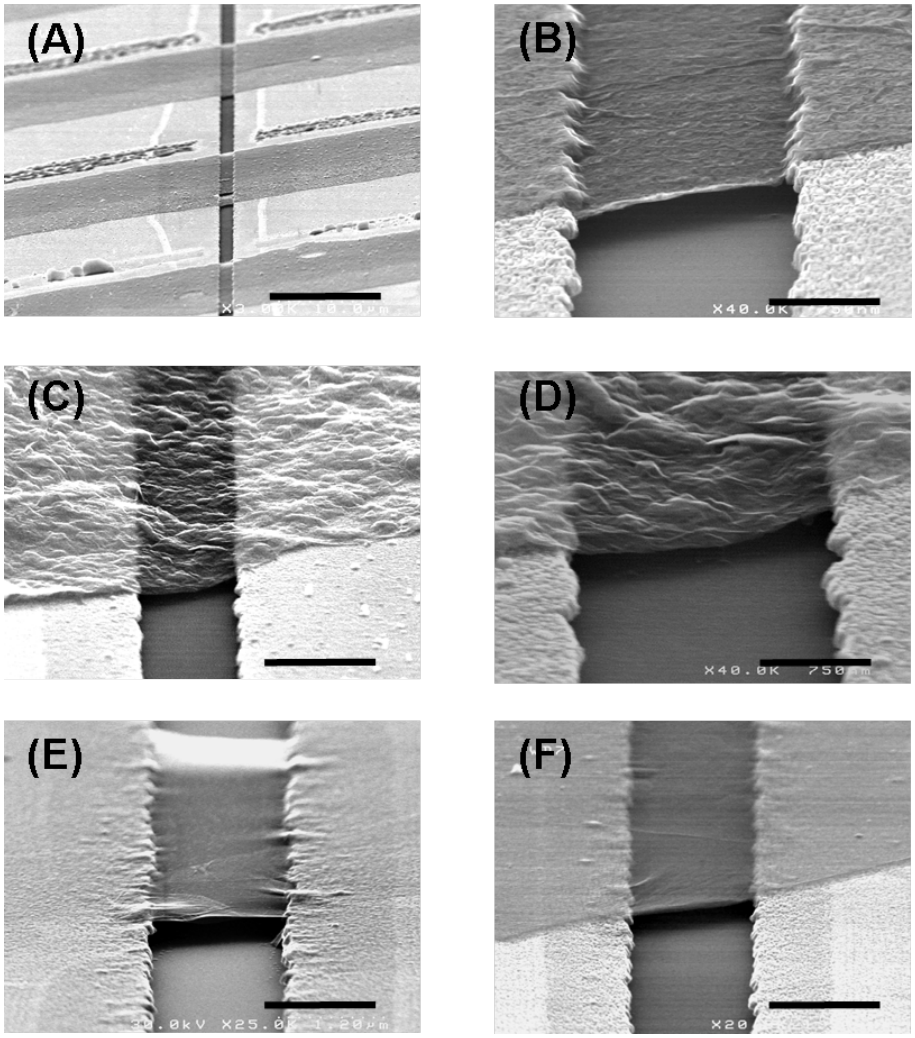


FIGURE 3.7 – Image MEB de membranes suspendues de : (A) et (B) nickel recouvert de graphène oxydé, (C) et (D) graphène produit par croissance, (E) graphène oxydé petits feuillets et (F) graphène oxydé grands feuillets. Les membranes sont suspendues toutes après une gravure du SiO_2 au HF vapeur. Barres d'échelle respectives : 10 µm, 750 nm, 2 µm, 750 nm, 1.2 µm, 1.2 µm.

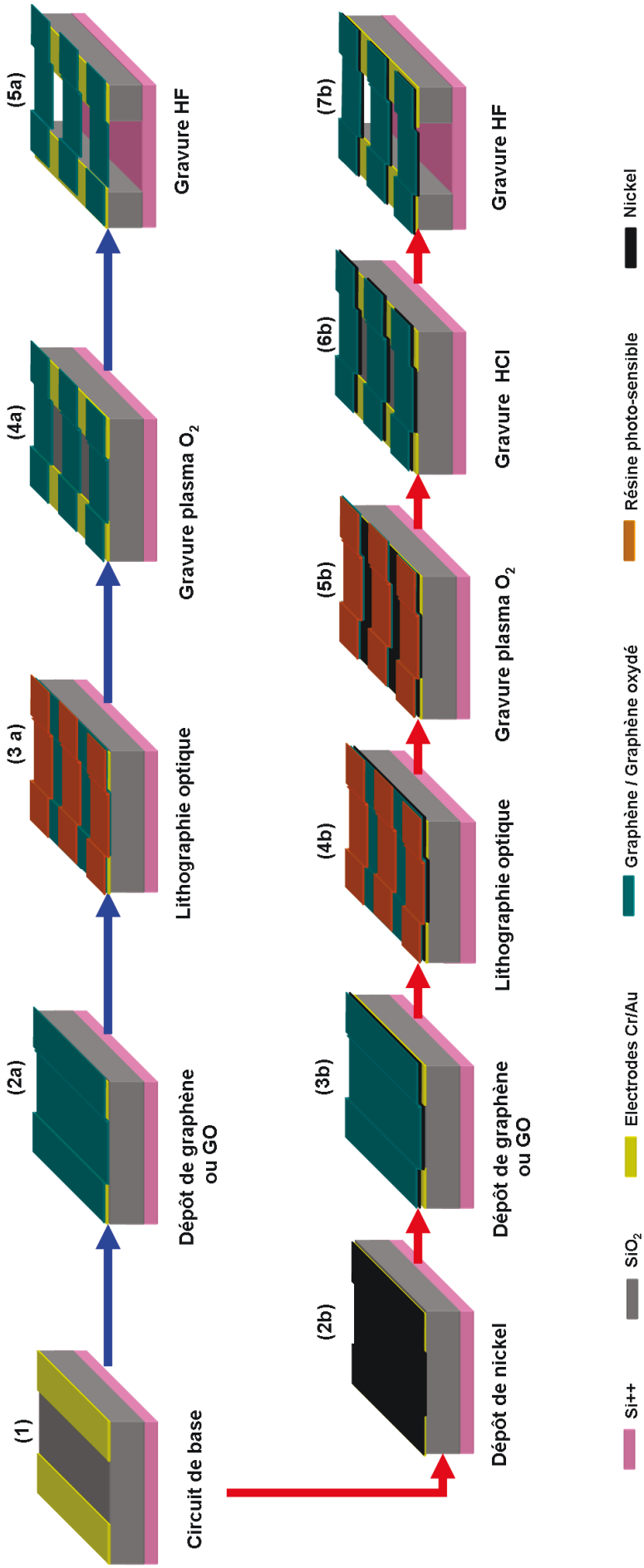


FIGURE 3.8 – Étapes technologiques du procédé mis en place pour la réalisation de membranes suspendues de graphène, graphène oxydé et de nickel recouvert de graphène oxydé.

3.4 Caractérisation morphologique des membranes

3.4.1 Épaisseur des membranes

Nous utilisons la microscopie à force atomique pour mesurer l'épaisseur des membranes de graphène et de graphène oxydé. Les mesures sont effectuées en utilisant un AFM D3100A en mode contact. Elles consistent à mesurer la différence entre la hauteur de la membrane et une hauteur de référence. Nous faisons les mesures avant suspension des membranes et nous prenons comme référence la hauteur du dioxyde de silicium sur lequel reposent les membranes. Dans le cas du graphène oxydé, l'épaisseur locale des membranes dépend du nombre de feuillets. Le nombre local de feuillets dépend non seulement du nombre de dépôts effectués par la méthode BDM sur le circuit de test, mais aussi de la concentration de la solution en feuillets de graphène oxydé, du taux de recouvrement du substrat par les feuillets ainsi que du taux de superposition entre les différentes couches déposées. D'autre part, dans le cas des feuillets de graphène oxydé de grande taille, nous avons remarqué que les feuillets se repliaient sur eux mêmes pour former localement des zones d'épaisseurs multiples de celle du mono-feuillet. La figure 3.9 montre une image AFM de grands feuillets de graphène oxydé déposés sur une couche de SiO_2.

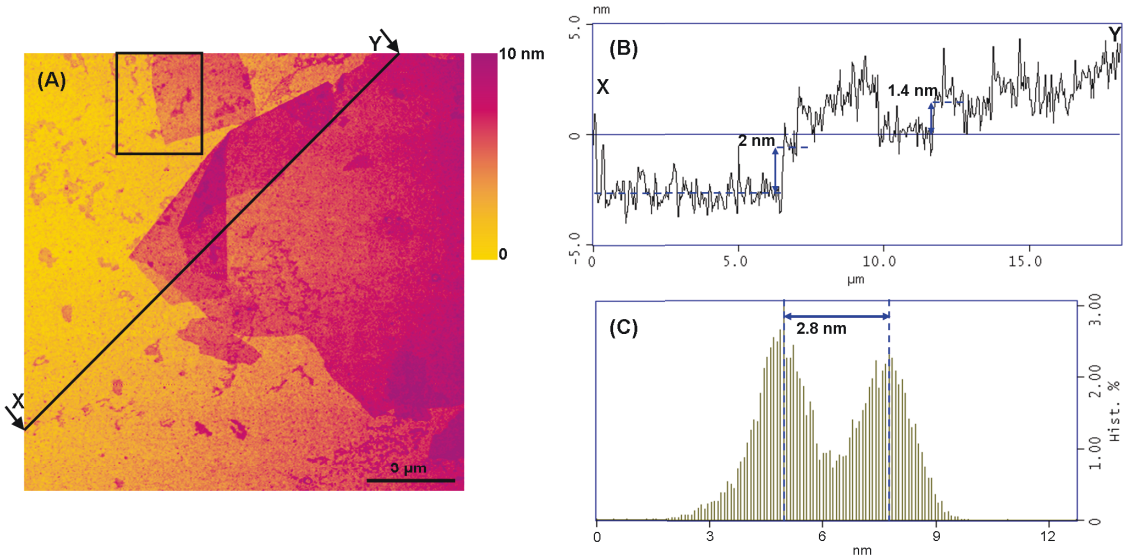


FIGURE 3.9 – (A) Image AFM en mode contact d'un film de graphène oxydé déposé sur un substrat en SiO_2. L'image montre des feuillets de tailles différentes avec la présence localement de plis et de recouvrements. Barre d'échelle : 3 µm. (B) Vue de profil de hauteur au niveau de la coupe (XY). On distingue des zones avec des épaisseurs locales représentatives du nombre local de feuillets superposés. (C) Histogramme de la distribution de hauteur sur la zone délimitée par un rectangle sur (A). Cette zone contient visiblement du SiO_2 (considéré comme référence) et un film de graphène oxydé. D'après l'histogramme, il s'agit d'un bi-feuillet de graphène oxydé de 2.8 nm d'épaisseur moyenne.

Pour résumer, les membranes de graphène oxydé ont une épaisseur minimale d'un mono-feuillet de GO, et des épaisseurs locales qui dépendent du nombre de feuillets superposés et qui sont des multiples de l'épaisseur du mono-feuillet. Les valeurs des épaisseurs mesurées sont reportées dans le tableau 3.1.

Dans le cas des films de graphène obtenu par croissance, l'imagerie au MEB

ainsi que celle à l'AFM ont révélé l'existence de structures ondulées avec des plis multiples. Une mesure locale à l'AFM ne permet pas de mesurer l'épaisseur de la couche de graphène car on ne mesure qu'une d'enveloppe de la forme d'un matériau composé de graphène et d'air. Dans la suite, c'est la rugosité de la membrane de graphène qui sera mesurée.

TABLE 3.1 – Épaisseurs des membranes mesurées sur un substrat de SiO_2.

Nom	Matériau	Épaisseur moyenne (nm)	Écart type (nm)
a	Graphène	9.6	2.1
b	Graphène oxydé(mono-feuillet)	1.5	0.5
c	Graphène oxydé (bi-feuillets)	3	0.5
d	Graphène oxydé(tri-feuillets)	4.5	0.8
e	Nickel + Graphène oxydé (mono-feuillet)	6.5	1
e	Nickel + Graphène oxydé (bi-feuillets)	8	1
e	Nickel + Graphène oxydé (tri-feuillets)	9.5	1.5

3.4.2 Après suspension

Après avoir gravé la couche sacrificielle de SiO_2 au milieu du gap, les membranes sont observées au MEB. Le niveau de contraste entre la membrane et le substrat nous permet de deviner la suspension ou l'effondrement de la membrane (voir figure 3.7). Pour compléter cette information, nous utilisons la microscopie à force atomique pour mesurer la hauteur de la membrane après gravure et la comparer à la hauteur du substrat. Si les deux hauteurs sont identiques, on est certain que la membrane s'est effondrée. Dans le cas contraire, la membrane peut être suspendue, sauf si tout le SiO_2 n'a pas été totalement gravé sous la membrane. Afin de confirmer l'hypothèse de suspension, d'autres caractérisations en terme de comportement mécanique doivent être effectuées. Ce type de caractérisation sera développé dans la quatrième partie de ce manuscrit.

Dans la figure 3.10, on représente un exemple d'image AFM en mode tapping d'une membrane de graphène, obtenu par croissance, après gravure de la couche de SiO_2, ainsi que les profils de hauteur d'une première coupe au niveau de la membrane (en vert) et d'une deuxième coupe sur une portion non recouverte de graphène (en rouge). Au niveau de la membrane, nous remarquons l'existence d'une différence de hauteur d'environ 100 nm entre la membrane sur les électrodes et la membrane au milieu du gap. D'autre part, en dehors de la membrane, nous avons une différence de hauteur d'environ 300 nm entre les électrodes et le substrat. La différence de hauteur entre les électrodes et le gap, sur la membrane, est due au fait que la membrane épouse la forme des électrodes d'épaisseur 100 nm au moment du dépôt du film de graphène. Quant à la différence de hauteur entre les électrodes et le substrat, à l'extérieur de la membrane, elle est due à la gravure de la couche de SiO_2 et elle nous informe que la membrane est probablement suspendue (sauf s'il reste du SiO_2 non gravé en dessous).

4. N désigne le nombre de feuillets déposés sur la couche de nickel

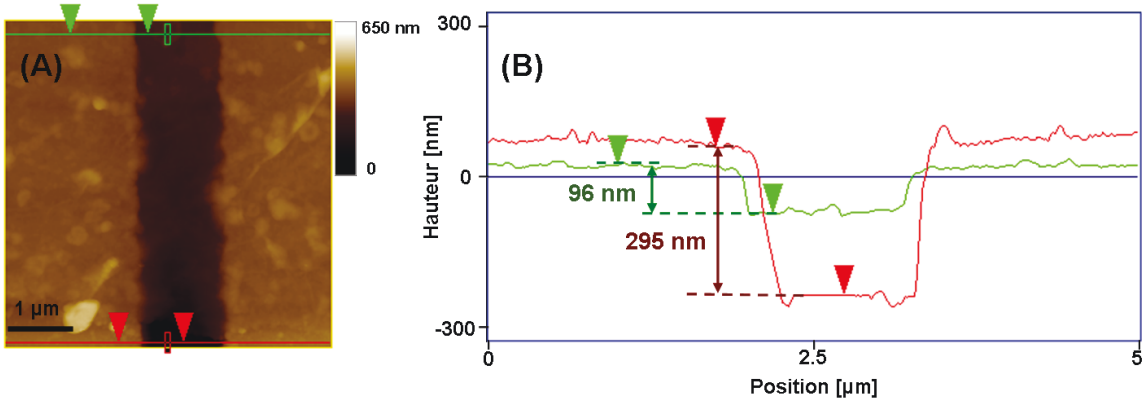


FIGURE 3.10 – (A) Image AFM en mode tapping d'une membrane de graphène obtenu par croissance. Barre d'échelle : 1 µm. (B) Vues en coupe des profils de hauteur au niveau de la membrane (en vert) et en dehors de la membrane (en rouge) en fonction de la position latérale.

3.5 Conclusion

Grâce à différentes collaborations, nous avons disposé d'une part de films de graphène produit par croissance sur une couche métallique et d'autre part de films de graphène oxydé produit par exfoliation chimique de graphite oxydé. Ces deux matériaux ont été déposés en pleine couche sur nos circuits de test. Afin de réaliser des membranes suspendues à partir de ces films, nous avons conçu un procédé technologique de post-traitement qui permet de structurer dans un premier temps les films afin d'obtenir des films de forme et de position bien définies. Pour ceci, nous avons utilisé les techniques de la lithographie optique combinées avec les techniques de gravure.

Le graphène oxydé n'est pas conducteur. Après quelques essais de réduction qui se sont avérés non compatibles avec nos étapes technologiques, nous avons opté pour la réalisation de membranes constituées d'une fine couche de nickel recouverte de graphène oxydé en espérant pouvoir bénéficier à la fois de la conductivité de la couche métallique et des propriétés mécaniques de la couche de graphène oxydé.

Dans un second temps, nous avons suspendu les membranes en gravant la couche d'oxyde sacrificielle avec du HF en phase vapeur. Un taux de reproductibilité d'environ 40% a été observé quant à la suspension des membranes de nickel recouvert de graphène oxydé.

L'ensemble des membranes réalisées a été imagé en utilisant l'AFM. Les résultats ont montré des épaisseurs locales qui varient de 1.5 nm jusqu'à la dizaine de nanomètres. Ces épaisseurs restent dans la fourchette fixée par notre cahier des charges.

Chapitre 4

Matériaux 3D en couche mince

4.1 Introduction

Bien qu'on ait réussi à obtenir des membranes suspendues de structures unidimensionnelles (nanotubes de carbone) et de structures bidimensionnelles (graphène et GO), avec une épaisseur nanométrique, des problèmes de reproductibilité lors de l'étape de suspension des membranes ont été observés. Dans ce chapitre, nous allons proposer deux procédés technologiques alternatifs, qui permettent de réaliser des membranes suspendues d'épaisseur nanométrique., à partir de matériaux tridimensionnels. Nous allons étudier dans un premier temps, un procédé de réalisation adapté aux membranes de Diamond-Like carbon. Ensuite, nous présenterons un procédé technologique adapté aux membranes de silicium.

4.2 Diamond-Like Carbon (DLC)

4.2.1 Description et motivations

A Description

Il existe principalement deux formes cristallisées du carbone : ces variétés allotropiques appelées hybridations, confèrent au carbone certaines propriétés très différentes selon qu'il se trouve sous une forme ou sous une autre, alors que chimiquement parlant il s'agit toujours de carbone pur de formule chimique C. La première hybridation appelée sp^2 correspond à la forme graphite du carbone (dans les conditions ambiantes : état stable, mou, noir, conducteur thermique et électrique, de structure hexagonale). La deuxième hybridation appelée sp^3 correspond à la forme diamant du carbone (dans les conditions ambiantes : état métastable, dur, transparent, isolant, de structure c.f.c).

Les films de Diamond-like Carbon (DLC) sont des structures de carbone amorphe qui contiennent une proportion variable d'hybridation sp^3.

Les propriétés mécaniques du DLC ont été étudiées dans plusieurs contextes. Il a été démontré par le groupe de Robertson que le module d'Young des couches de DLC augmente avec le taux de liaisons sp^3 , pouvant ainsi varier de 140 GPa à un taux de sp^3 de 15% à 800-1000 GPa à un taux de sp^3 de 100% [112]. Ces propriétés mécaniques correspondent à des couches de DLC d'épaisseur supérieure à 10 nm. En dessous de 10 nm, il a été démontré par Liu et al. que le taux de liaisons sp^3

diminue fortement de 60% pour 10 nm à 10% pour 2.5 nm [273]. Corrélativement, le module d'Young de ces couches diminue dans les mêmes proportions de 445 GPa pour 8 nm à 70 GPa pour 0.9 nm, d'après les travaux du groupe de Baladin [274].

Ces différentes mesures ont été effectuées sur des couches de DLC posées sur un substrat de silicium. D'autres mesures ont été réalisées par AFM l'équipe de Suk sur des membranes suspendues de DLC de 10 à 3.7 nm d'épaisseur [59]. Dans ce cas le module d'Young diminue peu de 211 à 179 GPa.

Il en résulte que, quelque soit le mode de synthèse de carbone amorphe, les valeurs du module d'Young convergent vers de faibles valeurs de 50 à 200 GPa pour quelques nanomètres d'épaisseur.

Une épaisseur nanométrique associée à un module d'Young relativement faible font du DLC un bon candidat pour la réalisation des membranes suspendues des micro-transducteurs acoustiques.

B Objectifs

Vu les propriétés mécaniques et chimiques avantageuses du DLC, il s'avère intéressant de réaliser des cMUTs dont la membrane suspendue est en DLC. Dans le cadre de notre étude, plusieurs exigences doivent être respectées. En effet, les membranes doivent avoir une épaisseur de quelques nanomètres et une surface de quelques µm^2. Une épaisseur nanométrique implique la réalisation d'une couche cohérente dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques dizaines de plans atomiques. D'autre part, les membranes doivent être suspendues au dessus d'un gap d'air de 200 nm de profondeur. Nous avons vu lors de la réalisation des membranes de nanotubes de carbone et de graphène que les méthodes de dépôt suivi par la gravure de la couche sacrificielle ne se sont pas reproductibles à cause des forces électrostatiques très présentes à cette échelle (cf chapitres 2 et 3). Nous choisissons d'utiliser une méthode de dépôt de DLC sur un substrat de résine PMMA, suivi par le report de couche directement sur un substrat qui présente des cavités de 200 nm de profondeur. Seule l'équipe de Suk et al. [59] a récemment publié, en 2012, une étude sur des membranes de DLC suspendues d'une épaisseur nanométrique. Ce projet reste donc inédit dans l'état actuel de l'art. Une étude de la faisabilité technologique d'un tel dispositif sera effectuée dans la suite de ce chapitre.

4.2.2 Fabrication des membranes de DLC

A Les méthodes de dépôt de DLC dans la littérature

Le DLC a souvent été utilisé en couche d'épaisseur supérieure à 100 nm pour l'enrobage de structures ou la protection des têtes de lecture. Un module d'Young élevé du DLC est important pour de telles applications [275, 276]. Nous avons vu précédemment que le module d'Young dépend du taux de liaisons sp^3 dans le DLC. lI a été démontré par plusieurs équipes, telles que celles de Fallon et de Robertson, que le taux de sp^3 dépend de la méthode de dépôt du DLC et plus particulièrement de l'énergie cinétique des ions ou atomes de carbone. La figure 4.1 montre que le taux de sp^3 croit (de 0.4 à 0.8) avec l'augmentation de l'énergie cinétique des ions ou atomes de carbone (de quelques eV à 150 eV) [277].

A titre de comparaison, les applications de protection de têtes de lecture nécessitent des épaisseurs faibles et des modules d'Young élevés [275,276]. Cependant,

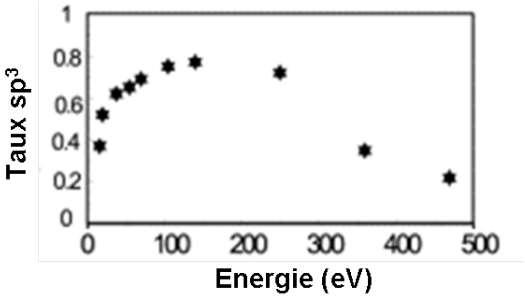


FIGURE 4.1 – Variation du taux de liaisons sp^3 en fonction de l'énergie cinétique des ions ou atomes de carbone pour du carbone amorphe déposé par FCVA. Figure issue des travaux de l'équipe de Robertson [275].

dans le cadre de notre application de cMUTs, une faible épaisseur et un faible module d'Young sont nécessaires.

Différentes méthodes permettent de fabriquer des couches de DLC ou carbone amorphe avec des proportions variables du taux sp^3/sp^2 :

- La pulvérisation cathodique, magnétron ou par plasma, où une cible de carbone polarisée négativement, est bombardée par des ions du type Ar^+ [278–280]. Le taux de s^3 reste faible mais en polarisant le substrat négativement, le taux sp^3/sp^2 peut varier. Par exemple, ce taux varie de 20 à 70% en augmentant la polarisation de -20 à -75 V [281].
- La méthode FCVA (*Filtered Cathodic Vacuum Arc*) permet d'ajuster plus précisément le taux sp^3/sp^2 en fonction de la polarisation négative du substrat par l'accélération des ions C^+ produits et filtrés [276, 282].
- Les méthode PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) utilisent des gaz du type C_xH_y tels que CH_4, C_2H_4, C_2H_2, etc. Ces gaz sont dissociés par impacts électroniques dans un plasma pour obtenir des espèces carbonées ionisées $C_xH_y^+$ ou neutres C_xH_y. Les plasmas utilisés peuvent être de différents types tels que RF (radio fréquence), MW (micro-ondes), ECR (*Electron Cyclotron Resonance*), ICP (*Inductively Coupled Plasma*), filaments chauds, etc. Le taux sp^3/sp^2 peut être augmenté en polarisant négativement le substrat ou par auto-polarisation (potentiel plasma positif par rapport au substrat) [275, 282, 283]
- L'évaporation d'une cible de graphite par faisceau d'électrons ne permet pas d'ajuster le taux sp^3/sp^2 qui reste faible (15-20%) [59] mais permet d'obtenir des membranes de DLC de faible épaisseur.

B Fabrication des membranes de DLC dans notre étude

Dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut Nanosciences et Cryogénie (INAC) du CEA, nous avons obtenu des nanomembranes suspendues de carbone amorphe. Les couches de DLC utilisées ont été synthétisées dans une source de plasma à la résonance cyclotron électronique [284] avec une cible de carbone. Pour des raisons de confidentialité, les procédés de synthèse et de dépôt de couches de DLC utilisés dans cette étude ne peuvent être diffusés ici car ils sont en cours de brevet.

Les étapes de fabrication de membranes de DLC suspendues dans le cadre de notre étude peuvent être résumées comme suit :

1. La vitesse de dépôt du carbone amorphe est mesurée dans une première étape

sur des substrats de SiO_2 au microscope électronique à balayage pour des épaisseurs de plusieurs dizaines de nanomètres avec une incertitude de ±10% (*c.f* figure 4.2). On en déduit une vitesse de dépôt de l'ordre de 0.7 nm/min.

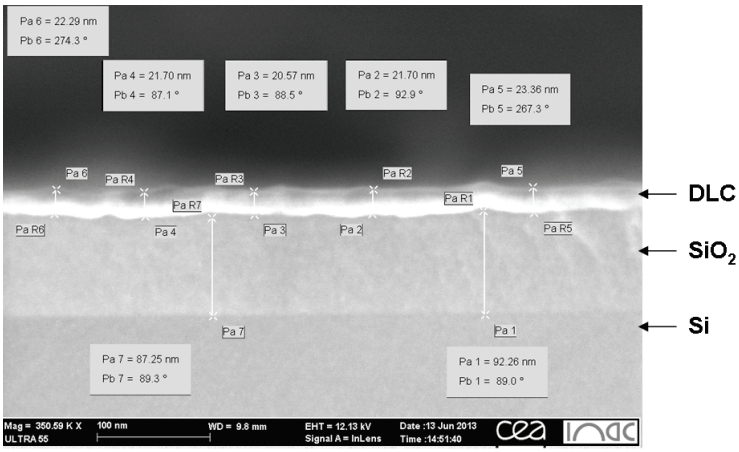


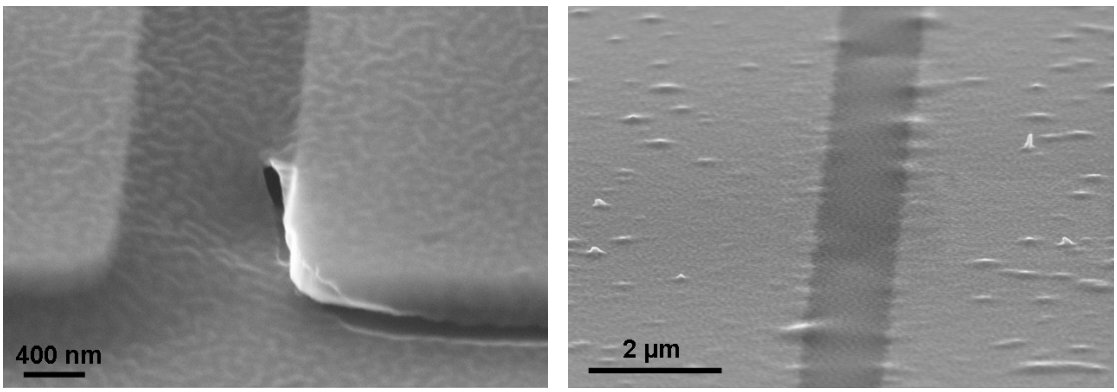
FIGURE 4.2 – Image MEB d'une couche de DLC de 22 nm ±10% d'épaisseur déposée sur un substrat de 90 nm de SiO_2.

2. Le dépôt de carbone amorphe est réalisé pour différentes épaisseurs (de 2 à 20 nm) à la température ambiante sur une couche de PMMA.
3. Comme les couches de DLC obtenues sont électriquement isolantes, nous avons choisi de réaliser des structures hybrides composées d'une couche de DLC et d'une couche métallique de nickel de quelques nanomètres d'épaisseur. La couche de nickel est synthétisée de la même manière que le DLC, en utilisant une cible de nickel. La vitesse de dépôt du nickel est de 2 nm/min ± 5%. Dans le cas particulier de ces structures hybrides de NiDLC, après avoir déposé une couche de DLC sur un substrat de PMMA, une couche de nickel est déposée au dessus du DLC.
4. L'ensemble constitué d'une couche de PMMA et du DLC ou du NiDLC est immergé dans un bain d'acétone afin de dissoudre le PMMA. Il est ensuite reporté sur un substrat contenant des tranchées de 1.2 à 2.8 µm de largeur au dessus d'un gap d'air de 200 nm de profondeur. Des membranes suspendues de DLC ou de NiDLC sont ainsi obtenues. Les figures 4.3(a) et 4.3(b) montrent les images MEB respectives d'une membrane suspendue de DLC de 10 nm d'épaisseur qui présente une zone déchirée sur le bord et d'une membrane suspendue de Ni (2 nm)/DLC (2 nm).

4.2.3 Caractérisation morphologique des membranes

A Suspension des membranes

Après l'étape de report de couche sur nos dispositifs qui présentent des cavités, les membranes sont observées dans un premier temps au MEB (voir figure 4.3). Elles sont ensuite observées à l'AFM. Ces observations montrent des membranes parfaitement suspendues, avec un grand taux de réussite. Les membranes sont suspendues sur des largeurs qui peuvent atteindre environ 3 µm et sur des longueurs qui vont jusqu'à 100 µm. Nous avons disposé d'une centaine de membranes de DLC ou de



(a) (b)

FIGURE 4.3 – Images MEB de membranes suspendues de (a) DLC de 10 nm d'épaisseur et (b) Ni (2 nm)/DLC (2 nm) qui présente une zone déchirée sur le bord. Barres d'échelle : 400 nm et 2 µm.

NiDLC. Environ 80% de ces membranes, déposées sur des cavités de largeur inférieure à 3 µm, étaient suspendues. Ce taux exceptionnel de membranes suspendues consolide notre choix technologique qui a consisté à utiliser la méthode de report de couche pour réaliser des membranes suspendues.

B État de surface

Les membranes de DLC et de NiDLC sont observées au MEB afin d'évaluer leur état de surface. Les images MEB montrent dans la majorité des cas des membranes suspendues lisses et homogènes (voir figure 4.3). Nous avons cependant remarqué des reliquats de PMMA sur certains échantillons. Ces restes de PMMA sont dûs à une dissolution du PMMA qui n'est pas parfaitement maîtrisée. Un exemple typique d'une membrane de DLC suspendue avec une couche de résine non dissoute est représenté figure 4.4.

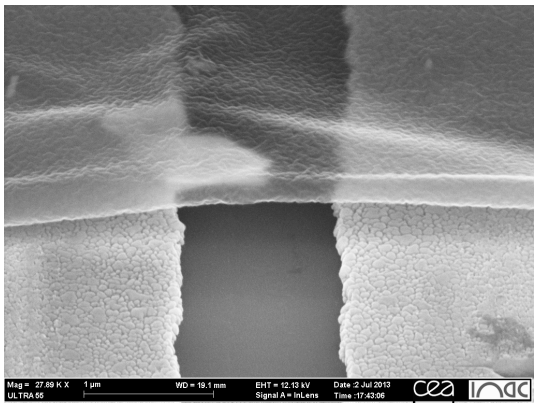


FIGURE 4.4 – Image MEB d'une membrane de DLC déposée sur une paire d'électrodes espacées par une distance de 1.4 µm. La membrane est enroulée sur les bords et elle contient des restes de résine qui lui donnent un aspect dépoli.

C Épaisseur des membranes

La mesure *in situ* de l'épaisseur des membranes suspendues n'a pas été réalisée simplement et une incertitude demeure quant à l'épaisseur réelle des membranes (reliquats ou non de PMMA non dissout). Des essais ultérieurs d'optimisation de dissolution du PMMA par l'acétone seront effectuées pour obtenir des épaisseurs de membranes mieux contrôlées.

Les informations dont nous disposons quant aux épaisseurs des membranes suspendues sont des estimations basées sur les vitesses de dépôt préalablement calibrées. Les différentes membranes de DLC et de NiDLC que nous avons obtenues ainsi que leurs épaisseurs associées sont représentées tableau 4.1.

TABLE 4.1 – Membranes suspendues de DLC et de NiDLC et leurs épaisseurs estimées à partir des vitesses de dépôts.

Nom	Matériau	Épaisseur Ni(nm)	Épaisseur DLC(nm)
a	DLC	-	2
b	DLC	-	5
c	DLC	-	10
d	Nickel + DLC	4	2
e	Nickel + DLC	4	5
f	Nickel + DLC	2	5

4.2.4 Conclusion

La faisabilité technologique de membranes de DLC suspendues d'une épaisseur nanométrique a été démontrée grâce à un procédé technologique original. Les premières expériences nous ont permis d'obtenir des membranes de DLC et de NiDLC suspendues avec une épaisseur comprise entre 2 nm et 10 nm. Le procédé de suspension basé sur la technique de report de couche s'est montré exceptionnellement reproductible avec un taux de membranes suspendues d'environ 80%. La majorité des membranes obtenues présente une surface lisse et homogène. Cependant, des résidus de résine ont été observés sur certaines membranes. Des optimisations ultérieures seront réalisées pour avoir un meilleur contrôle du procédé de report de couches.

4.3 Silicium en couches minces

Contrairement aux matériaux carbonés qui requièrent l'utilisation de techniques de mise en œuvre et d'assemblage peu répandues à nos jours dans le domaine de la micro-électronique industrielle, le silicium est l'un des matériaux les plus familiers à ce domaine. Le choix du silicium est d'autant plus légitime dans le contexte de cette thèse que le LETI dispose d'une expérience et d'un panel de technologies très large pour l'intégration de ce matériau dans les circuits micro-électroniques. Bien que son utilisation soit répandue dans le domaine des MEMS, la réalisation de films utra-minces d'épaisseur nanométrique reste un challenge technologique.

Après une étude bibliographique des technologies utilisées pour la réalisation de silicium en couches minces, nous allons présenter un nouveau procédé de fabrication démontrant la faisabilité technologique de membranes de silicium de taille micro-métrique et d'épaisseur nanométrique qui répondent parfaitement aux exigences morphologiques fixées par notre cahier des charges.

4.3.1 Couches minces de silicium et technologies utilisées : état de l'art

Le micro-usinage de volume et le micro-usinage de surface sont identifiés comme les deux techniques de gravure les plus utilisées dans le domaine des MEMS.

A Micro-usinage de volume

Le micro-usinage de volume est basé sur la structuration du substrat pour former la structure mobile tri-dimensionnelle du système MEMS. Il fait intervenir des étapes technologiques spécifiques telles que la gravure profonde du silicium qui nécessite la présence de couche d'arrêt pour la définition des micro-structures [285].

Le micro-usinage de volume peut être réalisé par la gravure de la face avant ou la face arrière du substrat. La gravure peut être effectuée par voie sèche ou humide. Un schéma de structures suspendues suite à la gravure profonde de la face arrière d'un substrat de silicium qui contient une couche d'arrêt est représenté figure 4.5.

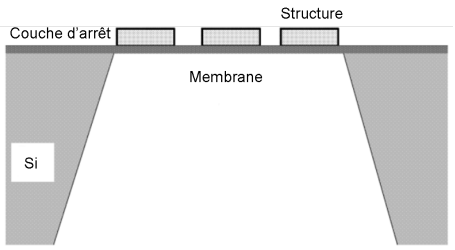


FIGURE 4.5 – Structures suspendues après un micro-usinage de volume [12].

La réalisation de membranes de silicium d'épaisseur nanométrique, en utilisant cette méthode de micro-usinage de volume, nécessite impérativement d'éviter les sur-gravures, afin de ne pas transpercer ou détériorer les membranes.

Le micro-usinage de volume permet d'avoir la structure mobile du système MEMS. Une deuxième structure (ou électrode) fixe est généralement nécessaire, notamment pour les systèmes capacitifs. Dans la plupart des cas, l'électrode fixe est localisée sur un deuxième substrat. Afin d'assembler les deux composants, plusieurs techniques

ont été développées. Parmi celles les plus utilisées on retrouve les techniques de collage ou les techniques de soudure anodique.

B Micro-usinage de surface

Le procédé de micro-usinage de surface est basé sur les techniques de dépôt de couches minces, d'oxydation, de gravure peu profonde ainsi que l'utilisation des couches sacrificielles. Un procédé typique consiste à déposer une couche sacrificielle sur la surface du substrat. Cette couche est ensuite structurée par lithographie et gravure. La structure mobile est déposée par dessus la couche sacrificielle. Celle-ci est ensuite gravée pour libérer la structure mobile du MEMS ou du NEMS [286]. La couche sacrificielle est souvent en SiO_2, ou en Si_3N_4 (nitrure de silicium). Après la fabrication des structures, une gravure humide de la couche sacrificielle est réalisée ce qui permet de former les cavités en dessous des structures mobiles. La gravure humide est généralement effectuée en utilisant une solution de HF, KOH, etc. Ces différentes étapes de fabrication de structures suspendues sont illustrées figure 4.6. La

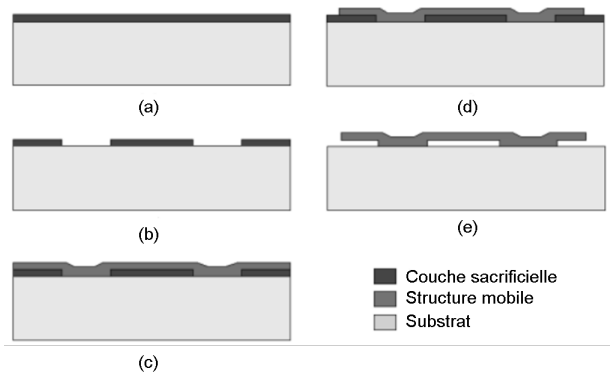


FIGURE 4.6 – Micro-usinage de surface : (a) dépôt et (b) structuration de la couche sacrificielle. (c) dépôt et (d) structuration de la structure mobile ; et (e) gravure de la couche sacrificielle [286].

profondeur des cavités obtenues varie de la centaine de nanomètres au micromètre. L'utilisation des outils de séchage supercritique est un moyen très répandu à ce stade pour éviter les forces de capillarités au moment du séchage des structures. L'épaisseur des structures suspendues est généralement supérieure au micromètre [12].

L'avantage du micro-usinage de surface est sa compatibilité avec les procédés et les standards de fabrication CMOS.

C Conclusion

Bien que les technologies de micro-usinage de volume ou celles de micro-usinage de surface aient souvent été utilisées pour réaliser les structures suspendues des MEMS, leur utilisation est limitée aux couches d'épaisseur micrométriques et sub-micrométriques.

Ces technologies ne répondent pas entièrement aux exigences de notre cahier des charges notamment à cause de l'épaisseur nanométrique difficile à atteindre via ces procédés.

4.3.2 Réalisation des membranes de silicium suspendues

Dans le cadre d'un projet de fin d'études[1] effectué dans notre laboratoire et à l'encadrement duquel j'ai participé, un procédé technologique innovant a été mis en place et réalisé en collaboration avec les équipes du département Composants Silicium du Leti. Ce procédé est basé sur l'association de procédés issus des deux types de technologies : (i) Le procédé de report de couche par collage issu des technologies de micro-usinage de volume (ii) Le procédé d'oxydation de couches minces issu des technologies de micro-usinage de surface.

Notre réalisation est conçue sur des substrats silicium mono-cristallin <100> de 200 mm de diamètre. Le principe du procédé technologique identifié et mis en place consiste à commencer par réaliser des cavités de tailles données dans un premier substrat (A) de silicium par une étape de photolitho-gravure (figure 4.7 A). Ensuite, un deuxième substrat (B) composé d'un substrat sacrificiel, d'une couche d'arrêt et d'une couche de silicium, est collé au dessus des cavités (figure 4.7 B). Finalement, les couches sacrificielles du substrat (B) sont gravées et le silicium est aminci (figure 4.7 C).

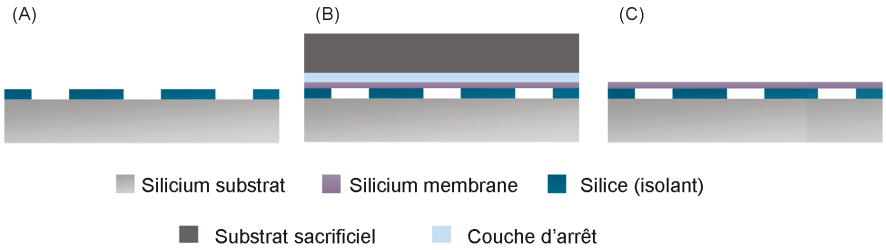


FIGURE 4.7 – Principe de la réalisation - (A) photolitho-gravure du substrat A. (B) Collage directe entre le substrat A et le substrat B. (C) Retrait des couches sacrificielles.

A Conception des cavités sur substrat de silicium

i) La Photolitho-gravure Cette étape permet de réaliser les cavités au dessous des membranes, dans le substrat (A) ayant préalablement subi une oxydation thermique sur 200 nm de profondeur. Deux jeux de motifs ont été dessinés : le premier est un réseau carré de trous de 1 µm de diamètre au pas de 10 µm répartis uniformément sur toute la surface de la plaque de 200 mm (voir figure 4.8.A). Le second est composé d'un réseau de trous similaires mais reliés entre eux dans une direction par un canal de 250 nm de large (voir figure 4.8.B). Ces deux jeux de motifs se justifient par la diversité des modalités de collage qui seront mis en œuvre. Les canaux reliant les trous dans l'épaisseur de la silice sont destinés à équilibrer les pressions internes et externes s'exerçant sur les membranes.

Après une étape de photolithographie, les plaques sont gravées par voie sèche afin de retirer l'oxyde thermique et de former les cavités.

ii) Le collage direct Il existe plusieurs techniques de collage de substrats. Le collage direct a l'avantage d'être simple à réaliser puisqu'il ne nécessite aucune couche

1. Stage de Cyril Curado de Février à Juillet 2012

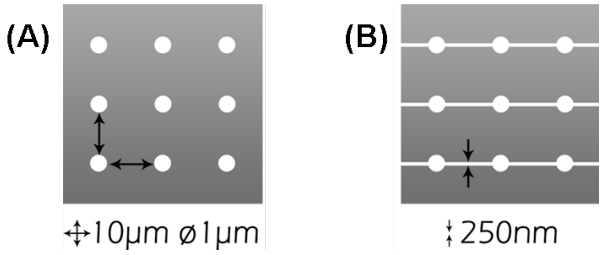


FIGURE 4.8 – Masque de lithographie des cavités de 1 µm de diamètre réparties sur une matrice de 10 µm x 10 µm (A) non reliées entre elles et (B) reliées par des rainures de 250 nm de large.

intermédiaire ou produit de collage et il en résulte des liaisons très solides entre les deux substrats collés. Il requiert impérativement une grande propreté des surfaces ainsi qu'une bonne planéité des substrats.

Le collage direct se réalise en trois étapes :

1. Le positionnement : consiste à placer les plaques A et B l'une sur l'autre et donc d'approcher les surfaces à coller. Aucun alignement n'est nécessaire à ce stade.
2. Le contact : En appuyant ponctuellement sur la périphérie des plaques à l'aide d'un stylet on réalise le contact des deux surfaces à partir de ce point. Il en résulte une force attractive entre les surfaces, qui est majoritairement due aux forces électrostatiques. Cette attraction se transmet de proche en proche et réalise le contact sur toute l'interface de collage en évacuant l'eau adsorbée.
3. Le recuit s'effectue généralement entre 100 °C et 1100 °C. Il permet de lier les substrats à l'aide de liaisons covalentes (Si–O–Si).

Nous avons scellé nos deux types de motifs dans deux atmosphères différentes : (i) à pression atmosphérique et (ii) à basse pression de 200 mbar. Les plaques collées à faible pression ont été recuites à 1100 °C tandis que les autres plaques collées à pression atmosphérique ont été recuites à 300 °C pour éviter d'endommager l'interface de collage par la dilatation de l'air emprisonné. Nous avons donc quatre plaques de 200 mm intégrées de membranes suspendues.

iii) Le Retrait des couches sacrificielles A ce stade, il faut retirer les couches sacrificielles (substrat sacrificiel et couche d'arrêt) du substrat B. Un meulage grossier et un meulage fin sont utilisés pour réduire l'épaisseur du substrat sacrificiel de plusieurs centaines à quelques dizaines de micromètres.

Afin de retirer le substrat sacrificiel restant, une gravure humide sélective est effectuée. Par exemple, lorsque le substrat sacrificiel est en silicium, c'est l'hydroxyde de Tetramethyl d'ammonium (TMAH) qui est utilisé.

Finalement, la couche d'arrêt est retirée par gravure humide sélective. Par exemple, lorsque la silice est utilisée en tant que couche d'arrêt, c'est à l'acide fluorhydrique HF qu'elle est gravée.

B Amincissement

A ce stade, nous disposons de membranes de silicium suspendues de 70 nm d'épaisseur. Le but de cette étape est de réaliser l'amincissement des couches de

silicium afin d'obtenir des membranes suspendues de 10 nm seulement d'épaisseur. L'amincissement est difficilement réalisable par voie humide à cause du caractère isotrope de ce type de gravure. Par ailleurs, un amincissement par voie sèche, par bombardement de la surface d'ions non réactifs, serait potentiellement destructeur pour nos membranes. Nous avons donc opté pour une gravure ionique réactive, la RIE (Reactive Ion Etching). Cette gravure se réalise dans une chambre à vide dans laquelle les gaz réactifs sont injectés dans un réacteur basse pression. Parmi les principaux gaz utilisés pour graver le silicium, on trouve le CF_4 et le SF_6 utilisés avec un gaz oxydant.

Après de nombreux ajustements des paramètres du procédé de gravure, nous avons établi un protocole d'amincissement des membranes par cette méthode de gravure. Le silicium est gravé dans un réacteur RIE (NEXTRAL) en utilisant un mélange de CF_4 (50.5 sccm) et de O_2 (2.8 sccm) avec une puissance de 60 W et en ajustant le temps de gravure en fonction de l'épaisseur souhaitée.

4.3.3 Caractérisation morphologique des membranes

Les membranes de silicum sont observées au microscope optique, au microscope électronique à balayage ainsi qu'au microscope à force atomique. Les premières observations s'effectuent à la sortie du lot de la salle blanche du Leti. Ensuite, d'autres observations s'effectuent au cours et à la fin de l'étape d'amincissement de la couche de silicium. Le but de ces observations est de mesurer les dimensions des membranes et d'évaluer la qualité de la suspension des membranes, la rugosité de la surface ainsi que les défauts sur les plaques.

A Avant amincissement

i) Dimensions des membranes Afin de mesurer les dimensions des membranes, nous effectuons des observations au microscope électronique à balayage. Nous réalisons un clivage des plaques et nous observons les membranes par la tranche en inclinant le porte échantillon soit de 45°soit de 90°pour mesurer les épaisseurs des différentes couches des structures (voir figure 4.9).

Les observations au MEB montrent des membranes de silicium suspendues dont les dimensions sont conformes avec celles du carnet de lot. Ces dimensions sont résumées dans le tableau 4.2.

TABLE 4.2 – Les dimensions des membranes de silicium mesurées avant amincissement.

Dimensions	
Diamètre	1 µm
Épaisseur	70 nm
Gap	200 nm
Pas	10 µm

ii) Suspension des membranes La suspension des membranes s'est déroulée en utilisant la technique de collage d'un substrat (B) sur un substrat structuré qui présente déjà des cavités. Afin d'évaluer le taux de reproductibilité de la suspension, nous avons observé différents échantillons de membranes de silicium en utilisant le

MEB. Les observations au MEB permettent facilement de distinguer les membranes suspendues de celles qui se sont effondrées au cours du procédé. Nous avons noté un taux de reproductibilité très encourageant. Environ 90% des membranes de silicium sont suspendues. L'effondrement de certaines membranes pourrait être dû à la présence de défauts locaux au niveau de la structure. La figure 4.9 montre une dizaine de membranes suspendues au dessus des cavités de 200 nm de profondeur. Seule une membrane est effondrée dans cette zone d'observation.

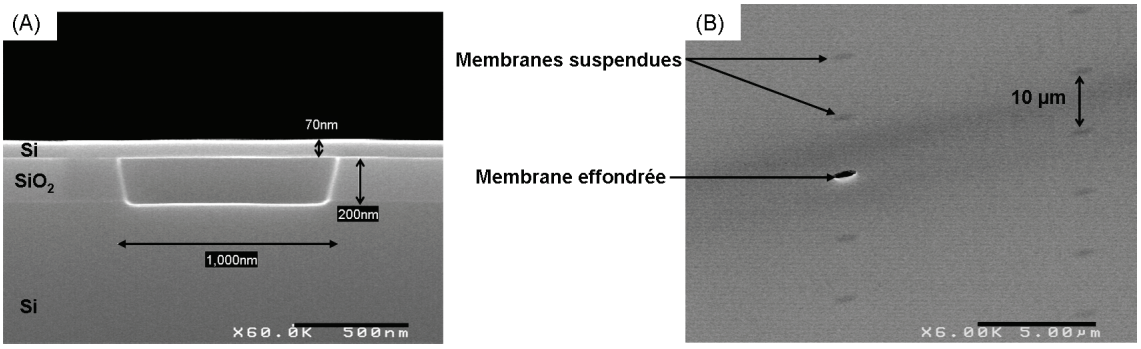


FIGURE 4.9 – Images MEB de (A) membrane de silicium suspendue d'épaisseur 70 nm observée après clivage avec une inclinaison de 90 °et (B) réseau de membranes de silicium. La zone ne contient qu'une seule membrane effondrée.

iii) Défauts Malgré une homogénéité globale des différentes plaques, nous avons observé quelques défauts ponctuels. Nous avons constaté au microscope optique la présence de zones sur lesquelles la silice du substrat A est à nu. Ces zones sont dépourvues de la couche de silicium rapportée par le collage. Ces défauts localisés semblent correspondre à des défauts dans l'interface de collage. Ces zones non collées auraient été arrachées lors des étapes d'amincissement mécanique par meulage.

B Après amincissement

i) Épaisseur Afin de mesurer l'épaisseur des membranes après les tests d'amincissement, nous avons opté pour le l'observation au MEB. Les échantillons sont découpés et ensuite observés au MEB avec une inclinaison du porte-échantillon de 90 °. La figure 4.10 représente une image MEB d'une membrane de silicium après amincissement et clivage.

Nous avons mesuré une épaisseur moyenne de 12 nm ± 3 nm pour des membranes amincies avec les conditions optimales identifiées en B page 90. L'incertitude sur l'épaisseur est liée à la résolution du MEB utilisé ainsi qu'à la charge de la couche observée.

ii) Rugosité Nous avons observé les membranes de silicium après amincissement en utilisant la microscopie à force atomique en mode contact. Les données ont été traitées afin d'estimer la rugosité de surface en utilisant un logiciel de traitement de données AFM [2]. Nous avons obtenu une rugosité qui varie de 3 à 4 nm pour tous les échantillons issus des différentes configurations de collage sous vide et à pression atmosphérique. Un tableau récapitulatif des différents résultats d'observations mesures

2. Nanoscope 5.31

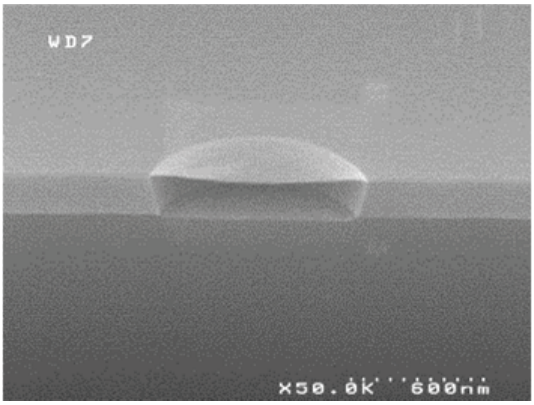


FIGURE 4.10 – Image MEB d'une membrane de silicium après amincissement. L'échantillon est clivé et ensuite observé avec une inclinaison de 90 °.

à l'AFM des membranes de silicium suspendues à la fin de l'étape d'amincissement est représenté figure 4.11.

iii) Contraintes résiduelles Lors des observations au MEB et à l'AFM, nous avons remarqué que les membranes présentent différentes formes. En effet, nous avons observé des membranes concaves, des membranes convexes et des membranes planes (voir figure 4.11). Certaines membranes possèdent donc des contraintes internes issues des différentes étapes du procédé technologique. Ces contraintes ont été observées dans les deux configurations d'assemblage sous vide ou à pression atmosphérique. Un tel phénomène de contraintes résiduelles est très connu dans le domaine des couches minces. Il est généralement relié à une discordance des réseaux cristallins, à l'interface des matériaux assemblés, ou encore à la différence entre les coefficients de dilatation thermique des matériaux ainsi qu'aux procédures de croissance des couches minces [287].

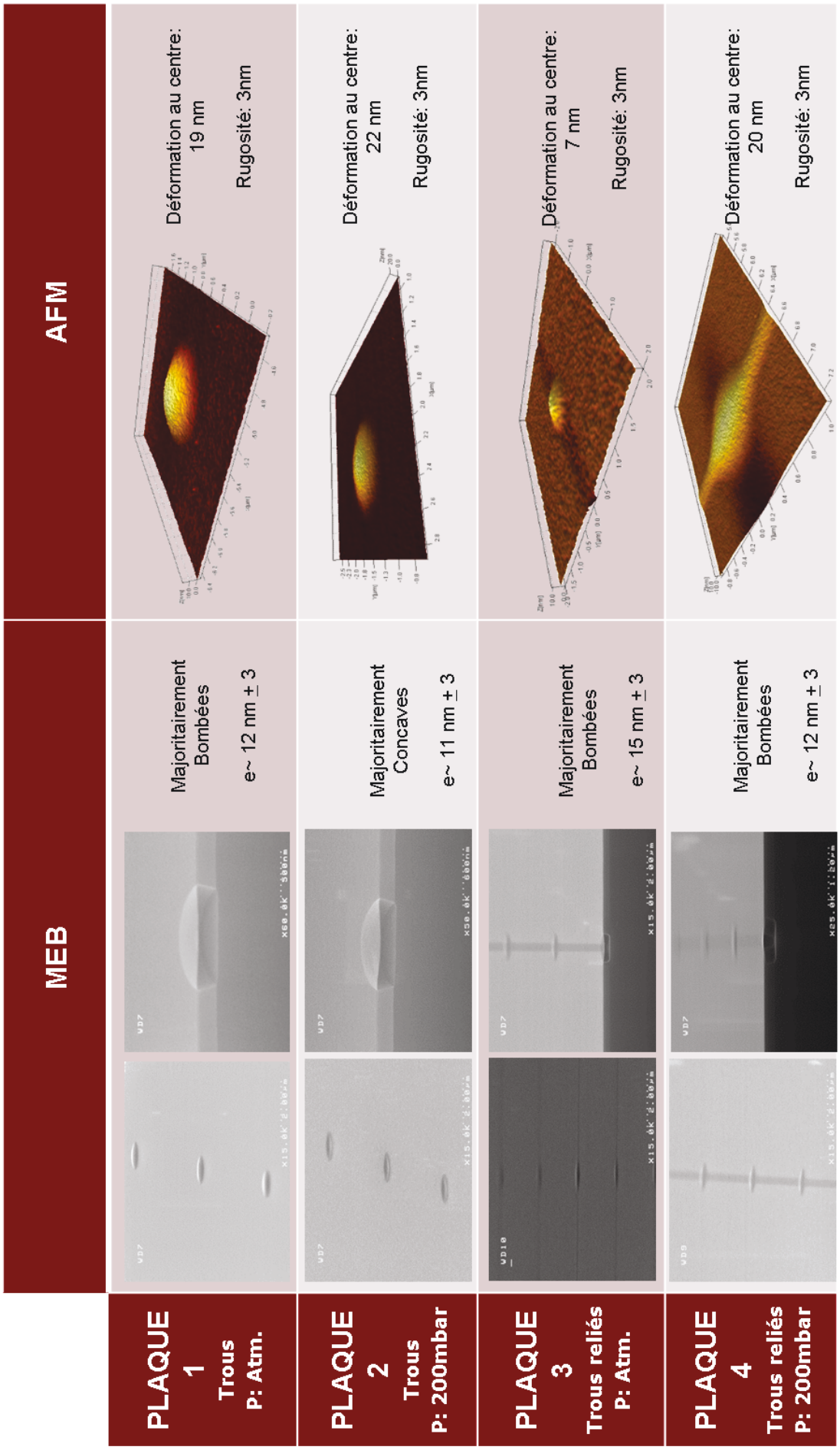


FIGURE 4.11 – Tableau récapitulatif des résultats d'observation et de mesures à l'AFM et au MEB des membranes de silicium suspendues à la fin de l'étape d'amincissement. Les membranes ont été assemblées dans différentes conditions de pression. Les épaisseurs e mesurée sont comprises entre 11 à 15 nm. La rugosité de surface est de 3 nm. Ce tableau est issu des travaux de stage de Cyril Curado.

4.3.4 Conclusion

Grâce à un protocole innovant et intégrable, des membranes de silicium de 1 µm de diamètre, d'épaisseur nanométrique et de faible rugosité de surface ont été réalisées. Ce protocole apporte de nouvelles perspectives sur les méthodes de fabrication de micro-membranes notamment grâce à l'utilisation du collage direct. Les premiers tests d'amincissement de ces membranes ont été réalisés par gravure ionique réactive en environnement gazeux CF_4. Cette étude d'amincissement a démontré la faisabilité de la suspension de membranes micrométriques de silicium aux épaisseurs nanométriques.

Chapitre 5

Matériaux et procédés technologiques associés

Les chapitres précédents de cette partie se sont articulés autour de la nature des matériaux choisis pour réaliser des membranes de taille micrométrique et d'épaisseur nanométrique. La large gamme de matériaux de natures et de structures différente a nécessité la mise en place et/ou l'optimisation de procédés technologiques qui leur sont appropriés. Ces derniers se sont ainsi montrés de complexité variable et ont nécessité des moyens de mise en œuvre qui nous sont plus ou moins accessibles. Différentes collaborations avec des laboratoires extérieurs ont été mises en place pour la réalisations des films ultra-minces qui constituent les nanomembranes.

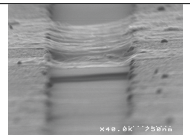
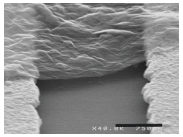
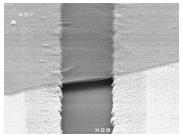
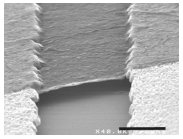
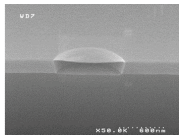
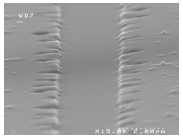
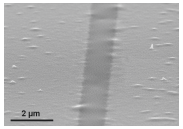
En effet, certains de ces procédés ont été réalisés intégralement d'une manière autonome au sein de nos laboratoires (membranes de nanotubes de carbone). D'autres procédés ont été réalisés partiellement en collaboration avec des équipes de laboratoires extérieurs (fabrication et transfert de films de graphène et de graphène oxydé). La structuration et la suspension de ces films ont été réalisées par la suite d'une façon autonome dans nos laboratoires. Quant aux membranes de silicium, nous avons pu profiter de l'expérience du Leti dans le domaine de la micro-électronique du silicium, et nous avons ainsi réalisé une grande partie du procédé technologique associé dans les salles blanches du Leti.

La diversité des matériaux et des procédés technologiques qui leur sont associés a naturellement engendré des résultats technologiques de rendements variables en terme de dispositifs fonctionnels obtenus à la fin d'un procédé de fabrication.

Un tableau récapitulatif est représenté à la page suivante afin de résumer les étapes clés des procédés utilisés ainsi que les propriétés morphologiques les plus pertinentes des membranes suspendues obtenues.

L'étape de la suspension des membranes par gravure de la couche sacrificielle est apparue comme une étape critique dans nos procédés de fabrication. Nous avons alors essayé différentes méthodes de gravure et de séchage. La méthode de gravure au HF vapeur s'est révélée prometteuse pour limiter l'impact des forces de capillarité responsables de l'effondrement des membranes. Bien que cette méthode nous ait permis d'obtenir des membranes suspendues, le taux de reproductibilité observé ne dépasse pas les 50 %.

Le problème de reproductibilité s'est trouvé fortement diminué lorsque nous avons abordé les techniques de report de couches sur des substrats structurés. Un taux de reproductibilité de 80 à 90% a été observé.

Matériau	Image MEB	Obtention	Dépôt	Suspension	Rendement	Total	Dimensions	Épaisseur	Aspect
NTCs		arc électrique	DEP	gravure	10%	110	0.8 - 1.6µm	8 - 20 nm	discontinue
Graphène		croissance	tampon de résine	gravure	10%	40	1.4 - 1.6µm	9.6	froissé
GO		exfoliation chimique	BDM	gravure	40%	90	1.4 - 1.8µm	1.5 - 4.5 nm	lisse
NiGo		Evaporation (Ni) / Exfoliation chimique (Go)	BDM	gravure	40%	30	1.4 - 1.8µm	6.5 - 9.5 nm	lisse
Si		Si/couches sacrificielles	Collage	report de couche	90%	100	1 µm	12 nm	lisse
DLC		ECR	tampon de résine	report de couche	80%	50	1.2 - 2.8 µm	2 - 10 nm	lisse
NiDLC		ECR	tampon de résine	report de couche	80%	50	1.2 - 2.8 µm	4 - 9 nm	lisse

Chapitre 6

Conclusion

Notre cahier des charges relatif à la réalisation d'un transducteur acoustique de surface micrométrique, avec un rapport signal/bruit important, exige la réalisation de membranes suspendues de taille micrométrique et d'épaisseur nanométrique.

Dans cette partie, nous avons mis en place des procédés technologiques qui permettent de réaliser des membranes suspendues à partir de matériaux de différentes natures structures. Grâce à ces procédés, nous avons réalisé des membranes suspendues de nanotubes de carbone alignés, de graphène, de graphène oxydé et des composés dérivés en assemblant du graphène oxydé avec une couche nanométrique de nickel, de DLC, de NiDLC ainsi que des membranes suspendues de silicium.

Des caractérisations morphologiques au MEB et à l'AFM nous ont permis de mesurer la faible épaisseur de ces membranes. Des épaisseurs comprises entre 2 et 20 nm ont été mesurées pour ces différentes membranes.

Nous allons maintenant aborder le cœur de notre propos ; à savoir l'étude des propriétés mécaniques de ces couches et leur déformation sous l'action d'une force électrostatique.

Quatrième partie

Étude des propriétés mécaniques des membranes ultra-fines

Chapitre 1

Introduction et objectifs

1.1 Propriétés mécaniques des matériaux

Une propriété mécanique est une propriété caractéristique d'un matériau qui décrit son comportement lorsqu'il est soumis à une ou plusieurs contraintes mécaniques. Sous l'effet d'une même contrainte, les matériaux ne réagissent pas tous de la même façon. Des exemples de propriétés mécaniques sont la dureté, la fragilité, la ductilité, l'élasticité, la rigidité, etc.

1.2 Propriétés mécaniques des films ultra-minces *versus* celles du matériau massif

Plusieurs études expérimentales ont montré que les films minces ont un comportement mécanique différent de celui du matériau massif [288–297]. A titre d'exemple, une étude comparative des propriétés mécaniques d'un film mince de cuivre et de celle du cuivre massif a été menée par l'équipe de Fertig et al. [289]. La figure 1.1 montre le comportement mécanique d'une couche de Cu de 1 µm d'épaisseur déposée sur un substrat de Si, déterminée durant un cycle thermique avec une température qui varie de la température ambiante à 600°C [298]. La déformation du film provient de la dilatation thermique dûe à la différence entre le coefficient de dilatation thermique du Cu et celui du substrat Si. Sur la même figure, on représente les résultats de simulation de cette même expérience. La simulation est basée sur les équations empiriques de plasticité des milieux continus développées pour décrire la déformation dans le matériau Cu massif. Cette simulation prend comme paramètres d'entrée les propriétés mécaniques du matériau massif [299] ainsi que les dimensions micrométriques du film de Cu [300]. Les résultats de simulation prédisent un profil hystéresis de la déformation en fonction de la contrainte totalement différent de celui mesuré expérimentalement.

Plusieurs travaux ont été menés dans le but de comprendre l'origine de la différence entre les résultats expérimentaux sur les films minces et les résultats prédits par les simulations basées sur les lois d'échelles développées pour des matériaux massifs [298, 301–304].

En plus de l'épaisseur du matériau, d'autres facteurs peuvent modifier les propriétés mécaniques des films minces. En effet, durant les procédés de fabrication et d'intégration, les films subissent des traitements qui peuvent modifier leurs pro-

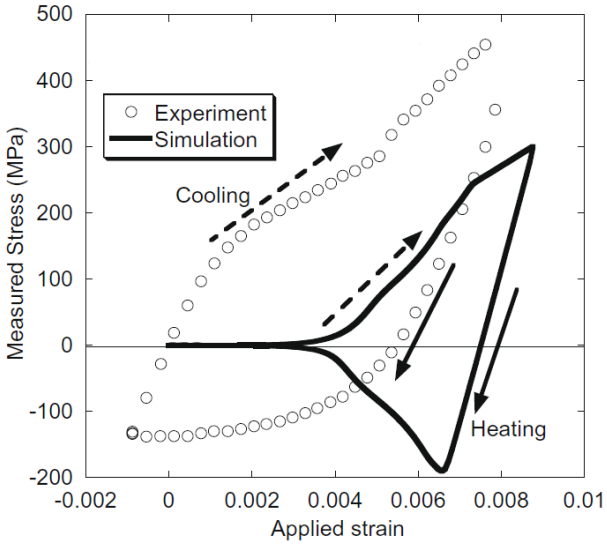


FIGURE 1.1 – Figure issue des travaux de Fertig et al. [289]. Résultats expérimentaux (cercles) et résultats théoriques issus des simulations(ligne continue) des courbes de contrainte-déformation obtenues en réalisant un cycle thermique sur un film de Cu de 1 µm d'épaisseur sur un substrat de Si. Dans ces simulations, on a utilisé les propriétés mécaniques du matériau massif combinées avec les dimensions caractéristiques du film mince. Les deux courbes ne coïncident pas. Ceci met en évidence le fait que les films minces se comportent différemment du matériau massif.

priétés mécaniques [305]. A titre d'exemple, deux études parallèles [272, 306] ont été réalisées sur des membranes de graphène obtenu par exfoliation mécanique du graphite [82]. Lee et al. ont mesuré un module d'Young de 1 TPa [306], tandis que Frank et al. ont mesuré un module d'Young de 0.5 TPa [272].

Ces différentes études mettent en évidence le fait qu'un matériau de faible épaisseur a des propriétés mécaniques différentes de celles du matériau massif et que ses propriétés mécaniques sont influencées par le procédé de fabrication qu'il a subi. Une estimation imprécise des propriétés mécaniques du matériau a une répercussion directe sur la prédiction du comportement du dispositif dans lequel il est intégré [307] (fréquence de résonance, facteur de qualité, bande passante, amplitude de vibration, etc.).

Le but de notre étude est de maximiser l'amplitude de déplacement des nano-membranes sous l'action d'une force électrostatique. Nous avons démontré analytiquement, dans la deuxième partie de ce manuscrit, que le déplacement des nano-membranes évolue exponentiellement en fonction de leur module de rigidité. Une détermination expérimentale du module de rigidité des différentes membranes réalisées durant cette étude est donc nécessaire pour avoir une estimation réaliste de leurs amplitudes de déplacement sous l'action d'une force électrostatique.

1.3 Objectifs

Cette partie sera articulée autour de la caractérisation électromécanique des nano-membranes suspendues dans le but d'une part d'estimer leur module de rigi-

dité, et d'autre part de mesurer leur amplitude de déplacement effective sous l'action d'un champ électrostatique.

Nous débuterons cette partie par une étude des différentes méthodes expérimentales utilisées dans la littérature afin d'estimer le module de rigidité des membranes ultra-fines. Cette étude bibliographique nous mènera à identifier une méthode classique et à l'adapter à la géométrie ainsi qu'aux contraintes mécaniques de nos membranes afin de mesurer leurs modules de rigidité.

En deuxième lieu, nous mettrons en place et nous validerons un protocole de mesure adapté aux structures suspendues, qui permet de mesurer *in situ* l'amplitude de déformation en chaque point d'une membrane suspendue sous l'action d'une force électrostatique avec une résolution latérale et axiale nanométrique.

Une méthode innovante basée sur l'estimation du module de rigidité de membranes suspendues à partir du déplacement électrostatique sera proposée. Les résultats seront comparés avec ceux issus de la méthode classique.

Nous conclurons cette partie par un bilan comparatif des performances des différentes membranes étudiées en terme d'amplitude de déplacement afin de déduire les meilleurs candidats pour la fabrication des micro-transducteurs acoustiques capacitifs.

Chapitre 2

État de l'art : méthodes expérimentales de mesure du module de rigidité

Le module de rigidité D est défini par $Eh^3/12(1\text{-}\nu^2)$ avec E, h et ν le module d'Young, l'épaisseur et le coefficient de Poisson du matériau, respectivement. D est souvent estimé expérimentalement en utilisant des méthodes qui mettent en jeu des forces soit localisées soit réparties sur la totalité de la structure sous test. Parmi la première catégorie de méthodes, on trouve essentiellement la nanoindentation [308–312] et la flexion trois point [69, 271, 272, 306, 313]. Parmi la deuxième catégorie, on trouve des méthodes basées sur la mesure de la fréquence de résonance de la structure [314–319], sur la tension de collage [320] ou sur la déformation de la structure sous l'action d'une différence de pression (Bulge test) [58–60].

Toutes ces méthodes permettent de donner, soit une estimation directe de D (flexion trois point, fréquence de résonance, Bulge test), soit une estimation indirecte de D en donnant une estimation du module d'Young E et/ou le coefficient de Poisson ν du matériau (nanoindentation, collage électrostatique). Dans ce cas, l'épaisseur h est déterminée d'une manière indépendante. L'ensemble des valeurs obtenues permet d'estimer le module de rigidité.

2.1 Méthodes basées sur l'application d'une force localisée

2.1.1 Nanoindentation

La nanoindentation est l'une des méthodes les plus répandues dans l'estimation des propriétés mécaniques des couches minces et épaisses [308–312]. Cette méthode est souvent utilisée pour la caractérisation de structures non suspendues. La nanoindentation consiste à exercer une force locale sur l'échantillon avec une pointe rigide. Des courbes de la force exercée en fonction de la distance de pénétration de la pointe dans l'échantillon sont ensuite enregistrées. L'AFM peut être utilisé comme indenteur, mais il existe aussi des nanoindenteurs commercialisés capables de mesurer avec précision la force exercée et la distance de pénétration.

Le module d'Young réduit E_r (de l'ensemble indenteur-film) est obtenu, selon

Oliver et Pharr [321], en fonction de la force d'indentation P_i et de la distance de pénétration l_i par

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\delta\sqrt{A}}\left(\frac{dP_i}{dl_i}\right) \tag{2.1}$$

Dans le cas d'un indenteur de Berkovich (indenteur répandu de géométrie connue), $\delta = 1.034$ et le module d'Young réduit est aussi donné par

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \tag{2.2}$$

E, ν, E_i et ν_i sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau testé et le module d'Young et le coefficient de Poisson de la pointe de l'indenteur utilisé. A est la surface de contact projetée dans le plan de l'échantillon. Sa valeur dépend de la géométrie de la pointe utilisée. Cette géométrie n'est généralement pas décrite par une simple forme (sphérique, conique, pyramidale). Son rayon de courbure est souvent inconnu. Il faut donc le mesurer avec précision pour éviter qu'il entraîne une incertitude dans l'estimation du module d'Young E, lors de l'interprétation des courbes de force en fonction de la distance pénétration.

Afin d'éviter toute influence du substrat pendant l'indentation, il est nécessaire de limiter le rapport entre la distance de pénétration l_i et l'épaisseur du film h (l_i/h) à 10% [310,322]. Ceci rend cette technique inappropriée aux films d'épaisseurs inférieures à quelques dizaines de nanomètres.

2.1.2 Flexion trois points

Cette technique est largement répandue dans la littérature. Elle a été utilisée par plusieurs équipes pour caractériser les propriétés mécaniques de matériaux unidimensionnels suspendus tels que les nanotubes [323,324] et les nanofils [325] et de matériaux bidimensionnels suspendus tels que le graphène [69,271,272,306,313] ou le MoS_2 [95,326,327].

Les expériences de flexion trois points consistent à exercer une force ponctuelle au centre d'une membrane suspendue en utilisant une pointe AFM ou un nanoindenteur. La force appliquée entraine le déplacement hors plan de la membrane. La mesure du déplacement de la membrane en fonction de la force appliquée en son centre permet d'estimer sa raideur. Une illustration schématique de telles expériences est représentée figure 2.1.

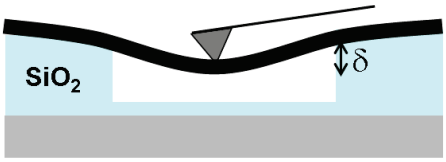


FIGURE 2.1 – Vue de profil d'une membrane en flexion sous l'action d'une force ponctuelle exercée par une pointe AFM en son centre.

Dans le cas général des membranes, la relation entre une force F appliquée au centre d'une membrane suspendue et le déplacement hors plan δ est donnée par

Jozwik et al. [328] sous la forme suivante

$$F = \frac{Eh^3}{12\alpha(1-\nu^2)a^2 g(k_0)}\delta + C(\nu, \frac{\delta}{h}, k_0)\frac{Eh}{a^2}\delta^3 \tag{2.3}$$

a, h, E, ν sont respectivement la largeur de la membrane, son épaisseur, son module d'Young et son coefficient de Poisson. α et C sont des constantes qui dépendent de la géométrie de la membrane. $g(k_0)$ est un coefficient qui dépend du stress initial de la membrane. Dans le cas d'une membrane sans stress initial, on a $g(k_0) = 1$.

Les constantes α et C sont généralement déterminées par des simulations éléments finis.

Le premier terme de l'équation 2.3 représente une relation linéaire entre le déplacement de la membrane et la force appliquée. Cette relation est issue de la loi de Hooke [57], valable uniquement aux petits déplacements, exprimée souvent par

$$F = k\delta \tag{2.4}$$

k est appelée constante de raideur de la structure. Elle dépend de ses propriétés mécaniques et de ses dimensions. Dans le cas de membranes, d'après les équations 2.3 et 2.4, la constante de raideur k peut être exprimée par

$$k = \frac{Eh^3}{12\alpha(1-\nu^2)a^2 g(k_0)} \tag{2.5}$$

Quant au deuxième terme de l'équation 2.3, il représente une relation cubique entre le déplacement de la membrane et la force appliquée. Ce terme devient dominant dans le cas de grands déplacements c.à.d lorsque $\delta \gg$ h.

Cette méthode de flexion trois point a été utilisée dans notre laboratoire, pour estimer le module d'Young de faisceaux de nanotubes de carbone alignés [78]. Elle consiste à considérer la membrane de nanotubes alignés comme un réseau de faisceaux de nanotubes indépendants. A partir des expérimentations de flexion trois points, et en utilisant la théorie d'Euler Bernoulli pour les poutres, un module d'Young E de 1 TPa a été estimé.

2.2 Méthodes basées sur l'application d'une force répartie

2.2.1 Fréquence de résonance

Cette méthode est répandue dans la caractérisation des propriétés mécaniques des structures suspendues [314–319]. Elle est basée sur la mesure de la fréquence de résonance. La structure est excitée à sa fréquence de résonance en utilisant généralement une excitation électrostatique [329], une excitation optique [330] ou une excitation thermique [331]. Quant à la détection, elle est souvent optique.

La fréquence de résonance d'une structure dépend de ses dimensions ainsi que des propriétés du matériau qui la constitue. Généralement les expressions analytiques de la fréquence de résonance sont connues dans la littérature pour des structures de géométries poutre, circulaire ou carré, et de conditions aux limites encastrées, libres ou supportées.

A titre d'exemple, pour une plaque circulaire encastrée sur les bords, de rayon a, d'épaisseur h, de module d'Young E et de coefficient de Poisson ν, la fréquence de résonance au premier mode est donnée par [332]

$$f = \frac{10.22^2}{2\pi a^2}\sqrt{\frac{Eh^3}{12\gamma(1-\nu^2)}} \tag{2.6}$$

γ est la masse par unité de surface de la plaque.

Bien qu'elle soit fiable, cette méthode nécessite une bonne connaissance du modèle théorique qui régit le mouvement de la structure. D'autre part, l'excitation électrostatique ou thermique de la structure sous test requiert la mise en place des connexions électriques adaptées aux fréquences de résonance.

2.2.2 Bulge test

Le *Bulge test* est l'une des premières techniques qui ont été utilisées pour mesurer le module d'Young E et le stress résiduel σ_r de films minces suspendus. Le dispositif est une membrane suspendue (de forme circulaire, carrée ou rectangulaire) ancrée sur un support au niveau de ses bords. La membrane est soumise à une différence de pression Δp entre la pression dans la cavité et celle dans le milieu extérieur. Son déplacement est mesuré en fonction de la différence de pression qui lui est appliquée. Une illustration d'une membrane en déplacement sous l'action d'une différence de pression Δp est représentée figure 2.2.

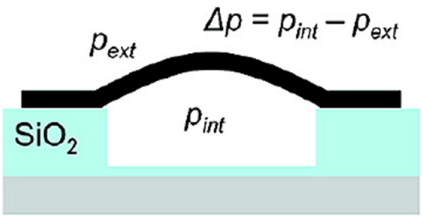


FIGURE 2.2 – Vue de profil d'une membrane en flexion sous l'action d'une différence de pression Δp [60].

Pour une plaque rectangulaire d'épaisseur h et de largeur 2a, la relation entre la différence de pression Δp et le déplacement δ est donnée par

$$\Delta p = C_1\frac{h\sigma_r}{a^2}\delta + C_2(\nu)\frac{hE}{a^4}\delta^3 \tag{2.7}$$

Les constantes C_1 et C_2 sont déterminées par éléments finis et ont pour valeurs respectives 3.45 et 2.48 pour un coefficient de Poisson $\nu = 0.25$ [333].

Cette technique a été utilisée par plusieurs équipes dans le but de mesurer les propriétés mécaniques (E et/ou σ_r) de membranes ultra-fines de DLC [59], graphène [60], AlN [58], etc.

2.2.3 Collage électrostatique ou M-Test

La technique de collage électrostatique est une technique exclusivement appliquée aux structures conductrices suspendues. Elle est basée sur la mesure de la tension

de collage (*Pull in*) d'une série de structures MEMS de différentes dimensions. Une force électrostatique est appliquée sur la membrane mobile jusqu'au collage de celle-ci. La tension de collage est reliée à la géométrie et aux propriétés mécaniques du matériau qui constitue la membrane. La combinaison des résultats expérimentaux (tension de collage en fonction des dimensions de la structure) et d'une modélisation électromécanique du mouvement de la membrane au moment du collage, permet de déduire les propriétés mécaniques de la membrane [320,334]. A titre d'exemple, dans le cas d'une poutre de longueur l, encastrée des deux côtés, suspendue au dessus d'un gap de profondeur d_0 et de permittivité diélectrique ϵ l'expression de la tension de collage est donnée par Li et al. [271] sous la forme suivante

$$V_{collage} = \sqrt{\frac{256 d_0^3 E h^3}{27 \epsilon l^4}} \tag{2.8}$$

Bien qu'elle permette d'estimer directement le module d'Young à partir de la tension de collage, cette technique présente l'inconvénient d'être destructive pour les structures sous test puisqu'elle nécessite le collage de la membrane mobile qui est souvent un phénomène irréversible.

2.3 Bilan et choix des méthodes d'estimation du module de rigidité

Nous avons précédemment vu que les expériences de nanoindentation deviennent plus pertinentes à partir de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur des membranes puisque l'épaisseur doit être au moins dix fois supérieure à la distance de pénétration. D'autre part, la méthode de collage électrostatique est destructive pour les structures. Ces deux méthodes sont donc à écarter.

Les méthodes de fréquence de résonance et de bulge test sont pertinentes dans notre étude mais nécessitent des équipement adaptés.

La méthode de flexion trois points est identifiée comme une méthode non destructive, directe et rapide. Dans la suite, nous allons utiliser cette méthode basée sur l'application d'une force ponctuelle avec une pointe AFM au centre de la membrane et l'étude de la déformation qui en résulte.

Dans un deuxième temps, nous allons mettre en place une nouvelle méthode inspirée de la méthode du Bulge test. Contrairement au Bulge test qui nécessite l'application d'une pression, une force homogène sur la totalité de la membrane, notre méthode est basée sur l'application d'une force électrostatique qui dépend de la déformation en tout point de la membrane. Cette technique va nous permettre d'une part d'estimer les modules de rigidité de nos nanomembranes et d'autre part de mesurer leurs amplitudes de déplacement en fonction de la tension de polarisation qui leur est appliquée. Cette configuration représente le principe de base de fonctionnement des microtransducteurs capacitifs.

Chapitre 3

Modélisation d'une plaque soumise à une force ponctuelle

3.1 Introduction : les modèles dans la littérature

La relation entre une force F appliquée au centre d'une membrane suspendue et son déplacement hors-plan δ a été donnée par l'équation 2.3 du chapitre précédent. Cette relation comporte un premier terme linéaire, issu de la loi de Hooke, et un deuxième terme non linéaire. Le premier terme est dominant dans le cas des petits déplacements ($\delta <$ h) tandis que le deuxième terme devient dominant dans le cas des grands déplacements. Le cas linéaire étant suffisant pour déterminer la constante de raideur de la membrane et plus commode à calculer que le cas non linéaire, nous allons dans la suite de cette étude nous contraindre à rester dans le régime linéaire et à n'étudier que les petits déplacements de la membrane.

La détermination du module de rigidité d'une membrane à partir de la constante de raideur en son centre nécessite une bonne connaissance du modèle analytique linéaire qui relie la constante de raideur au module de rigidité. L'adaptation de la relation linéaire à la géométrie et aux conditions aux limites de la membrane est nécessaire.

Dans le cas de matériaux unidimensionnels, c'est le modèle de poutre encastrée des deux côtés, selon la théorie d'Euler Bernoulli qui néglige l'influence du cisaillement, qui est utilisé pour déduire la relation entre la constante de raideur et le module d'Young du matériau. Cette relation s'écrit sous la forme

$$k = 192\frac{Eh^3 l}{12L^3} \tag{3.1}$$

l et L sont respectivement la largeur et la longueur de la poutre.

Dans le cas de matériaux bidimensionnels, la relation entre la constante de raideur et le module d'Young de la membrane est considérablement différente. Elle dépend fortement de la géométrie et des conditions aux limites.

Dans le cas général, cette relation s'écrit sous la forme

$$k = \frac{Eh^3}{12\alpha(1-\nu^2)a^2 g(k_0)} \tag{3.2}$$

Dans le cas où la membrane ne présente pas de stress initial, on a $g(k_0) = 1$. Le coefficient α reste à calculer en fonction de chaque géométrie.

On rappelle que le module de rigidité d'une membrane est défini par

$$D = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)} \tag{3.3}$$

Pour les membranes circulaires de rayon r avec des bords encastrés, la relation utilisée par Castellano-Gomez et al. [95, 335] ou Bertolazzi et al. [327] pour calculer D est issue du modèle de Timoshenko pour les plaques minces [47]. Dans ce cas, le coefficient α est déterminé analytiquement et vaut 4.97 x 10^{-3} [47]. Après simplification, la relation entre la constante de raideur et le module de rigidité est donnée par

$$k = 16\pi D \frac{1}{r^2} \tag{3.4}$$

Les membranes de forme rectangulaire avec deux bords opposés encastrés et deux bords libres sont une des configurations expérimentales les plus répandues dans l'étude des matériaux bidimensionnels suspendus. Cependant, aucun auteur n'a jamais utilisé ni une relation analytique ni une approximation numérique de la relation entre la constante de raideur et le module de rigidité adaptée à de telles membranes. C'est le modèle des poutres d'Euler Bernoulli qui est souvent utilisé [271, 272, 336, 337].

La résolution exacte ou approchée de l'équation du mouvement d'une plaque rectangulaire de longueur L et de largeur l avec L≫l, avec les conditions aux limites citées ci-dessus, sous l'action d'une force ponctuelle F appliquée en son centre, est nécessaire pour établir un lien entre la constante de raideur et le module de rigidité de nos nanomembranes. Cependant, la résolution analytique de ce type d'équation s'avère compliquée. Une solution à ce problème consiste à trouver une approximation numérique de l'équation analytique. Dans la suite de ce chapitre, nous allons utiliser les éléments finis (E.F.) pour calculer cette approximation numérique.

3.2 Modélisation E.F. des membranes rectangulaires suspendues

Nous utilisons les éléments finis pour calculer une approximation analytique pour la constante de raideur au centre de la plaque. La membrane suspendue est considérée comme rectangulaire, élastique, homogène et isotrope, fine d'épaisseur h, encastrée sur les bords de longueur L et libre sur les bords de largeur l. La force est appliquée au centre de la membrane et elle est modélisée par une force ponctuelle car le rayon de courbure de la pointe AFM (de l'ordre de 10 nm) est négligeable devant la largeur de la membrane l (de l'ordre du micromètre). La taille caractéristique du maillage est adaptée à cette géométrie. Le stress initial dans la membrane est négligé.

Nous utilisons le logiciel des éléments finis "Comsol" en régime linéaire 3D. Le matériau est considéré comme un volume et non pas comme un matériau 2D. Il n'y a donc pas d'approximation liée à l'épaisseur de la membrane. La démarche suivie est la suivante :

0. L'équation 3.2 de la constante de raideur en fonction de D, en considérant que le stress initial de la membrane est nul ($g(k_0)=1$), impose que k soit égale à $D/\alpha l^2$.

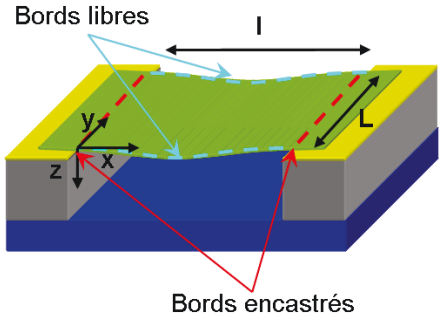


FIGURE 3.1 – représentation schématique d'une membrane rectangulaire suspendue encastrée sur les bords de longueur L et libre sur les bords de largeur l.

1. On vérifie que pour n'importe quelle plaque ayant L > l, le déplacement δ est indépendant de L. En effet, la déformation est locale ; si les bords libres sont très loins du centre, le comportement au point d'appui est quasi indépendant de ce qui se passe aux bords libres. Ceci implique que le coefficient α est indépendant de L.
2. Avec L = 20 µm, on calcule la déformation δ au centre de la plaque pour 16 couples de (h,l). On fait varier h de 10 à 30 nm et l de 0.5 à 1.8 µm.
3. En utilisant les valeurs de la déformation relatives aux différents couples (h,l), on vérifie que k est
   – proportionnelle à h^3
   – inversement proportionnelle à l^2
4. En utilisant cet ensemble de paramètres, et en effectuant une approximation linéaire avec la méthode des moindres carrés, le coefficient de linéarité $1/\alpha$ égal à 137 est déterminé avec une erreur inférieure à 2 %.

Finalement, en régime linéaire, l'expression de la constante de raideur ainsi obtenue est la suivante

$$k = 137\frac{E}{12(1-\nu^2)}\frac{h^3}{l^2} = 137\frac{D}{l^2} \tag{3.5}$$

A titre d'exemple, la figure 3.2 montre les résultats de simulations sous Comsol de la déformation hors-plan d'une membrane rectangulaire d'épaisseur h = 12 nm, de largeur l = 1.4 µm et de longueur L = 10 µm. Le matériau qui constitue la membrane a un module d'Young E = 120 GPa et un coefficient de Poisson $\nu = 0.15$. La membrane est soumise à une force ponctuelle en son centre de valeur F = 20 nN.

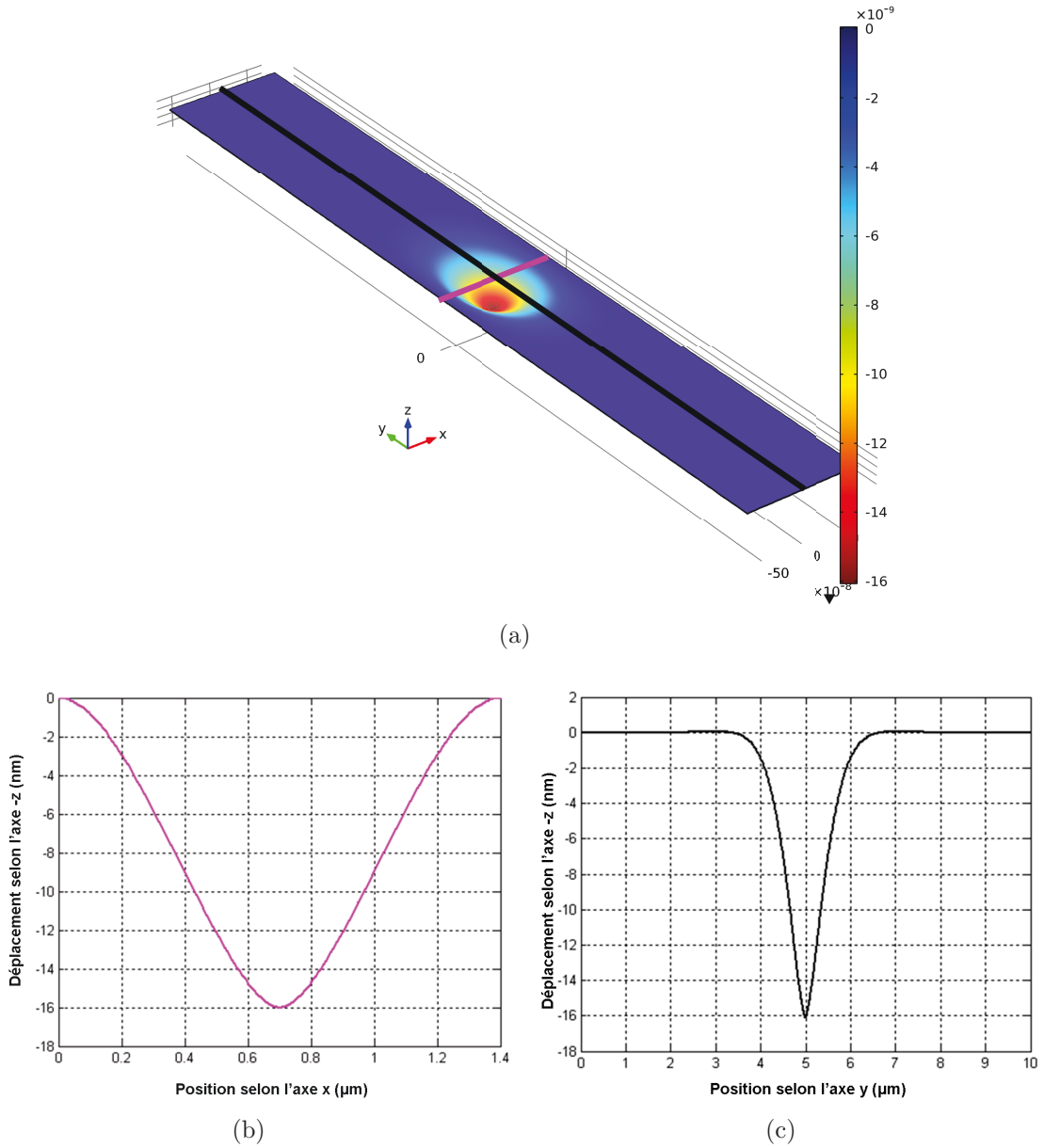


FIGURE 3.2 – Résultats de simulations sous Comsol d'une membrane rectangulaire d'épaisseur h = 12 nm, de largeur l = 1.4 µm et de longueur L = 10 µm. Le matériau constituant la plaque a un module d'Young E = 120 GPa et un module de Poisson de $\nu = 0.15$. La membrane est soumise à une force ponctuelle en son centre de valeur F = 20 nN. Les conditions aux limites sont "encastrée-libre-encastrée-libre". (a) Vue 3D du profil de déformation de la membrane (b) Profil de la déformation en fonction de la position selon l'axe x de la membrane. (c) Profil de la déformation en fonction de la position selon l'axe y de la membrane.

Chapitre 4

Estimation du module de rigidité à partir de la constante de raideur

4.1 Introduction et objectifs

Nous avons précédemment identifié la méthode de flexion trois points en utilisant l'AFM comme une méthode potentiellement intéressante pour l'estimation du module de rigidité des nanomembranes. Un modèle numérique qui relie la constante de raideur au module de rigidité a été adapté à la géométrie et aux conditions aux limites des membranes rectangulaires.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser particulièrement à l'étude des modules de rigidité des membranes de matériaux bidimensionnels et leurs dérivées (graphène, graphène oxydé, Nickel + graphène oxydé) et de matériaux tri-dimensionnels en couche mince (Silicium, Diamond-like Carbon, Nickel + Diamond-like Carbon).

Nous débuterons notre étude par la mise en place d'un protocole de mesure de la constante de raideur des membranes à l'AFM. En utilisant les modèles numériques appropriés à chaque géométrie, les constantes de raideur mesurées nous permettront d'avoir une estimation des modules de rigidité qui leur sont associés.

4.2 Méthode expérimentale

4.2.1 Principe de la méthode

Le mode "force" ou "approche-retrait" de l'AFM correspond à une mesure de la force en fonction de la déflexion du levier AFM. Le principe est le suivant : la pointe AFM située à l'extrémité du levier approche de la surface de l'échantillon et ensuite se rétracte en s'éloignant de l'échantillon. La déflexion du levier est contrôlée par un faisceau laser généré par la diode laser. Le faisceau est réfléchi par le levier et détecté par la photo-diode à quatre quadrants. Le signal de déflexion est ensuite analysé afin d'obtenir des courbes de force [338, 339]. Ces courbes sont acquises soit pendant un cycle d'approche-retrait en un seul point, soit sur une surface de l'échantillon (mode force-volume) pour réaliser une cartographie. Ce principe de fonctionnement est illustré par la figure 4.1.

Nous utilisons un AFM de type D3100A [1] en mode force-volume. Nous utilisons

1. Fournisseur de l'AFM : http ://www.bruker.com

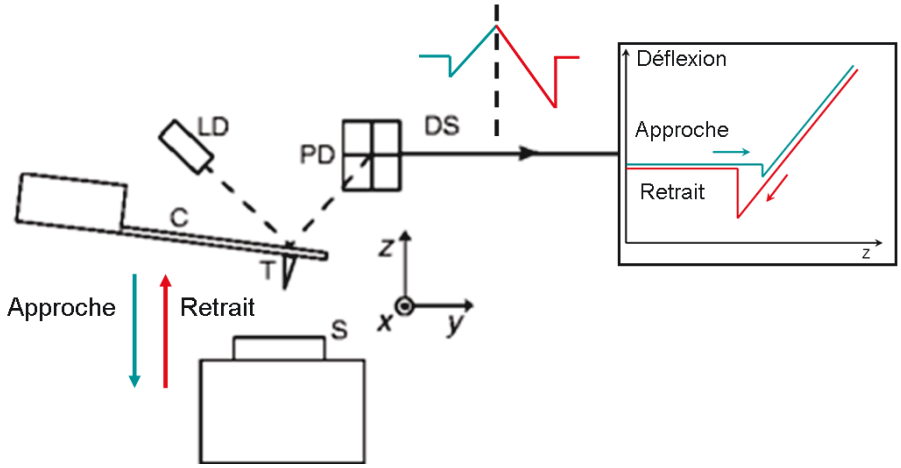


FIGURE 4.1 – Illustration schématique du fonctionnement de l'AFM en mode force. La pointe AFM (T) située à l'extrémité du levier (C) approche de la surface de l'échantillon (S) et ensuite se rétracte en s'éloignant de l'échantillon. La déflexion du levier est contrôlée par un faisceau laser généré par la diode laser (LD). Le faisceau est réfléchi par le levier et détecté par la photo-diode à quatre quadrants (PD). Le signal de déflexion (DS) est ensuite analysé afin d'obtenir des courbes de force. Ces courbes sont acquises soit pendant un cycle d'approche-retrait en un seul point de l'échantillon, soit sur une surface (mode force-volume) pour réaliser une cartographie de l'échantillon [339].

des pointes molles avec un revêtement Pt/Ir de chez Nanosensors[2] de référence $PPP - EFM - 20$. D'après les données du constructeur, les constantes de raideur de ces pointes sont comprises entre 1.2 N/m et 2 N/m.

Les membranes suspendues sont soumises à une force ponctuelle exercée par la pointe de l'AFM lorsqu'elle est en contact avec la surface de l'échantillon. Nous effectuons des mesures de force sur une surface de 3 µm x 3 µm ou 4 µm x 4 µm selon les dimensions de la membrane étudiée. La résolution en pixels est de 32 x 32, soit 94 nm x 94 nm ou 125 nm x 125 nm, respectivement.

Les zones étudiées comportent toutes une portion au milieu de la membrane suspendue et une portion d'électrodes de part et d'autre.

4.2.2 Calibration de l'AFM

Les données issues de l'AFM se présentent sous la forme de courbes de la tension appliquée aux bornes de l'élément piézoélectrique exprimée en V, en fonction du déplacement du piézo exprimé en m. Un exemple d'une courbe d'approche issue directement des mesures à l'AFM est présentée figure 4.2. Cependant, seules les courbes de force (en N) en fonction du déplacement (en m) nous seront utiles.

Afin de convertir les valeurs de la tension (en V) en les valeurs de la force ressentie par le levier (en N), nous calculons le coefficient de sensibilité de l'AFM que l'on nommera θ. Ce coefficient θ (en V/N) est déduit à partir des valeurs des constantes de raideur du levier k_c en N/m et k_{c1} en V/m.

2. Fournisseur des pointes AFM : http ://www.nanosensors.com/

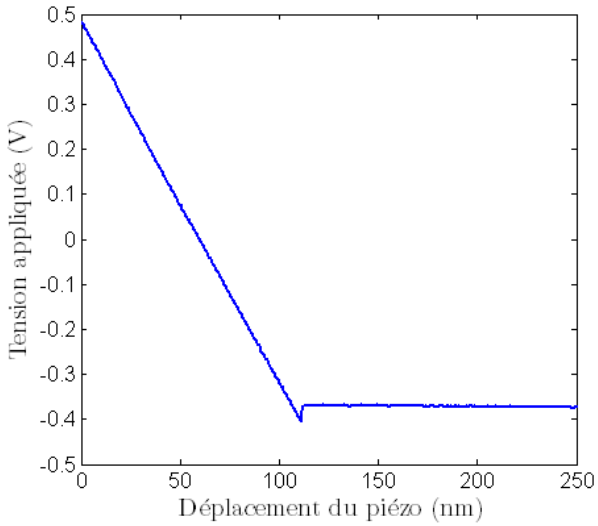


FIGURE 4.2 – Un exemple d'une courbe d'approche issue directement de l'AFM. Elle représente la tension appliquée sur l'élément piézoélectrique en fonction de son déplacement à l'approche d'une surface en silicium.

A Constante de raideur du levier k_c en N/m

Afin de calculer la constante de raideur du levier AFM utilisé, nous utilisons la méthode de Sader pour la simplicité et la rapidité de son implémentation ainsi que pour son caractère non invasif et non destructif [340].

Cette méthode est valable pour un levier de forme rectangulaire. Le calcul de la constante de raideur dépend des dimensions du levier ainsi que de sa fréquence de résonance et de son coefficient de qualité.

$$k_c = 0.1906 \rho_f b_c^2 L_c Q_f \Gamma_i(w_f) w_f^2 \tag{4.1}$$

w_f, Q_f, ρ_f, b_c, L_c, Γ_i sont respectivement la pulsation propre du levier, son facteur de qualité dans le fluide, la densité du fluide, la largeur du levier, sa longueur et la composante imaginaire de la fonction hydrodynamique qui est fonction du nombre de Reynolds [340]. Les dimensions latérales de la pointe b_c et L_c sont mesurées au microscope optique. La fréquence de résonance et le coefficient de qualité sont mesurés *in situ* avec le logiciel Nanoscope de l'AFM.

La constante de raideur du levier est calculée en utilisant un utilitaire dédié à la méthode de Sader. [3] La valeur ainsi obtenue est exprimée en N/m.

B Constante de raideur du levier k_{c1} en V/m

Cette constante de raideur est déterminée expérimentalement en effectuant des mesures d'approche-retrait sur une surface de silicium assimilée à une surface dure non déformable. Le phénomène d'indentation peut alors être négligé. Les mesures sont effectuées sur une zone de 1 µm x 1 µm avec une résolution de 31 nm x 31 nm.

Nous calculons la valeur moyenne des pentes des courbes obtenues exprimée en V/m. Sur silicium, une erreur inférieure à 2% a été estimée ; ceci consolide la reproductibilité de telles mesures.

3. http ://www.ampc.ms.unimelb.edu.au/afm/

C Coefficient de sensibilité de l'AFM θ en V/N

Le coefficient de sensibilité de l'AFM θ est le coefficient qui permet de convertir la tension aux bornes de l'élément piézoélectrique de l'AFM exprimée en V, en la force ressentie par le levier exprimée en N.

Ce coefficient θ est calculé à partir des constantes de raideur exprimées en N/m et en V/m calculées comme expliqué précédemment.

$$\theta(V/N) = \frac{k_{c1}(V/m)}{k_c(N/m)} \tag{4.2}$$

4.2.3 Constante de raideur de la membrane

Dans cette partie, nous faisons l'acquisition de courbes approche-retrait sur une zone contenant une portion au milieu de la membrane suspendue et une portion d'électrodes de part et d'autre. Un exemple de deux courbes d'approche, obtenues sur les deux types de surfaces, après calibration de l'AFM, est représenté figure 4.3.

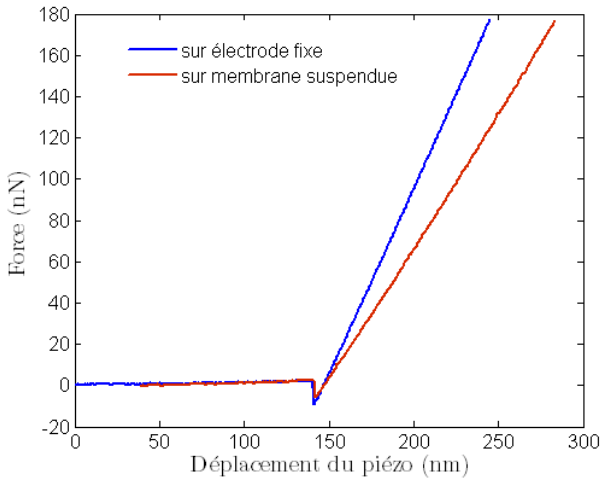


FIGURE 4.3 – Un exemple de deux courbes d'approche issue de l'AFM après calibration. Les courbes en bleu et en rouge représentent la force appliquée sur l'élément piézoélectrique en fonction de son déplacement à l'approche d'une électrode fixe et du milieu d'une membrane suspendue, respectivement.

Lors de la phase approche, lorsqu'on appuie avec la pointe sur la membrane, le déplacement de la pointe est déterminé par la raideur du levier et la raideur de la membrane.

On définit k, k_c et k_{eff} comme respectivement la constante de raideur de la membrane, la constante de raideur du levier AFM et la constante de raideur effective du système membrane-levier.

Le système membrane-levier peut être considéré comme un ensemble de deux ressorts en série de constantes de raideur k et k_c

$$\frac{1}{k_{eff}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_c} \tag{4.3}$$

Connaissant les constantes de raideur k_c et k_{eff}, nous pouvons extraire les valeurs des constantes de raideur locales de la membrane

$$k = \frac{k_c k_{eff}}{k_c - k_{eff}} \tag{4.4}$$

i) Cartographie de la constante de raideur locale La constante de raideur effective est calculée en chaque point de la zone de mesure (matrice de taille 32 x 32). La valeur est obtenue en calculant la pente de la courbe approche en petits déplacements S_1 et en la convertissant du V/m en N/m grâce au coefficient de sensibilité de l'AFM θ.

$$k_{eff} = \frac{1}{\theta} \times S_1 \tag{4.5}$$

Un exemple de cartographie de la constante de raideur effective obtenue sur une membrane de DLC de 1.2 µm de large est représenté figure 4.4(a). La constante de raideur mesurée est maximale sur les électrodes de part et d'autre de la membrane suspendue. Elle est là égale à la constante de raideur du levier de l'AFM utilisé pour ces mesures. Ceci prouve que les électrodes ne se déforment pas sous l'action de la force appliquée par l'AFM. Sur cette même figure, nous observons une diminution significative de la constante de raideur au niveau de la position supposée être celle de la membrane. Cette baisse importante de la constante de raideur est caractéristique d'une membrane suspendue [78, 272]. Nous pouvons confirmer grâce à ce profil la largeur de la membrane suspendue, ici 1.2 μm. Cette dimension est cohérente avec la distance qui sépare les deux électrodes mesurée au MEB.

Nous calculons ensuite la valeur moyenne des constantes de raideur effectives mesurées en chaque position y, pour une même position x. Pour l'exemple de la couche de DLC, le résultat des valeurs moyennes et des écarts types associés est représenté figure 4.4(b). On observe dans cette figure un profil symétrique par rapport à la ligne médiane de la membrane, ainsi que des écarts types faibles par rapport à la valeur moyenne de k_{eff}. Ces deux points prouvent l'homogénéité de la couche de DLC étudiée.

ii) Constante de raideur au centre de la membrane Nous rappelons que le but de nos expériences à l'AFM en mode force est de mesurer la constante de raideur au centre de la membrane suspendue, afin de pouvoir en déduire le module de rigidité en utilisant la relation issue des simulations éléments finis du chapitre précédent.

A ce stade, nous avons obtenu une cartographie des constantes de raideur en différentes positions sur une zone au milieu de la membrane. A partir de cette cartographie, nous cherchons à déduire la constante de raideur représentative du centre de la membrane. D'après la nature des membranes étudiées, deux cas de figures se présentent : un premier cas où l'épaisseur de la membrane est homogène dans toute la couche étudiée (membranes de graphène, silicium, DLC, DLC + Ni) et un deuxième cas où l'épaisseur locale n'est pas identique sur une même membrane (membranes de GO ou de Ni+GO) à cause du recouvrement local des feuillets qui la constituent.

Cas des épaisseurs homogènes Dans le cas des membranes rectangulaires d'épaisseur homogène, les cartographies des constantes de raideur sont généralement symétriques et la constante de raideur atteint une valeur minimale au milieu de la

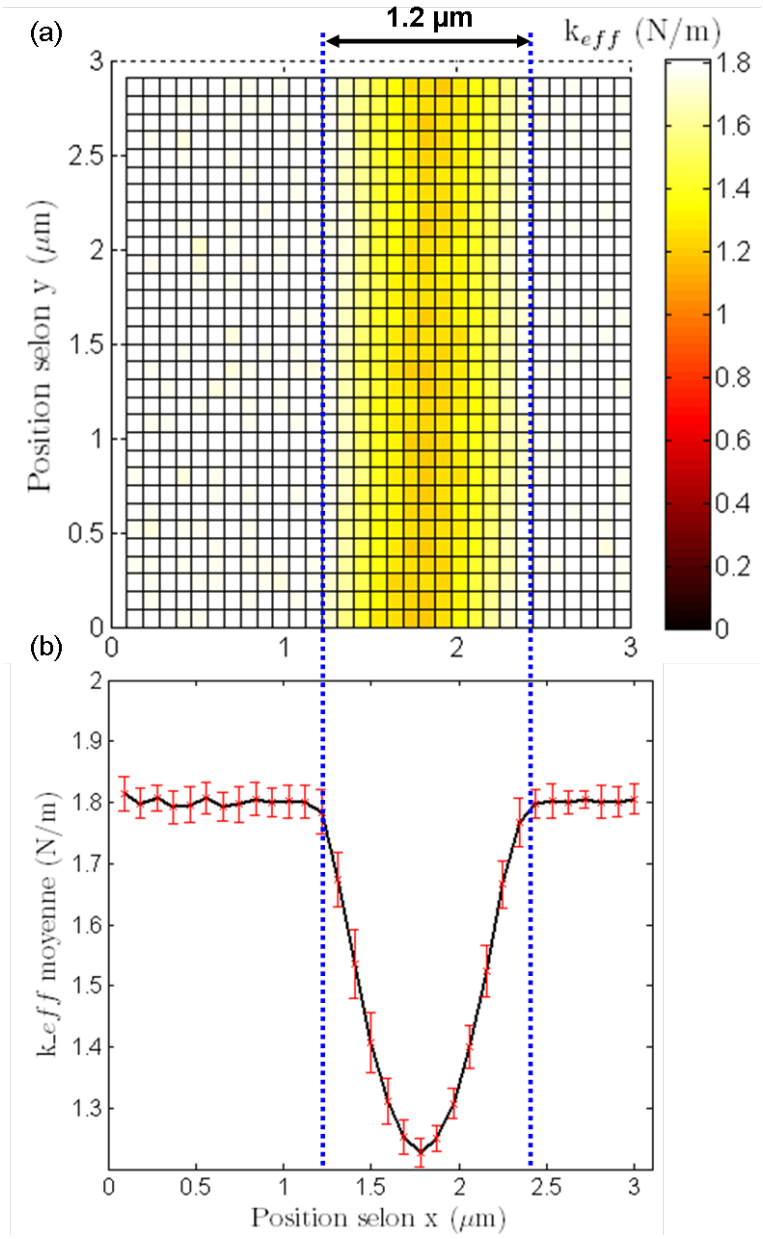


FIGURE 4.4 – (a) Cartographie de la constante de raideur effective locale d'une portion au milieu d'une membrane de DLC suspendue ainsi qu'une portion des électrodes de part et d'autre. 32×32 mesures sont effectuées par l'AFM en mode force-volume sur une zone de 3 µm x 3 µm. (b) Le profil de la constante de raideur effective moyenne avec la barre d'erreur associée à chaque valeur moyenne.

membrane selon l'axe x. Dans ce cas, la valeur de k, que nous utiliserons pour les prochains calculs, est la valeur moyenne des constantes de raideur sur la ligne médiane de la membrane dans la zone cartographiée, loin des bords libres de la membrane.

Dans le cas particulier de nos membranes de silicium qui sont de forme circulaire, la constante de raideur est minimale au centre de la membrane. C'est cette valeur minimale qui sera utilisée dans le calcul du module de rigidité de la membrane.

Cas des épaisseurs non homogènes Dans le cas des membranes de graphène oxydé ou de nickel + graphène oxydé, nous avons précédemment vu que les épaisseurs de telles couches ne sont pas identiques sur toute l'étendue d'une membrane. Ceci s'explique par la superposition des feuillets de graphène oxydé lors de l'étape de dépôt par la technique BDM sur les circuits de test. Nous avons ainsi des épaisseurs qui varient en fonction du nombre de feuillets déposés. Cette inhomogénéité dans les épaisseurs se manifeste au niveau des cartographies des constantes de raideur associées à ce type de membranes. Un exemple de cartographie de k_{eff} d'une membrane de GO de largeur 1.4 µm est illustré figure 4.5(a). Nous pouvons y différencier plusieurs zones de constantes de raideur différentes au niveau de la membrane. Les valeurs des constantes de raideur mesurées peuvent varier du simple au double. Nous traçons le profil des constantes de raideur au milieu de la membrane selon l'axe x. Nous remarquons que certains profils présentent des paliers comme celui indiqué figure 4.5(b).

Pour la suite du calcul du module de rigidité des membranes de ce type, nous allons analyser les profils des constantes de raideur sur la ligne médiane de chaque membrane, et nous allons identifier les paliers dont l'étendue dépasse la largeur de la membrane en question. Cette dernière condition est nécessaire pour l'utilisation du modèle numérique issu des éléments finis valable uniquement pour L > l.

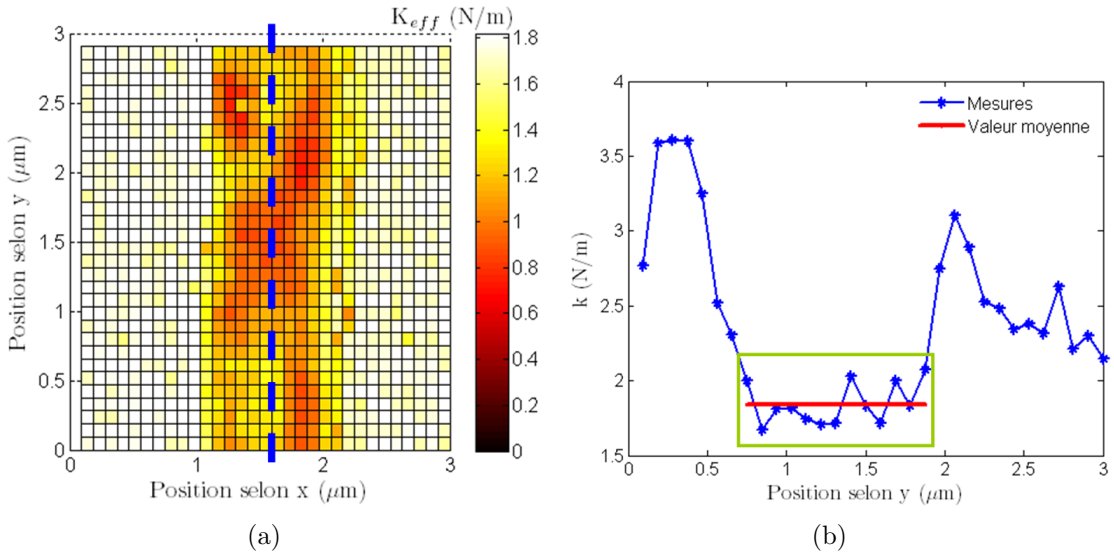


FIGURE 4.5 – (a) Cartographie des constantes de raideur effectives pour une membrane de GO de largeur 1.4 µm. Cette cartographie présente des zones avec des constantes de raideur différentes. (b) Profil selon l'axe y des constantes de raideur k sur la ligne médiane de la membrane (trait bleu discontinu en (a)). Le rectangle vert encadre un palier de valeurs de constantes de raideur k que nous avons identifiées. La ligne rouge représente la valeur moyenne de 1.85 N/m des k au niveau de ce palier.

4.3 Résultats expérimentaux des constantes de raideur et des modules de rigidité associés

Nous avons utilisé la méthode expliquée précédemment pour mesurer les constantes de raideur au centre des différentes membranes suspendues que nous avons réalisées.

Connaissant la largeur l de chaque membrane, nous utilisons la relation entre la constante de raideur k et le module de rigidité D issue des simulations éléments finis pour en déduire le module de rigidité de chacune des membranes rectangulaires. Pour rappel, cette relation s'écrit sous la forme

$$k = 137D\frac{1}{l^2} \tag{4.6}$$

Dans le cas particulier de nos membranes de silicium qui sont circulaires, de rayon r, c'est la relation issue de Timoshenko [47] qui est utilisée pour déduire le module de rigidité de la membrane. Cette relation s'écrit sous la forme

$$k = 16\pi D\frac{1}{r^2} \tag{4.7}$$

Dans la suite, nous allons présenter les résultats expérimentaux de mesures des constantes de raideur ainsi que les estimations des modules de rigidité qui leur sont associés.

4.3.1 Membranes d'épaisseurs homogènes

Dans le cas des membranes d'épaisseurs homogènes, à chaque membrane correspond une valeur de la constante de raideur et une estimation du module de rigidité. Pour les membranes rectangulaires, chaque valeur de la constante de raideur est calculée en faisant la moyenne des 32 valeurs des constantes de raideur sur la ligne médiane de la membrane. Un écart type est calculé à partir de ces 32 valeurs. Pour les membranes circulaires, seule la valeur de la constante de raideur au centre de la membrane est considérée. Les valeurs des constantes de raideur, des modules de rigidité et des écarts types obtenues pour chacune des membranes testées sont résumées dans le tableau 4.1.

TABLE 4.1 – Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux qui inclut les constantes de raideur mesurées pour chacune des membranes suspendues et les estimations de leurs modules de rigidité issues des modèles numériques adaptés à leurs géométries respectives

N°	Matériau	Forme	l (µm)	k (N/m)	Écart type (%)	D (10^{-14}N.m)
1	Graphène		1.4	1.9	32	2.6
2	Silicium (12 nm)	○	1	7.1	-	3.5
3	Silicium (12 nm)	○	1	7.3	-	3.6
4	DLC (2 nm)		1.2	3.5	9	3.6
5	DLC (2 nm)		1.2	3.7	6	3.9
6	DLC (5 nm)		1.2	3.8	9	4
7	DLC (10 nm)		1.2	7	10	7.3
8	Ni/DLC (4/2 nm)		1.6	5.3	7	10
9	Ni/DLC (4/ 5 nm)		1.6	5.8	8	10.7
10	Ni/DLC (2/5 nm)		1.4	7.6	10	10.8

Les résultats d'estimation du module de rigidité pour les différentes membranes testées montrent des valeurs comprises entre 2.6 10^{-14} et 10.8 10^{-14} N.m. Plusieurs

origines peuvent être liées à la différence entre les valeurs des modules de rigidité pour les différentes membranes :

- La différence des matériaux qui constituent les membranes entraine une différence entre les modules d'Young, et donc entre les modules de rigidité.
- Les épaisseurs sont différentes d'une membrane à l'autre, or le module de rigidité en dépend fortement ($D \propto h^3$).
- La tension initiale, considérée négligeable jusqu'ici, peut contribuer à la rigidité de la membrane.

Les membranes de DLC (2 nm) et de DLC (5 nm) présentent un module de rigidité égal. Ceci peut être expliqué par l'incertitude sur la mesure de l'épaisseur de ces membranes, liée à la méthode de calibration du temps de dépôt des couches de DLC. Il est, en fait, tout à fait possible que les membranes de DLC testées aient une épaisseur équivalente.

Les membranes de silicium de 10 nm d'épaisseur et de DLC de 2 nm d'épaisseur présentent des modules de rigidité comparables et relativement faibles. La similarité dans ces valeurs de D, pour des épaisseurs différentes peut être expliquée par des modules d'Young différents de ces membranes.

Pour des épaisseurs de couches de DLC égales, les membranes qui contiennent du nickel ont un module de rigidité deux fois plus important que celui des membranes de DLC pur. Ceci serait lié à un module d'Young important des couches de nickel à cette échelle. Une étude de l'évolution des propriétés mécaniques du nickel en fonction de son épaisseur serait pertinente pour une meilleure compréhension du comportement mécanique de telles couches.

4.3.2 Membranes d'épaisseur inhomogène

Dans le cas où les épaisseurs ne sont pas identiques sur toute l'étendue d'une membrane, nous avons identifié des zones sur la ligne médiane de la membrane avec différentes constantes de raideur. Nous avons mesuré les constantes de raideur sur 16 membranes rectangulaires de NiGO d'une largeur de 1.4 µm. Nous avons ensuite analysé les valeurs des constantes de raideur sur la ligne médiane de chacune des membranes. Nous avons identifié 7 membranes qui présentent des paliers dont l'étendue dépasse 1.4 µm. Chaque palier comporte au moins 15 valeurs mesurées. La raideur de la membrane est donnée par la moyenne des valeurs mesurées et l'écart type est calculé en fonction de ces valeurs.

Les constantes de raideur, les écarts types et les modules de rigidité estimés pour ces différentes membranes sont résumés dans le tableau 4.2.

TABLE 4.2 – Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux qui inclut les constantes de raideur mesurées pour chacune des membranes suspendues de NiGO et les estimations de leurs modules de rigidité issues du modèle numérique des membranes rectangulaires.

N°	l (µm)	k (N/m)	D(10^{-14} N.m)	Écart type (%)	Groupe
11		0.8	1.2	24	♣
12		0.9	1.4	23	♣
13		1.1	1.6	14	♣
14	1.4	1.6	2.3	16	■
15		1.8	2.5	13	■
16		2.5	3.6	10	♠
17		2.7	3.9	16	♠

Les valeurs des modules de rigidité obtenues pour les membranes de nickel + graphène oxydé citées dans le tableau 4.2 peuvent être divisées en trois groupes différents (comme indiqué dans le tableau 4.2).

Nous allons proposer une interprétation de cette répartition. Nous avons vu dans la Partie III de ce manuscrit que nos membranes de Graphène oxydé (GO) sont constituées d'un assemblage de feuillets de GO. Chaque feuillet a une épaisseur d'environ 1.5 nm. Lors de l'étape de dépôt sur les circuits de test, il y a eu recouvrement des feuillets de GO. Ceci a donné lieu à des membranes avec des épaisseurs locales multiples de 1.5 nm. Nous allons supposer que les trois groupes identifiés dans le tableau 4.2) correspondent à trois épaisseurs différentes des membranes de NiGO, (t_1,t_1 + 1.5 nm, t_1+3 nm).

En considérant cette hypothèse, l'expression du module de rigidité D peut s'écrire sous la forme

$$D = \frac{E(t_1 + 1.5 \cdot 10^{-9} n)^3}{12(1-\nu^2)} \tag{4.8}$$

n est le nombre de feuillets de GO superposés. Il varie ici de 1 à 2.

Nous supposons que E et ν sont constants. Nous utilisons la méthode des moindres carrés pour trouver le meilleur couple (E,t_1) qui donne une relation entre les différentes valeurs de D et les épaisseurs qui leur sont associées (t_1+1.5 10^{-9} n)^3. En suivant ce raisonnement, la valeur de E ainsi obtenue est de 360 GPa, et elle correspond à une épaisseur $t_1 = 7.7 \pm 1.6$ nm. Le profil théorique des différentes épaisseurs est illustré dans le graphique de la figure 4.6.

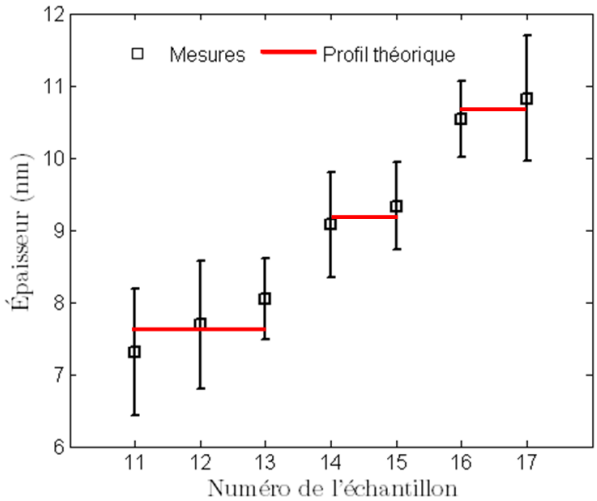


FIGURE 4.6 – En carrés noirs, valeurs des épaisseurs estimées correspondant aux modules de rigidité des membranes caractérisées,avec la barre d'erreur associée à chaque estimation. En ligne rouge continue, profil théorique des épaisseurs correspondant à (t_1+1.5 10^{-9} n)^3.

Selon ces hypothèses, les groupes désignés par les symboles (♣, ■ et ♠) dans le tableau 4.2 correspondent respectivement à des épaisseurs de 7.7, 9.2 et 10.7 nm. Ces épaisseurs représentent celles de membranes formées par une couche de nickel de 5 nm et d'une superposition de 2, 3 et 4 feuillets de GO, respectivement.

La valeur obtenue de E correspond au module d'Young de la membrane composite de NiGO, et représente donc le module d'Young du matériau, composé de nickel + graphène oxydé, qui constitue la membrane. Remonter au module d'Young du graphène oxydé nécessite d'avoir, en plus des épaisseurs de chacune de couches de

Ni et de GO, une parfaite connaissance du module d'Young de la couche mince de nickel utilisée.

4.3.3 Déplacement théorique maximal associé

A ce stade, nous avons mesuré expérimentalement les constantes de raideur qui correspondent à chacun des types de membranes suspendues réalisées précédemment. A partir des modèles numériques, nous avons estimé les modules de rigidité pour chacune des membranes testées. Les modules de rigidité obtenus varient d'une manière significative d'un matériau à un autre (de 1.2 10^{-14} à 10.8 10^{-14} N.m) (cf. figure 4.7).

Nous remarquons que les membranes composées de nickel et de graphène oxydé ont les modules de rigidité les moins élevés, alors que les membranes constituées de nickel et de DLC ont les modules de rigidité les plus importants.

Nous avons par ailleurs (dans la partie II du manuscrit) établi un modèle analytique qui relie le module de rigidité d'une membrane à son déplacement *w(x)* hors-plan sous l'action d'une force électrostatique appliquée sur la membrane via une tension de polarisation entre le substrat et la membrane. Cette équation s'écrit sous la forme suivante

$$w(x) = -\frac{d_0}{2} + 2C_1 cosh(\alpha(x - l/2)) + 2C_3 cos(\alpha(x - l/2)) \tag{4.9}$$

Le coefficient α est une fonction des paramètres D, V, d_0 et ϵ. Il s'exprime comme

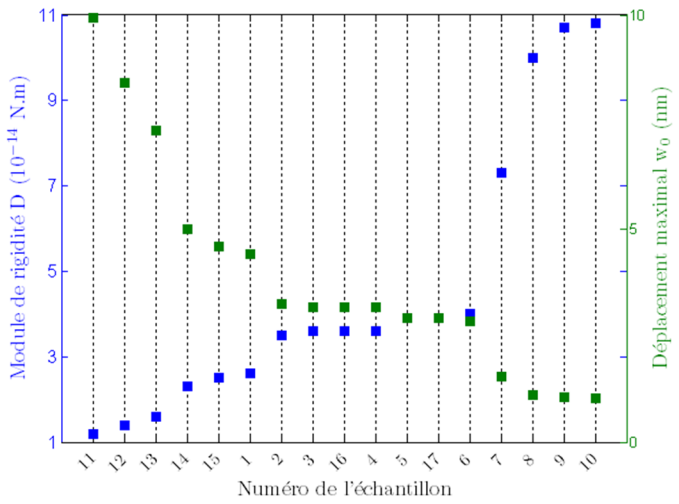
$$\alpha = \left(\frac{\epsilon V^2}{D d_0^3}\right)^{1/4} \tag{4.10}$$

Les coefficients $C_{1,2}$ sont des constantes qui dépendent des conditions aux limites.

Le déplacement de la membrane dans une telle configuration est maximal en son milieu (en x = l/2).

En utilisant les modules de rigidité estimés pour les différentes membranes, ainsi que le modèle analytique établi précédemment, nous pouvons maintenant déduire quelle serait l'amplitude de déplacement maximale des différentes membranes sous l'action d'une tension de polarisation.

Le déplacement théorique maximal associé à chacun des modules de rigidité estimés expérimentalement est représenté figure 4.7. Nous effectuons ces calculs pour une membrane rectangulaire de largeur l = 1.4 µm, séparée du substrat par une distance d_0 = 200 nm, sous l'action d'une tension V =10 V. Dans ces conditions, le déplacement maximal théorique obtenu est compris entre 1 nm (pour des membranes en Ni (4 nm)/DLC (5 nm)) et 10 nm (pour des membranes en NiGO de 7.7 nm d'épaisseur).



N°	Matériau
1	Graphène
2	Silicium (12 nm)
3	Silicium (12 nm)
4	DLC (2 nm)
5	DLC (2 nm)
6	DLC (5 nm)
7	DLC (10 nm)
8	Ni (4 nm) /DLC (2 nm)
9	Ni (4 nm) /DLC (5 nm)
10	Ni (2 nm) /DLC (5 nm)
11	NiGO (7.7 nm)
12	NiGO (7.7 nm)
13	NiGO (7.7 nm)
14	NiGO (9.2 nm)
15	NiGO (9.2 nm)
16	NiGO (10.7 nm)
17	NiGO (10.7 nm)

FIGURE 4.7 – En carrés (axe des ordonnées à gauche), les modules de rigidité associés aux membranes étudiées. En croix (axe des ordonnées à droite), le déplacement théorique maximal associé à chacun des modules de rigidité estimés expérimentalement. w_0 est calculé pour l = 1.4 µm, d_0 = 200 nm et V =10 V. Les matériaux qui correspondent aux différents numéros d'échantillons sont rappelés dans le tableau de droite.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les modules de rigidité des membranes de matériaux bidimensionnels et leurs dérivées (graphène, graphène oxydé, Nickel + graphène oxydé) et de matériaux tri-dimensionnels en couche mince (Silicium, Diamond-like Carbon, Nickel + Diamond-like Carbon).

Nous avons mis en place un protocole de mesure de la constante de raideur des membranes à l'AFM. Nous avons effectué les mesures sur des membranes de matériaux bidimensionnels et des variantes de ces couches (graphène, Nickel + graphène oxydé) et de matériaux tri-dimensionnels en couche mince (Silicium, Diamond-like Carbon, Nickel + Diamond-like Carbon).

En utilisant les modèles numériques appropriés aux géométries circulaires (pour les membranes de silicium) et rectangulaires (pour le reste des membranes), les constantes de raideur mesurées nous ont permis d'estimer les modules de rigidité qui leur sont associés.

L'application du modèle analytique que nous avons développé dans la partie II de ce manuscrit et qui relie le module de rigidité d'une membrane à son déplacement sous l'action d'une force électrostatique, nous a permis de donner une estimation théorique du déplacement maximal qui correspond à chacune des membranes étudiées. Un déplacement maximal de l'ordre de quelques nanomètres a été prédit pour une membrane rectangulaire de 1.4 µm de large sous l'action d'une tension de polarisation de 10 V.

Afin d'évaluer ces estimations théoriques, il nous parait intéressant d'effectuer des mesures du déplacement réel des membranes sous l'action d'une force électrostatique et de les comparer aux valeurs estimées à partir des constantes de raideur des membranes.

Chapitre 5

Estimation du module de rigidité à partir du déplacement électrostatique

5.1 Introduction et objectifs

Les mesures de la constante de raideur des membranes suspendues associées à des modèles numériques et analytiques nous ont permis de donner une estimation théorique de l'amplitude de déplacement maximal des membranes réalisées sous l'action d'une force électrostatique. Ces amplitudes de déplacement hors plan ont été estimées à quelques nanomètres pour des membranes de largeur micrométrique. La mesure de telles amplitudes avec une résolution latérale sub-micrométrique constitue un challenge technologique.

Nous allons débuter ce chapitre par une étude bibliographique des méthodes de détection du déplacement hors-plan habituellement utilisées dans le domaine des MEMS. Nous allons ensuite développer et valider un protocole de mesure adapté aux structures suspendues. Ce protocole permet de mesurer directement l'amplitude de déformation en chaque point d'une membrane suspendue sous l'action d'une force électrostatique avec une résolution latérale et axiale nanométrique.

Une méthode innovante basée sur l'estimation du module de rigidité de membrane suspendue à partir du déplacement électrostatique sera proposée. Les résultats seront comparés avec ceux issus de la méthode basée sur l'estimation du module de rigidité à partir de la constante de raideur des membranes.

5.2 État de l'art des méthodes de détection *ex situ*

Il existe deux catégories principales de méthodes de détection du déplacement hors plan des MEMS : des méthodes de mesures indirectes et des méthodes de mesures directes. On trouve essentiellement, parmi la première catégorie, les méthodes de détection électrique qui consistent à estimer l'amplitude de déplacement d'un objet mobile en mesurant électriquement certains paramètres telle que la variation de la capacité et en les reliant par un modèle théorique au déplacement effectif [341–343]. Dans la catégorie de méthodes de caractérisation directe, on trouve les méthodes optiques, celles basées sur l'utilisation de la microscopie électronique et celles qui

utilisent la microscopie à force atomique.

5.2.1 Détection optique

L'interférométrie optique est une technique sans contact qui permet de mesurer le déplacement hors plan de structures mobiles. Une technique d'interférométrie répandue est celle de la vibrométrie laser à effet Doppler qui permet, grâce au déphasage entre un laser de référence et un laser réfléchi sur l'élément en mouvement, de déterminer sa vitesse ainsi que son amplitude de déplacement. Cette technique a été utilisée depuis les années 1970 pour mesurer le déplacement de surfaces vibrantes. Une amplitude de vibration minimale de 3.5 Å était obtenue dans les premières expériences [344]. Elle est utilisée aujourd'hui pour caractériser les vibrations de MEMS en général, de CMUTs [345], de nanofils de Ag_2Ga [346], de membranes suspendues en TiN [347]. Dans notre laboratoire, cette technique a été utilisée par B. Lebental pour mesurer l'amplitude de vibration d'une membrane de nanotubes de carbone alignés suspendus. Une amplitude de déplacement maximale de 5.6 nm a été mesurée [78]. Un exemple de résultats de mesures, réalisées à une fréquence de 3.7 MHz, sous une tension continue de 1 V et une tension alternative de 8 Vpp, sont montrés figure 5.1.

Une limite de cette technique est sa résolution spatiale limitée par le critère de Rayleigh à une surface de 1 µm^2.

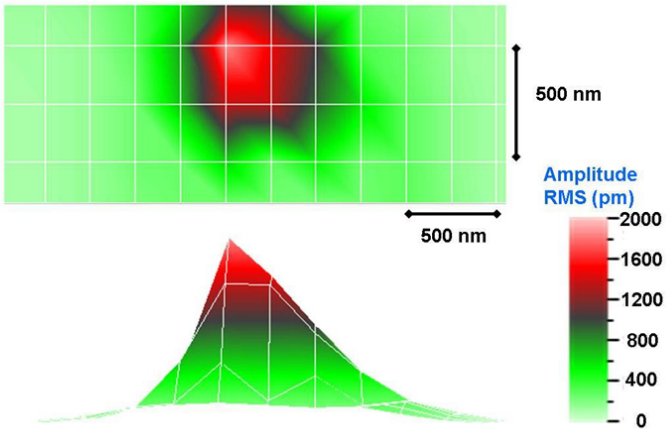


FIGURE 5.1 – Résultats issus de la thèse de B. Lebental [78]. Cartographie vue de profil et vue de dessus de l'amplitude RMS de vibrations d'une portion de membrane de nanotubes de carbone vibrant à une fréquence de 3.7 MHz, sous une tension continue de 1 V et une tension alternative de 8 Vpp. Ici, l'amplitude atteint 2 nm.

5.2.2 Détection aux microscopes électroniques

L'imagerie par microscopie électronique à balayage ou à transmission permet de visualiser directement l'état des structures suspendues. Elle a été utilisée par plusieurs équipes pour caractériser *in situ* des systèmes vibrants [348–351]. Le dispositif est mis en vibration et des images MEB sont saisies à différentes fréquences d'excitation et ensuite traitées numériquement pour en extraire les amplitudes de déplacement et la fréquence de résonance [352].

La figure 5.2 est issue des travaux de Banerjee et al. [352]. Elle montre les images MEB d'un nano-levier de Ag, de 3.66 µm de longueur, de 800 nm de largeur et de 106 nm d'épaisseur. En (a) le levier est fixe. En (b) le levier est excité avec un signal sinusoïdal et vibre à sa fréquence de résonance de 1.890 MHz.

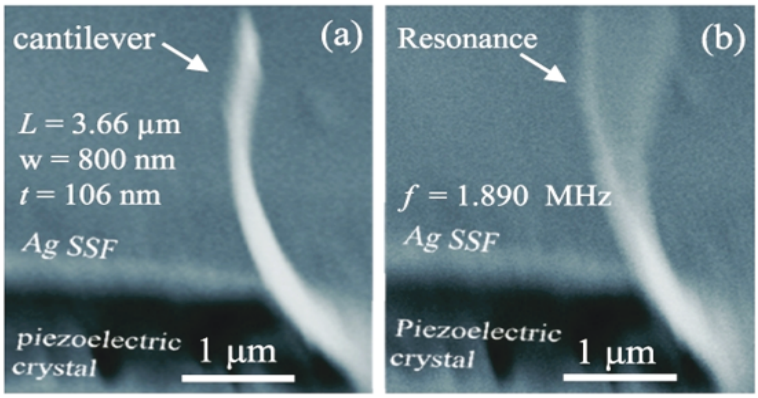


FIGURE 5.2 – Résultats issus des travaux de Banerjee et al. [352]. Images MEB d'un levier de Ag (a) fixe et (b) vibrant à sa fréquence de résonance de 1.890 MHz.

L'imagerie MEB nous a permis précédemment (Partie III de ce manuscrit) d'évaluer l'état des membranes après les différentes étapes de fabrication (avant et après suspension). L'utilisation de cette technique pour mesurer l'amplitude de déplacement nécessite l'instrumentation de la chambre du MEB afin de pouvoir exciter électrostatiquement les membranes suspendues. L'imagerie MEB repose sur le balayage du dispositif avec un faisceau d'électrons, l'excitation électrique *in situ* peut perturber le faisceau d'électrons et diminuer considérablement la résolution des images. Une autre limitation des outils de microscopie électronique standards est la contamination de la surface de l'échantillon observé par une fine couche de carbone amorphe [353]. Ceci fait de cette méthode de détection aux microscopes électroniques une méthode délicate à mettre en œuvre.

5.2.3 Détection à l'AFM

L'AFM est un outil de caractérisation d'une résolution spatiale dans le plan et hors plan de l'ordre de l'Angström. En plus de son usage pour les études topographiques, cet outil a été employé pour déterminer les caractéristiques électromécaniques des MEMS (fréquences et amplitudes de vibration) en régime statique ou à la résonance. En régime statique, le principe consiste à imager la surface du dispositif au repos pour avoir des mesures de référence. Le dispositif est ensuite imagé sous l'action d'une force. Une étude différentielle entre les deux configurations permet de déduire l'amplitude de déplacement du dispositif. Les mesures de déplacement à la résonance, particulièrement à hautes fréquences, nécessitent une adaptation de l'équipement AFM. En effet, une détection synchrone est souvent intégrée dans le système de mesures. La méthode consiste à exciter le dispositif résonant à une fréquence f_{mod} légèrement inférieure à la fréquence de résonance du levier de l'AFM. L'amplitude de vibration de la membrane est ensuite mesurée en utilisant le signal d'excitation comme un signal de référence pour la détection synchrone (lock in amplifier). Ceci permet d'obtenir simultanément la topographie de la membrane ainsi

que l'amplitude de vibration locale c.à.d. la forme du mode acoustique en vibration.

Cette technique a été utilisée pour mesurer l'amplitude de vibration de membranes de différents matériaux tel que le AlN [354], le GaAs [355] ou le silicium [356], etc. D'autres résonateurs constitués d'objets unidimensionnels tels que des nanotubes de carbone [357,358] ou des nanofils de silicium [359] ont été caractérisés. Les fréquences utilisées sont de l'ordre de quelques gigahertz et les amplitudes mesurées sont voisines de 1 nm. Un exemple de résultats de caractérisation d'un nanotube de carbone suspendu issu des travaux de San Paulo et al [357] est représenté figure 5.3. La fréquence et l'amplitude de vibration à la résonance sont de 3.12 GHz et 12 pm, respectivement.

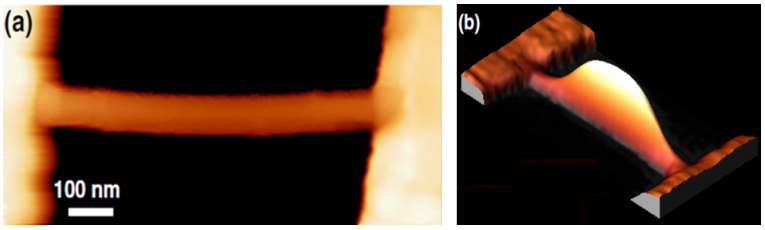


FIGURE 5.3 – Résultats issus des travaux de San Paulo et al. [357]. Topographie AFM d'un nanotube de carbone suspendu (a) fixe, (b) vibrant à sa fréquence de résonance de 3.12 GHz. L'amplitude de vibration est de 12 pm.

Une difficulté liée à l'utilisation de la détection de déplacement à l'AFM réside dans le fait que tout actionnement électrostatique de l'élément mobile pendant la mesure est compromis par l'actionnement électrostatique parasite du levier AFM lui-même. Cet actionnement parasite peut néanmoins être extrait grâce à des niveaux de référence sur des surfaces non mobiles.

5.2.4 Conclusion

Au vu de cet état de l'art sur les différents outils de détection *ex situ*, et leur applicabilité au cas de membranes ultra-fines de surface micrométrique, la détection optique paraît être une technique assez intéressante puisqu'elle est non destructive et sans contact. Cependant, aux dimensions micrométriques des dispositifs réalisés, les outils de détection optique entrent dans leurs limites d'utilisation. Pour avoir une résolution spatiale appropriée à la taille de nos dispositifs, l'utilisation de l'AFM nous apparait être la méthode la plus adéquate puisqu'elle permet des mesures localisées d'une résolution sub-nanométrique.

5.3 Mesure du déplacement des nanomembranes

Dans cette partie, nous allons développer un protocole de mesure qui permet de mesurer l'amplitude de déplacement locale des nanomembranes sous l'action d'une force électrostatique.

5.3.1 Principe de la méthode

Les nanomembranes sont soumises à une force électrostatique en appliquant une différence de potentiel entre la membrane et le substrat de silicium fortement dopé

[325]. La pointe de l'AFM et la membrane sont connectées au même potentiel afin de diminuer le bruit de mesure. La pointe de l'AFM est positionnée au dessus de la membrane, loin des bords libres. Un schéma du principe de mesure du déplacement électrostatique à l'AFM est représenté figure 5.4.

En utilisant l'AFM en mode tapping, on effectue un balayage selon l'axe des x sur une ligne de 512 points qui inclut la membrane suspendue et une portion d'électrode de part et d'autre. Le profil de la membrane est acquis pour une tension nulle puis pour une tension non nulle. Le déplacement vertical de la membrane, engendré par la différence de potentiel, est déduit en faisant une soustraction point par point entre les deux profils. Afin d'éviter de mesurer le déplacement du levier dû à son actionnement électrostatique parasite, nous considérons le niveau des électrodes fixes de part et d'autre de la membrane comme le niveau de référence.

Les erreurs sur les mesures du déplacement sont estimées à partir de la différence entre les niveaux des électrodes fixes avec et sans tensions de polarisation.

Ces mesures sont effectuées à différentes tensions de polarisation.

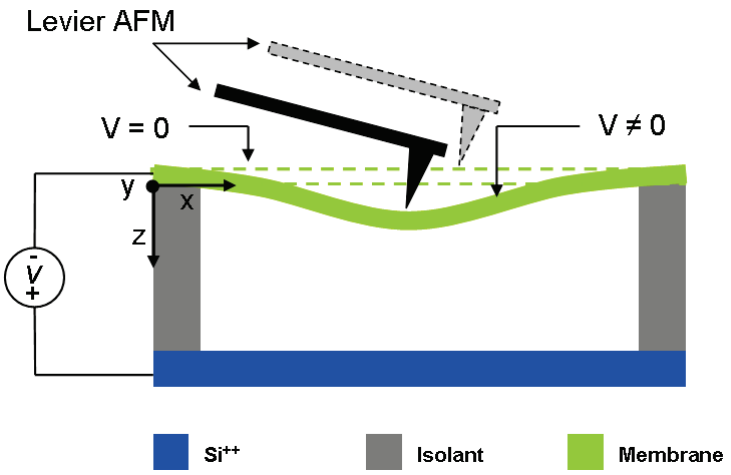


FIGURE 5.4 – Schéma du principe de mesure du déplacement électrostatique d'une membrane sous l'action d'une tension de polarisation. Le levier AFM est positionné au dessus de la membrane et sa déflexion suit le déplacement de la membrane.

5.3.2 Préparation des dispositifs

Pour que l'utilisation de cette méthode soit possible sur nos membranes, il faut que celles-ci répondent à trois exigences principales :

1. Membranes électriquement conductrices.
2. Présence d'électrodes de prise de contact.
3. Absence de contact de court-circuit entre les membranes et le substrat.

Les membranes de graphène oxydé et de DLC ne sont pas conductrices. On ne peut donc pas les utiliser.

Nos membranes de silicium n'ont pas d'électrodes de contact. Un procédé de réalisation technologique de ces électrodes a été mis en place par Cyril Curado lors de son stage de fin d'étude dans notre laboratoire. Cependant, il s'est avéré qu'à l'issu de ce procédé, les membranes d'une dizaine de nanomètres d'épaisseur présentaient une rugosité de surface du même ordre de grandeur que l'épaisseur. Les origines liées

à ce problème ont été identifiées. Des solutions ont été proposées pour l'éviter. Mais faute de temps, elles n'ont pas pu être mises en œuvre.

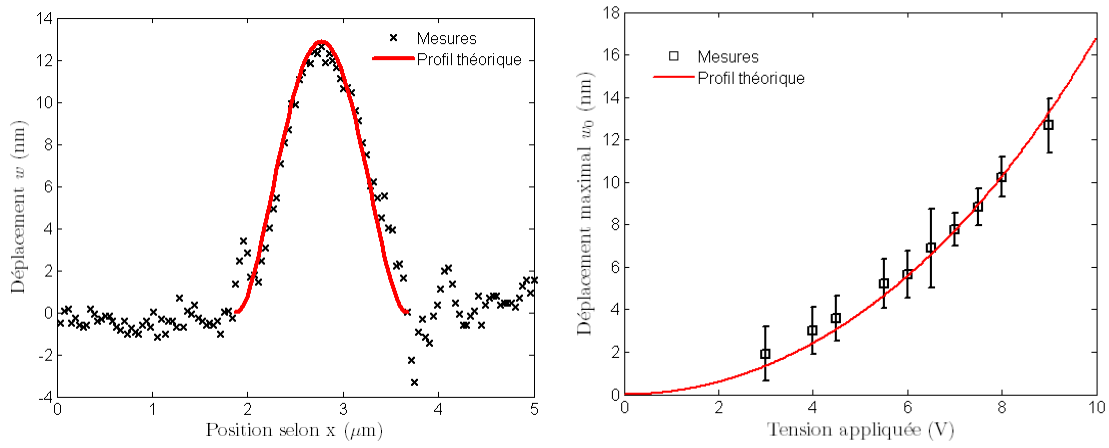
Les étapes de suspension des membranes de graphène et de nanotubes de carbone n'avaient pas un bon rendement. La majorité des membranes étaient en court-circuit avec le substrat. Nous n'avions donc pas suffisamment de membranes parfaitement suspendues qui permettent de les tester électriquement.

Seules les nanomembranes suspendues de NiGO et celles de NiDLC peuvent être utilisées. Lorsque des membranes suspendues et d'autres en court-circuit se trouvent connectées avec une même électrode de contact, nous utilisons le FIB (Focused Ion Beam) pour "creuser" l'électrode entre les membranes et ainsi les isoler électriquement les unes des autres.

Après l'identification des membranes suspendues et fonctionnelles, la prise de contact se fait par *wire bonding*.

5.3.3 Mesure du déplacement des nanomembranes

Nous avons effectué les mesures du déplacement électrostatique sur les membranes en NiGO et celles en NiDLC. Les membranes ont été soumises à différentes tensions de polarisation. Nous avons utilisé le logiciel Matlab pour traiter les données brutes issues de l'AFM afin d'en extraire les amplitudes du déplacement en chaque point de la membrane. Un exemple de résultats de mesure du déplacement d'une membrane de NiGO, de largeur l = 1.8 µm et d'épaisseur h = 8.1 nm (mesurée à l'AFM) soumise à une différence de potentiel de 9 V, est représenté figure 5.5(a).



(a) (b)

FIGURE 5.5 – Déplacement électrostatique d'une membrane de NiGO de largeur l =1.8 µm et d'épaisseur h = 8.1 nm. (a) En croix noires, résultats expérimentaux de la mesure du déplacement de la membrane soumise à une différence de potentiel de 9 V. En ligne rouge continue, profil théorique du déplacement de la membrane. (b) En carrés noirs, le déplacement maximal (au milieu de la membrane) et l'erreur de mesure associée pour différentes tensions de polarisation. En ligne rouge continue, profil théorique du déplacement maximal de la membrane en fonction de la tension appliquée.

Les résultats de mesures montrent des profils de déplacement symétriques par rapport à l'axe du milieu de la membrane selon x, sur des largeurs en cohérences avec les largeurs des membranes mesurées au MEB. Le déplacement électrostatique

est maximal au milieu de la membrane, en x = l/2, comme prévu théoriquement. A partir de quelques volts, les amplitudes de déplacement dépassent le niveau de bruit et sont donc mesurables. Les profils de déplacement des différentes membranes correspondent au profil du déplacement théorique issu du modèle analytique que nous avons précédemment développé dans la partie II de ce manuscrit .

Pour chaque profil de déplacement associé à une tension donnée, nous avons mesuré l'amplitude de déplacement maximal et nous avons représenté l'évolution de cette amplitude maximale w_0 en fonction de la tension appliquée. La figure 5.5(b) représente le résultat obtenu pour la même membrane de NiGO citée précédemment. Ce profil est en cohérence avec le profil théorique qui lui correspond.

A titre de comparaison, nous avons réalisé ces mêmes expériences sur des membranes composées de 4 nm de nickel et de 2 nm de DLC, de largeur l = 1.8 µm similaire à celle de la membrane de NiGO citée ci-dessus. A des tensions de polarisation comparables, le déplacement maximal des membranes de NiDLC est plus faible que celui de la membrane de NiGO (à 10 V, $w_{NiDLC} = 5.1 \pm 2$ nm et à 9 V, $w_{NiGO} = 12.7 \pm 1$ nm). Ceci est dû à une rigidité de la membrane de NiGO plus faible que celle de la membrane de NiDLC, comme le montrent les résultats de l'estimation du module de rigidité à partir de la constante de raideur dans le chapitre précédent.

5.4 Estimation du module de rigidité

En utilisant l'AFM, nous avons mesuré, avec une résolution axiale et latérale nanométrique, le déplacement de nanomembranes sous l'action d'une force électrostatique. Nous avons par ailleurs (dans la partie II du manuscrit) développé un modèle analytique qui relie le déplacement d'une membrane sous l'action d'une force électrostatique à ses dimensions, à la tension qui lui est appliquée ainsi qu'à son module de rigidité. Connaissant la tension appliquée et les dimensions de la membrane, l'approximation des résultats de mesures du déplacement par le modèle analytique permet d'avoir une estimation directe du module de rigidité de la membrane en question.

Nous avons utilisé la méthode des moindres carrés pour trouver la meilleur approximation, selon le modèle analytique théorique (équation 4.9), aux profils du déplacement des membranes selon la position x et aux profils du déplacement maximal en fonction de la tension appliquée. Le module de rigidité est le paramètre d'ajustement de cette approximation. Des exemples de profils théoriques obtenus pour les membranes de NiGO sont représentés dans les figures 5.5(a) et 5.5(b).

Les résultats des modules de rigidité obtenus pour les différentes membranes testées sont représentés dans le tableau 5.1.

La valeur du module de rigidité pour les membranes de NiDLC (Label d) obtenue par la méthode de mesure du déplacement électrostatique est en accord avec celle obtenue à partir de la constante de raideur des membranes suspendues (D = 10^{-13} N.m au chapitre précédent).

Quant aux membranes de NiGO, nous avons obtenu des modules de rigidité de valeurs comprises entre 2.1 10^{-14} et 12 10^{-14} N.m. D'après les hypothèses établies dans le chapitre précédent, ces valeurs correspondent à des membranes de différentes épaisseurs dues à un recouvrement local des feuillets de graphène oxydé lors des étapes de dépôt. En utilisant la valeur du module d'Young estimée précédem-

TABLE 5.1 – Modules de rigidité des nanomembranes estimés à partir des mesures AFM du déplacement sous l'action d'une force électrostatique

Label	Matériau	l (µm)	V (V)	w_0 (nm)	D (10^{-14}N.m)	Erreur (%)
a	NiGO	1.4	20	4.4±1	9.3	26
b	NiGO	1.4	20	4.2±1	12	24
c	NiGO	1.8	9	12.7±1	2.1	15
d	NiDLC	1.8	10	5.1±2	11.3	43

ment pour ces membranes (E = 360 GPa), les valeurs des modules de rigidité des membranes a, b et c du tableau 5.1 correspondent respectivement à des membranes d'épaisseur 14.5 nm, 15.8 nm et 8.8 nm. Ces estimations sont en cohérence avec les épaisseurs mesurées en utilisant l'AFM en mode contact (8.1 nm pour la membrane c).

5.5 Déplacement électrostatique *versus* Constante de raideur

La méthode classique est basée sur l'utilisation de l'AFM pour appliquer une force ponctuelle sur la membrane. A partir d'une mesure localisée au centre de la membrane, la constante de raideur et le module de rigidité en sont déduits. Cet aspect ponctuel rend ce type de mesure hautement sensible et vulnérable devant les hétérogénéités et les défauts ponctuels liés aux procédés de fabrication des membranes.

Contrairement à cette méthode classique, la méthode que nous avons proposée et qui est basée sur l'utilisation du profil du déplacement d'une membrane sous l'action d'une force électrostatique prend en compte le comportement électromécanique de la membrane dans sa globalité. Ceci permet de diminuer considérablement l'influence des défauts technologiques ponctuels. D'autre part, cette méthode électrostatique est plus directe à implémenter puisqu'elle ne nécessite pas une calibration préalable de l'AFM et la dérivation de la constante de raideur du levier de l'AFM (modèle de Sader [340]).

L'estimation des propriétés mécaniques intrinsèque est aussi plus directe puisque les modèles mathématiques qui correspondent à une force homogène sont calculés pour n'importe quelles géométrie et configuration, plus facilement que ceux associés à une force ponctuelle

Il est vrai que la méthode électrostatique nécessite de connecter préalablement les électrodes de contact et de s'assurer que les membranes soient parfaitement suspendues pour éviter tout problème de court-circuit entre la membrane et le substrat. Mais ces conditions sont similaires à celles que n'importe quel transducteur capacitif doit satisfaire pour être fonctionnel. Ceci ne réduit donc pas l'intérêt de cette méthode pour les systèmes microélectromécaniques dans le cadre le plus général.

Chapitre 6

Bilan et conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés électromécaniques des nanomembranes que nous avons précédemment réalisées. Les mesures des constantes de raideur des membranes suspendues associées à des modèles numériques et analytiques nous ont permis de donner une estimation théorique de l'amplitude de déplacement maximal des membranes sous l'action d'une force électrostatique. Ces amplitudes de déplacement hors plan ont été estimées à quelques nanomètres pour des membranes de largeur micrométrique.

Après une étude bibliographique des méthodes de détection du déplacement hors plan habituellement utilisées dans le domaine des MEMS, nous avons identifié l'AFM comme un outil de mesure qui répond aux exigences de résolutions axiale et latérale nanométriques. Nous avons ensuite développé et validé un protocole de mesure adapté aux structures suspendues. Ce protocole nous a permis de mesurer directement l'amplitude de déformation en chaque point des membranes suspendues sous l'action d'une force électrostatique. Des amplitudes de déplacement de plusieurs nanomètres ont été mesurées, du même ordre de grandeur que les estimations précédentes.

Une méthode nouvelle basée sur l'estimation du module de rigidité de membrane suspendue à partir du déplacement électrostatique a été proposée. Les résultats se sont révélés en cohérence avec ceux issus de la méthode classique basée sur l'estimation du module de rigidité à partir de la constante de raideur des membranes. Cependant, cette méthode électrostatique s'est avérée plus adaptée que la méthode classique pour l'étude des propriétés mécaniques de membranes d'épaisseurs non homogènes ou qui présentent quelques défauts de fabrication. Cette méthode est facile à appliquer et l'estimation du module de rigidité est directe.

La minimisation du module de rigidité s'est confirmée comme le critère le plus important pour la maximisation de l'amplitude de déplacement des membranes.

Parmi les différentes membranes que nous avons étudiées, celles constituées d'une couche de nickel de 5 nm d'épaisseur et d'un seul feuillet de graphène oxydé ont le module de rigidité le plus faible ($1.2\ 10^{-14}$ N.m) et le déplacement le plus important (10 nm à 10 V pour une largeur l = 1.4 µm).

Les membranes de silicium de 10 nm d'épaisseur peuvent être évaluées comme de bonnes candidates à l'intégration dans des micro-transducteurs acoustiques capacitifs. Elles ont un module de rigidité plus important que les précédentes ($3.6\ 10^{-14}$ N.m) mais ont l'avantage d'être compatibles avec les procédés de fabrication standards de la microélectronique.

Cinquième partie

Conclusion et perspectives

Rappel des objectifs Nos travaux de thèse se situent dans une phase amont du projet de développement d'une nouvelle génération de transducteurs acoustiques capacitifs de taille micrométrique. La diminution du rapport signal sur bruit a été identifiée comme une des principales problématiques liées à la miniaturisation des cMUTs. L'objectif de la thèse était de réaliser des membranes suspendues, éléments actifs des cMUTs, avec une amplitude de vibration importante dans le but d'avoir un signal émis maximal.

Bilan des résultats A partir des éléments de la mécanique des milieux continus et de l'électrostatique, nous avons réalisé une étude théorique du comportement électromécanique des membranes de taille micrométrique. Cette étude nous a montré que la diminution du module de rigidité des membranes est de tout premier ordre pour augmenter l'amplitude de déplacement des membranes sous l'action d'un champ électrostatique. Les membranes d'épaisseur nanométrique ont été identifiées comme les meilleures candidates pour être intégrées dans les µcMUTs.

Nous avons choisi de mener une étude exploratoire, en sélectionnant des matériaux de natures et de structures différentes, pour réaliser des membranes suspendues de taille micrométrique et d'épaisseur nanométrique. Nous avons ainsi réalisé des membranes de nanotubes de carbone alignés, de graphène, d'oxyde de graphène, de silicium, de diamond-like carbon (DLC) et des membranes composées de nickel+oxyde de graphène, ou de nickel+DLC.

Le choix de différents types de membranes a nécessité la mise en œuvre de procédés technologiques adaptés, de différentes natures en termes de complexité et d'originalité.

Toutes les membranes que nous avons réalisées répondent aux exigences de l'épaisseur nanométrique fixées par notre cahier des charges.

Une étude expérimentale du comportement électromécanqiue a ensuite était réalisée. Une méthode nouvelle de mesure du module de rigidité des membranes à partir de leur déplacement électrostatique a été proposée. Cette méthode a été validée et s'est montrée bien adaptée non seulement aux membranes d'épaisseur homogène mais aussi à celles qui présentent des défauts de fabrication ou encore à celles d'épaisseur n'est pas homogène.

La détection à l'AFM nous a permis de mesurer l'amplitude de déplacement des membranes sous l'action d'une force électrostatique, dans une configuration similaire à celle des cMUTs. Une amplitude de déplacement de plusieurs nanomètres a été mesurée pour les différentes membranes testées. Ce résultat nous permet d'une part de valider notre étude théorique, et de prouver d'autre part la faisabilité technologique de µCMUTs à partir des différents matériaux sélectionnés.

Perspectives Aujourd'hui, la suite logique de ces travaux est l'étude des propriétés électromécaniques des membranes d'épaisseur nanométrique à hautes fréquences. Pour cela, des supports de test adaptés doivent être utilisés. Les procédés technologiques que nous avons mis en place pour réaliser des membranes suspendues sur nos supports de test, peuvent être transférés facilement sur d'autres types de supports, sous réserve d'avoir une électrode arrière et des électrodes de contact. En effet, il serait envisageable d'utiliser la méthode de caractérisation AFM pour mesurer les amplitudes et les fréquences de vibrations à la résonance. L'AFM doit être dans ce

cas adapté aux hautes fréquences. Une détection synchrone peut être utilisée et la topographie de la membrane ainsi que son amplitude de vibration locale peuvent être simultanément obtenues. Une alternative à cette configuration expérimentale serait d'utiliser la membrane elle-même comme élément détecteur de son propre mouvement. Lorsque la membrane est utilisée en tant que grille suspendue dans un transistor de type MOSFET, les variations du courant drain-source est fonction des variations de la capacité entre la grille et le canal, directement liées au mouvement de la membrane.

Une autre perspective intéressante à ces travaux serait d'étudier le comportement électromécanique de nos membranes suspendues dans un milieu visqueux tel que l'eau. Dès lors, on peut envisager d'intégrer nos dispositifs dans des systèmes d'imagerie acoustique et de sonder, électriquement, *in situ* des cavités de taille micrométrique.

Bibliographie

[1] *Miniaturization Technologies*, OTA-TCT-514, U.S. Congress, Office of Technology Assessment Std., November 1991.

[2] B. Belgacem, F. Calame, and P. Muralt, "Piezoelectric micromachined ultrasonic transducers with thick pzt sol gel films," *Journal of Electroceramics*, vol. 19, no. 4, pp. 369–373, 2007.

[3] A. Ndieguene, P. Campistron, J. Carlier, S. Wang, D. Callens-Debavelaere, and B. Nongaillard, "Su-8 photoresist and su-8 based nanocomposites for broadband acoustical matching at 1 ghz," *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 195, 2009, cited By (since 1996)2.

[4] P. Muralt, N. Ledermann, J. Paborowski, A. Barzegar, S. Gentil, B. Belgacem, S. Petitgrand, A. Bosseboeuf, and N. Setter, "Piezoelectric micromachined ultrasonic transducers based on pzt thin films," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 52, no. 12, pp. 2276–2288, 2005.

[5] G. Caliano, R. Carotenuto, E. Cianci, V. Foglietti, A. Caronti, A. Iula, and M. Pappalardo, "Design, fabrication and characterization of a capacitive micromachined ultrasonic probe for medical imaging," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 52, no. 12, pp. 2259–2269, 2005.

[6] O. Oralkan, A. Ergun, C. hsiang Cheng, J. Johnson, M. Karaman, T. Lee, and B. Khuri-Yakub, "Volumetric imaging using 2d capacitive micromachined ultrasonic transducer arrays (cmuts) : initial results," in *Ultrasonics Symposium, 2002. Proceedings. 2002 IEEE*, vol. 2, 2002, pp. 1083–1086 vol.2.

[7] R. b. Guldiken, J. Zahorian, F. Yamaner, and F. Degertekin, "Dual-electrode cmut with non-uniform membranes for high electromechanical coupling coefficient and high bandwidth operation," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 56, no. 6, pp. 1270–1276, 2009.

[8] A. Savoia, G. Calianov, and M. Pappalardo, "A cmut probe for medical ultrasonography : From microfabrication to system integration," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 59, no. 6, pp. 1127–1138, 2012.

[9] A. Ergun, G. Yaralioglu, and B. Khuri-Yakub, "Capacitive micromachined ultrasonic transducers : Theory and technology," *Journal of Aerospace Engineering*, vol. 16, no. 2, pp. 76–84, 2003.

[10] P.-C. Eccardt, K. Niederer, T. Scheiter, and C. Hierold, "Surface micromachined ultrasound transducers in cmos technology," vol. 2, 1996, pp. 959–962.

[11] O. Onen, P. Kruk, and R. Guldiken, "A mems ultrasonic sensor design for early detection of ovarian cancer," *Microfluidics*, 2011.

[12] H. Campanella, *Acoustic Wave and Electromechanical Resonators Concept to Key Applications*. Artech House, 2010.

[13] M. I. Haller and B. T. Khuri-Yakub, "Surface micromachined electrostatic ultrasonic air transducer," vol. 2, 1994, pp. 1241–1244.

[14] M. Haller and B. Khuri-Yakub, "A surface micromachined electrostatic ultrasonic air transducer," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 43, no. 1, pp. 1–6, 1996.

[15] I. Ladabaum, B. Khuri-Yakub, and D. Spoliansky, "Micromachined ultrasonic transducers : 11.4 mhz transmission in air and more," *Applied Physics Letters*, vol. 68, no. 1, pp. 7–9, 1996.

[16] D. Yeh, O. Oralkan, A. Ergun, X. Zhuang, I. Wygant, and B. Khuri-Yakub, "High-frequency cmut arrays for high-resolution medical imaging," vol. 5750, 2005, pp. 87–98.

[17] A. Ergun, Y. Huang, X. Zhuang, O. Oralkan, G. Yaralioglu, and B. Khuri-Yakub, "Capacitive micromachined ultrasonic transducers : fabrication technology." *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, vol. 52, no. 12, pp. 2242–2258, 2005.

[18] D. Schindel, D. Hutchins, L. Zou, and M. Sayer, "The design and characterization of micromachined air-coupled capacitance transducers," *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, vol. 42, no. 1, pp. 42–50, 1995.

[19] Y. Huang, A. Sanli Ergun, E. Hæggström, M. Badi, and B. Khuri-Yakub, "Fabricating capacitive micromachined ultrasonic transducers with wafer-bonding technology," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 12, no. 2, pp. 128–137, 2003.

[20] H. Martinussen, A. Aksnes, E. Leirset, and H. Engan, "Cmut characterization by interferometric and electric measurements," *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, vol. 56, no. 12, pp. 2711–2721, 2009.

[21] R. Noble, A. Jones, T. Robertson, D. Hutchins, and D. Billson, "Novel, wide bandwidth, micromachined ultrasonic transducers," *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, vol. 48, no. 6, pp. 1495–1507, 2001.

[22] D. Memmi, V. Foglietti, E. Cianci, G. Caliano, and M. Pappalardo, "Fabrication of capacitive micromechanical ultrasonic transducers by low-temperature process," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 99, no. 1–2, pp. 85 – 91, 2002.

[23] E. Cianci, L. Visigalli, V. Foglietti, G. Caliano, and M. Pappalardo, "Improvements towards a reliable fabrication process for cmut," *Microelectronic Engineering*, vol. 67-68, no. 0, pp. 602 – 608, 2003.

[24] D. Lemmerhirt, X. Cheng, R. White, C. Rich, M. Zhang, J. Fowlkes, and O. Kripfgans, "A 32 x 32 capacitive micromachined ultrasonic transducer array manufactured in standard cmos," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 59, no. 7, pp. 1521–1536, 2012.

[25] A. Bashford, D. Schindel, and D. Hutchins, "Micromachined ultrasonic capacitance transducers for immersion applications," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 45, no. 2, pp. 367–375, 1998.

[26] X. Jin, I. Ladabaum, F. Levent Degertekin, S. Calmes, and B. Khuri-Yakub, "Fabrication and characterization of surface micromachined capacitive ultrasonic immersion transducers," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 8, no. 1, pp. 100–113, 1999.

[27] X. Jin, . Oralkan, F. Degertekin, and B. Khuri-Yakub, "Characterization of one-dimensional capacitive micromachined ultrasonic immersion transducer arrays," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 48, no. 3, pp. 750–760, 2001.

[28] J. Park, T. Han, J. Oh, and S. Kim, "Capillarity induced large area patterning of peptide nanowires," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, no. 10, pp. 6954–6957, 2010.

[29] S.-R. Kothapalli, T.-J. Ma, S. Vaithilingam, A. Oralkan, B. Khuri-Yakub, and S. d. Gambhir, "Deep tissue photoacoustic imaging using a miniaturized 2-d capacitive micromachined ultrasonic transducer array," *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, vol. 59, no. 5, pp. 1199–1204, 2012.

[30] U. Demirci, A. Ergun, . Oralkan, M. Karaman, and B. Khuri-Yakub, "Forward-viewing cmut arrays for medical imaging," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 51, no. 7, pp. 887–895, 2004.

[31] J. Knight and F. Degertekin, "Capacitive micromachined ultrasonic transducers for forward looking intravascular imaging," *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, pp. 1052–1055, 2002.

[32] E. Cianci, A. Minotti, V. Foglietti, G. Caliano, and M. Pappalardo, "One-dimensional capacitative micromachined ultrasonic transducer arrays for echographic probes," *Microelectronic Engineering*, vol. 73-74, pp. 502–507, 2004.

[33] M.-W. Chang, M.-M. Deng, J.-J. Gwo, J. Mai, and E. Hsu, "Polymer-based capacitive micromachined ultrasonic transducers (cmut) for micro surgical imaging applications," 2006, pp. 61–65.

[34] S. Wong, A. Ergun, G. Yaralioglu, O. Oralkan, M. Kupnik, K. Pauly, and B. Khuri-Yakub, *Design of HIFU CMUT Arrays for Treatment of Liver and Renal Cancer*, vol. 1, pp. 54–60, 2007.

[35] C.-H. Wang, H.-Y. Du, Y.-T. Tsai, C.-P. Chen, C.-J. Huang, L. Chen, K. d. Chen, and H.-C. b. Shih, "High performance of low electrocatalysts loading on cnt directly grown on carbon cloth for dmfc," *Journal of Power Sources*, vol. 171, no. 1, pp. 55–62, 2007.

[36] A. Octavio, C. Martin, O. Martinez, J. Hernando, and L. Gomez-Ullate, "Montero de espinosa f p4 m-2 a linear cmut aircoupled array for nde based on mumps," *IEEE Ultrasonics Symposium*, pp. 2127–2130, 2007.

[37] S. Hansen, B. Mossawir, A. Sanli Ergun, F. Degertekin, and B. Khuri-Yakub, "Air-coupled nondestructive evaluation using micromachined ultrasonic transducers," in *Ultrasonics Symposium, 1999. Proceedings. 1999 IEEE*, vol. 2, 1999, pp. 1037–1040 vol.2.

[38] S. Wong, R. Watkins, M. Kupnik, K. Pauly, and B. Khuri-Yakub, "Feasibility of mr-temperature mapping of ultrasonic heating from a cmut," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 55, no. 4, pp. 811–817, 2008.

[39] H. Lee, K. Park, . Oralkan, M. Kupnik, and B. Khuri-Yakub, "Cmut as a chemical sensor for dmmp detection," 2008, pp. 434–439.

[40] A. Ramanaviciene, D. Virzonis, G. Vanagas, and A. Ramanavicius, "Capacitive micromachined ultrasound transducer (cmut) for immunosensor design," *Analyst*, vol. 135, no. 7, pp. 1531–1534, 2010.

[41] B. Bayram, M. Kupnik, G. Yaralioglu, A. Oralkan, A. Ergun, D.-S. Lin, S. Wong, and B. Khuri-Yakub, "Finite element modeling and experimental characterization of crosstalk in 1-d cmut arrays," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 54, no. 2, pp. 418–429, 2007.

[42] S. Wong, I. Wygant, D. Yeh, X. Zhuang, B. Bayram, M. Kupnik, O. Oralkan, A. Ergun, G. Yaralioglu, and B. Khuri-Yakub, "Capacitive micromachined ultrasonic transducer arrays for integrated diagnostic/therapeutic catheters," vol. 829, 2006, pp. 395–399.

[43] S. Wong, M. Kupnik, R. Watkins, K. Butts-Pauly, and B. Khuri-Yakub, "Capacitive micromachined ultrasonic transducers for therapeutic ultrasound applications," *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, vol. 57, no. 1, pp. 114–123, 2010.

[44] K. K. Park and B. T. Khuri-Yakub, "3-d airborne ultrasound synthetic aperture imaging based on capacitive micromachined ultrasonic transducers," *Ultrasonics*, no. 0, 2013.

[45] S. Nissen and P. Yock, "Intravascular ultrasound : Novel pathophysiological insights and current clinical applications," *Circulation*, vol. 103, no. 4, pp. 604–616, 2001.

[46] P. Yock and P. Fitzgerald, "Intravascular ultrasound : State of the art and future directions," *American Journal of Cardiology*, vol. 81, no. 7 A, pp. 27E–32E, 1998.

[47] W.-K. S. Timoshenko Stephen P., *Theory of Plates and Shells.* McGraw-Hill, 1959.

[48] G. Yaralioglu, B. Bayram, and B. Khuri-Yakub, "Finite element analysis of cmuts : Conventional vs. collapse operation modes," vol. 1, 2006, pp. 586–589.

[49] J. Blackshire and S. Sathish, "Optical interferometric measurements of the static/dynamic response characteristics of mems ultrasonic transducers," vol. 5045, 2003, pp. 172–182.

[50] S. Firebaugh, H. Charles Jr., R. Edwards, A. Keeney, and S. Wilderson, "Optical deflection measurement for characterization of microelectromechanical systems (mems)," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 53, no. 4, pp. 1047–1051, 2004.

[51] L. Salbut, J. Kacperski, A. Styk, M. Jozwik, C. Gorecki, H. Urey, A. Jacobelli, and T. Dean, "Interferometric methods for static and dynamic characterizations of micromembranes for sensing functions," vol. 5458, 2004, pp. 16–24.

[52] A. Buhrdorf, A. Lohfink, S. Junge, P. Eccardt, and W. Benecke, "Fabrication and characterization of a new capacitive micromachined ultrasonic transducer (cmut) using polysilicon as membrane and sacrificial layer material," vol. 2, 2003, pp. 1951–1954.

[53] A. Caronti, H. Majjad, S. Ballandras, G. Caliano, R. Carotenuto, A. Iula, V. Foglietti, and M. Pappalardo, "Vibration maps of capacitive micromachined ultrasonic transducers by laser interferometry," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 49, no. 3, pp. 289–292, 2002.

[54] S. Hansen, A. Turo, F. Degertekin, and B. Khuri-Yakub, "Characterization of capacitive micromachined ultrasonic transducers in air using optical measurements," vol. 1, 2000, pp. 947–950.

[55] A. Oralkan, B. Bayram, G. Yaralioglu, A. Sanli Ergun, M. Kupnik, D. Yeh, I. Wygant, and B. Khuri-Yakub, "Experimental characterization of collapse-mode cmut operation," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 53, no. 8, pp. 1513–1523, 2006.

[56] G. Kirchhoff, "Uber das gleichgewicht und die bewegung einer elastischen scheibe," *J. Reine Angew. Math.*, vol. 40, pp. 51–88, 1850.

[57] S. Timoshenko and J. Goodier, *Theory of elasticity.* McGraw-Hill Book Company, 1951.

[58] F. Knobber, V. Zurbig, N. Heidrich, J. Hees, R. Sah, M. Baeumler, S. Leopold, D. Patz, O. Ambacher, and V. Lebedev, "Static and dynamic characterization of aln and nanocrystalline diamond membranes," *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 209, no. 10, pp. 1835–1842, 2012.

[59] J. Suk, S. Murali, J. An, and R. Ruoff, "Mechanical measurements of ultra-thin amorphous carbon membranes using scanning atomic force microscopy," *Carbon*, vol. 50, no. 6, pp. 2220–2225, 2012.

[60] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen, "Impermeable atomic membranes from graphene sheets," *Nano Letters*, vol. 8, no. 8, pp. 2458–2462, 2008.

[61] B. Ahmad and R. Pratap, "Elasto-electrostatic analysis of circular microplates used in capacitive micromachined ultrasonic transducers," *Sensors Journal, IEEE*, vol. 10, no. 11, pp. 1767 –1773, nov. 2010.

[62] B. Azmy, M. El-Gamal, A. El-Henawy, and H. Ragai, "An accurate model for fluid loading on circular cmuts," 2011, pp. 584–587.

[63] L.-F. Ge, "Capacitive micromachined ultrasonic resonator for ultra sensitive trace gas detection," vol. 8759, 2013.

[64] J. A. Rogers, M. G. Lagally, and R. G. Nuzzo, "Synthesis, assembly and applications of semiconductor nanomembranes," *Nature*, vol. 477, no. 7362, pp. 45–53, Sep. 2011.

[65] U. Gautam, S. Vivekchand, A. Govindaraj, G. Kulkarni, N. Selvi, and C. Rao, "Generation of onions and nanotubes of gas and gase through laser and thermally induced exfoliation," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 11, pp. 3658–3659, 2005.

[66] D. Wang, J. Rack, and L. Chen, "Biocatalytic electrodes based on single-walled carbon nanotube network thin films," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 9, no. 4, pp. 2310–2315, 2009.

[67] G. Zhang and D. Wang, "Fabrication of heterogeneous binary arrays of nanoparticles via colloidal lithography," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 17, pp. 5616–5617, 2008.

[68] Y.-T. Kim, J. Han, B. Hong, and Y.-U. Kwon, "Electrochemical synthesis of cdse quantum-dot arrays on a graphene basal plane using mesoporous silica thin-film templates," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 4, pp. 515–518, 2010.

[69] C. Lee, X. Wei, Q. Li, R. Carpick, J. W. Kysar, and J. Hone, "Elastic and frictional properties of graphene," *physica status solidi (b)*, vol. 246, no. 11-12, pp. 2562–2567, 2009.

[70] O. Pluchery and M. CARRIERE, "Nanoparticules d'or," *Techniques de l'ingenieur Nanomateriaux : elaboration, proprietes et applications*, vol. base documentaire : TIB195DUO., 2013.

[71] J. Liao, Y. Zhou, C. Huang, Y. Wang, and L. Peng, "Fabrication, transfer, and transport properties of monolayered freestanding nanoparticle sheets," *Small*, vol. 7, no. 5, pp. 583–587, 2011.

[72] H. b. Schlicke, J. Schrader, M. Trebbin, A. Petrov, M. Ijeh, H. Weller, and T. Vossmeyer, "Freestanding films of crosslinked gold nanoparticles prepared via layer-by-layer spin-coating," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 30, 2011.

[73] J. He, P. Kanjanaboos, N. Frazer, A. Weis, X.-M. Lin, and H. Jaeger, "Fabrication and mechanical properties of large-scale freestanding nanoparticle membranes," *Small*, vol. 6, no. 13, pp. 1449–1456, 2010.

[74] K. Mueggenburg, X.-M. Lin, R. Goldsmith, and H. Jaeger, "Elastic membranes of close-packed nanoparticle arrays," *Nature Materials*, vol. 6, no. 9, pp. 656–660, 2007.

[75] H. Gu and T. Swager, "Fabrication of free-standing, conductive, and transparent carbon nanotube films," *Advanced Materials*, vol. 20, no. 23, pp. 4433–4437, 2008.

[76] B. Dan, G. Irvin, and M. Pasquali, "Continuous and scalable fabrication of transparent conducting carbon nanotube films," *ACS Nano*, vol. 3, no. 4, pp. 835–843, 2009.

[77] Q. Liu, T. Fujigaya, H.-M. Cheng, and N. Nakashima, "Free-standing highly conductive transparent ultrathin single-walled carbon nanotube films," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 46, pp. 16 581–16 586, 2010.

[78] B. Lebental, "Instrumentation of cementitious materials by embedded ultrasonic micro-transducers made of carbone nanotubes : prospects for in-situ non-destructive testing of durability," Ph.D. dissertation, Universite Paris-Est, 2010.

[79] B. Lebental, P. Chainais, P. Chenevier, N. Chevalier, E. Delevoye, J.-M. Fabbri, S. Nicoletti, P. Renaux, and A. Ghis, "Aligned carbon nanotube based ultrasonic microtransducers for durability monitoring in civil engineering," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 39, 2011.

[80] F. Seichepine, S. Salomon, M. Collet, S. Guillon, L. Nicu, G. Larrieu, E. Flahaut, and C. Vieu, "A combination of capillary and dielectrophoresis-driven assembly methods for wafer scale integration of carbon-nanotube-based nanocarpets," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 9, 2012.

[81] Z. Shi, R. Yang, L. Zhang, Y. Wang, D. Liu, D. Shi, E. Wang, and G. Zhang, "Patterning graphene with zigzag edges by self-aligned anisotropic etching," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 27, pp. 3061–3065, 2011.

[82] K. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V. Khotkevich, S. Morozov, and A. Geim, "Two-dimensional atomic crystals," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, no. 30, pp. 10 451–10 453, 2005.

[83] W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames, and C. N. Lau, "Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes," *Nat Nano*, vol. 4, no. 9, pp. 562–566, Sep. 2009.

[84] T. Booth, P. Blake, R. Nair, D. Jiang, E. Hill, U. Bangert, A. Bleloch, M. Gass, K. Novoselov, M. Katsnelson, and A. Geim, "Macroscopic graphene membranes and their extraordinary stiffness," *Nano Letters*, vol. 8, no. 8, pp. 2442–2446, 2008.

[85] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, and H. Dai, "Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors," *Science*, vol. 319, no. 5867, pp. 1229–1232, 2008.

[86] A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. Lau, "Superior thermal conductivity of single-layer graphene," *Nano Letters*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, 2008.

[87] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. Stormer, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," *Solid State Communications*, vol. 146, no. 9-10, pp. 351–355, 2008.

[88] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, and S. Roth, "The structure of suspended graphene sheets," *Nature*, vol. 446, no. 7131, pp. 60–63, 2007.

[89] J.-C. Gabriel and P. Davidson, "Mineral liquid crystals from self-assembly of anisotropic nanosystems," in *Colloid Chemistry I*, ser. Topics in Current Chemistry, M. Antonietti, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 2003, vol. 226, pp. 119–172.

[90] E.Paineau, K. Antonova, C. Baravian, I. Bihannic, P. Davidson, I. Dozov, S.Funari, J. C. P. Gabriel, M. Imperor-Clerc, P. Levitz, A. Madsen, S.Maddi, F. Meneau, A.M.Philippe, and L. J. Michot, "Liquid-crystalline properties of aqueous suspensions of natural clays nanosheets."

[91] J. Wilson and A. Yoffe, *Adv. Phys.*, vol. 18, pp. 193–335, 1969.

[92] J. Brivio, D. Alexander, and A. Kis, "Ripples and layers in ultrathin mos 2 membranes," *Nano Letters*, vol. 11, no. 12, pp. 5148–5153, 2011.

[93] J. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. Bergin, P. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. Smith, I. Shvets, S. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. Kim, G. Duesberg, T. Hallam, J. Boland, J. Wang, J. Donegan, J. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. Nicholls, J. Perkins, E. Grieveson,

K. Theuwissen, D. McComb, P. Nellist, and V. Nicolosi, "Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials," *Science*, vol. 331, no. 6017, pp. 568–571, 2011.

[94] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, "Single-layer mos 2 transistors," *Nature Nanotechnology*, vol. 6, no. 3, pp. 147–150, 2011.

[95] A. Castellanos-Gomez, M. Poot, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, N. Agraït, and G. Rubio-Bollinger, "Elastic properties of freely suspended mos2 nanosheets," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 6, pp. 772–775, 2012.

[96] D. Teweldebrhan, V. Goyal, and A. Balandin, "Exfoliation and characterization of bismuth telluride atomic quintuples and quasi-two-dimensional crystals," *Nano Letters*, vol. 10, no. 4, pp. 1209–1218, 2010.

[97] D. Pacile, J. C. Meyer, C. O. Girit, and A. Zettl, "The two-dimensional phase of boron nitride : Few-atomic-layer sheets and suspended membranes," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 13, p. 133107, 2008.

[98] A. Baca, M. Meitl, H. Ko, S. Mack, H.-S. Kim, J. Dong, P. Ferreira, and J. Rogers, "Printable single-crystal silicon micro/nanoscale ribbons, platelets and bars generated from bulk wafers," *Advanced Functional Materials*, vol. 17, no. 16, pp. 3051–3062, 2007.

[99] S. MacK, M. Meitl, A. Baca, Z.-T. Zhu, and J. Rogers, "Mechanically flexible thin-film transistors that use ultrathin ribbons of silicon derived from bulk wafers," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 21, 2006.

[100] C. Heung, A. Baca, and J. Rogers, "Bulk quantities of single-crystal silicon micro-/nanoribbons generated from bulk wafers," *Nano Letters*, vol. 6, no. 10, pp. 2318–2324, 2006.

[101] F. Cavallo and M. Lagally, "Semiconductors turn soft : Inorganic nanomembranes," *Soft Matter*, vol. 6, no. 3, pp. 439–455, 2010.

[102] E. Menard, K. Lee, D.-Y. Khang, R. Nuzzo, and J. Rogers, "A printable form of silicon for high performance thin film transistors on plastic substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 26, pp. 5398–5400, 2004.

[103] M. Huang, F. Cavallo, F. Liu, and M. Lagally, "Nanomechanical architecture of semiconductor nanomembranes," *Nanoscale*, vol. 3, no. 1, pp. 96–120, 2011.

[104] J. Rogers, T. Someya, and Y. Huang, "Materials and mechanics for stretchable electronics," *Science*, vol. 327, no. 5973, pp. 1603–1607, 2010.

[105] P. Zhang, E. Tevaarwerk, B.-N. Park, D. Savage, G. Celler, I. Knezevic, P. Evans, M. Eriksson, and M. Lagally, "Electronic transport in nanometre-scale silicon-on-insulator membranes," *Nature*, vol. 439, no. 7077, pp. 703–706, 2006.

[106] S. M. Kim, E. B. Song, S. Lee, S. Seo, D. H. Seo, Y. Hwang, R. Candler, and K. L. Wang, "Suspended few-layer graphene beam electromechanical switch with abrupt on-off characteristics and minimal leakage current," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 2, p. 023103, 2011.

[107] A. Shchepetov, M. Prunnila, F. Alzina, L. Schneider, J. e. Cuffe, H. Jiang, E. Kauppinen, C. d. Sotomayor Torres, and J. Ahopelto, "Ultra-thin free-standing single crystalline silicon membranes with strain control," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 19, 2013.

[108] J. Cuffe, O. Ristow, E. c. Chávez, A. Shchepetov, P.-O. Chapuis, F. Alzina, M. Hettich, M. Prunnila, J. Ahopelto, T. Dekorsy, and C. c. e. Sotomayor Torres, "Lifetimes of confined acoustic phonons in ultrathin silicon membranes," *Physical Review Letters*, vol. 110, no. 9, 2013.

[109] G. Gopalakrishnan, D. Czaplewski, K. McElhinny, M. Holt, J. c. Silva-Martinez, and P. Evans, "Edge-induced flattening in the fabrication of ultrathin freestanding crystalline silicon sheets," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 3, 2013.

[110] L. Wang, J. Travis, A. Cavanagh, X. Liu, S. Koenig, P. Huang, S. George, and J. Bunch, "Ultrathin oxide films by atomic layer deposition on graphene," *Nano Letters*, vol. 12, no. 7, pp. 3706–3710, 2012.

[111] A. Sutton, *Electronic Structure of Materials.* Clarendon Press, 1993.

[112] J. Robertson, "Requirements of ultrathin carbon coatings for magnetic storage technology," *Tribology International*, vol. 36, no. 4-6, pp. 405–415, 2003.

[113] D. Wang, Y.-L. Chang, Z. Liu, and H. Dai, "Oxidation resistant germanium nanowires : Bulk synthesis, long chain alkanethiol functionalization, and langmuir-blodgett assembly," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 33, pp. 11 871–11 875, 2005.

[114] L. b. Mai, Y. Gu, C. Han, B. Hu, W. Chen, P. Zhang, L. Xu, W. Guo, and Y. Dai, "Orientated langmuir-blodgett assembly of vo 2 nanowires," *Nano Letters*, vol. 9, no. 2, pp. 826–830, 2009.

[115] A. Tao, F. Kim, C. Hess, J. Goldberger, R. He, Y. Sun, Y. Xia, and P. b. Yang, "Langmuir-blodgett silver nanowire monolayers for molecular sensing using surface-enhanced raman spectroscopy," *Nano Letters*, vol. 3, no. 9, pp. 1229–1233, 2003.

[116] H. Ruda and A. Shik, "Principles of nanowire alignment in an electric field," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 6, 2011.

[117] S. Papadakis, J. Hoffmann, D. Deglau, A. Chen, P. Tyagi, and D. Gracias, "Quantitative analysis of parallel nanowire array assembly by dielectrophoresis," *Nanoscale*, vol. 3, no. 3, pp. 1059–1065, 2011.

[118] K. Oh, J.-H. Chung, J. Riley, Y. Liu, and W. Liu, "Fluid flow-assisted dielectrophoretic assembly of nanowires," *Langmuir*, vol. 23, no. 23, pp. 11 932–11 940, 2007.

[119] J. Kawasaki and C. Arnold, "Synthesis of platinum dendrites and nanowires via directed electrochemical nanowire assembly," *Nano Letters*, vol. 11, no. 2, pp. 781–785, 2011.

[120] B. Gates, "Self-assembly : Nanowires find their place," *Nature Nanotechnology*, vol. 5, no. 7, pp. 484–485, 2010.

[121] E. Freer, O. Grachev, X. b. Duan, S. c. Martin, and D. Stumbo, "High-yield self-limiting single-nanowire assembly with dielectrophoresis," *Nature Nanotechnology*, vol. 5, no. 7, pp. 525–530, 2010.

[122] P. b. Pauzauskie and P. b. Yang, "Nanowire photonics," *Materials Today*, vol. 9, no. 10, pp. 36–45, 2006.

[123] Y. Huang, X. Duan, Q. Wei, and C. Lieber, "Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks," *Science*, vol. 291, no. 5504, pp. 630–633, 2001.

[124] E. Hobbie and D. Fry, "Nonequilibrium phase diagram of sticky nanotube suspensions," *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 3, 2006.

[125] S. Kharchenko, J. Douglas, J. Obrzut, E. Grulke, and K. Migler, "Flow-induced properties of nanotube-filled polymer materials," *Nature Materials*, vol. 3, no. 8, pp. 564–568, 2004.

[126] M. Seo, I. Gorelikov, R. Williams, and N. Matsuura, "Microfluidic assembly of monodisperse, nanoparticle-incorporated perfluorocarbon microbubbles for medical imaging and therapy," *Langmuir*, vol. 26, no. 17, pp. 13 855–13 860, 2010.

[127] J. Hong, S. Stavis, S. Depaoli Lacerda, L. Locascio, S. Raghavan, and M. Gaitan, "Microfluidic directed self-assembly of liposome-hydrogel hybrid nanoparticles," *Langmuir*, vol. 26, no. 13, pp. 11 581–11 588, 2010.

[128] K. Park, M. Kupnik, H. Lee, B. Khuri-Yakub, and I. Wygant, "Modeling and measuring the effects of mutual impedance on multi-cell cmut configurations," 2010, pp. 431–434.

[129] Y. b. Pan, Y.-Z. Zhang, and Y. Li, "Layer-by-layer self-assembled multilayer films of single-walled carbon nanotubes and tin disulfide nanoparticles with chitosan for the fabrication of biosensors," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 128, no. 1, pp. 647–652, 2013.

[130] C. b. Hu, Y. Ding, Y. Ji, J. b. Xu, and S. b. Hu, "Fabrication of thin-film electrochemical sensors from single-walled carbon nanotubes by vacuum filtration," *Carbon*, vol. 48, no. 5, pp. 1345–1352, 2010.

[131] J.-W. Liu, H.-W. Liang, and S.-H. Yu, "Macroscopic-scale assembled nanowire thin films and their functionalities," *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 8, pp. 4770–4799, 2012.

[132] A. Tao, J. Huang, and P. d. Yang, "Langmuir-blodgettry of nanocrystals and nanowires," *Accounts of Chemical Research*, vol. 41, no. 12, pp. 1662–1673, 2008.

[133] I. Patla, S. d. Acharya, L. Zeiri, J. Israelachvili, S. Efrima, and Y. Golan, "Synthesis, two-dimensional assembly, and surface pressure-induced coalescence of ultranarrow pbs nanowires," *Nano Letters*, vol. 7, no. 6, pp. 1459–1462, 2007.

[134] N. Armitage, J.-C. Gabriel, and G. Gruner, "Quasi-langmuir-blodgett thin film deposition of carbon nanotubes," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 6, pp. 3228–3230, 2004.

[135] C. Venet, C. Pearson, A. Jombert, M. Mabrook, D. Zeze, and M. Petty, "The morphology and electrical conductivity of single-wall carbon nanotube thin films prepared by the langmuir-blodgett technique," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 354, no. 1-3, pp. 113–117, 2010.

[136] M. K. Massey, C. Pearson, D. A. Zeze, B. G. Mendis, and M. C. Petty, "The electrical and optical properties of oriented langmuir-blodgett films of single-walled carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 49, no. 7, pp. 2424 – 2430, 2011.

[137] Q. Cao, S.-j. Han, G. S. Tulevski, Y. Zhu, D. D. Lu, and W. Haensch, "Arrays of single-walled carbon nanotubes with full surface coverage for high-performance electronics," *Nat Nano*, vol. 8, no. 3, pp. 180–186, Mar. 2013.

[138] P. Yang, "Wires on water," *Nature*, vol. 425, no. 6955, pp. 243–244, 2003.

[139] C. Rubinger, R. Moreira, L. Cury, G. Fontes, B. Neves, A. Meneguzzi, and C. Ferreira, "Langmuir-blodgett and langmuir-schaefer films of poly(5-amino-1-naphthol) conjugated polymer," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 2, pp. 543 – 548, 2006.

[140] Y. Xu, Z. Guo, H. Chen, Y. Yuan, J. Lou, X. Lin, H. Gao, H. Chen, and B. Yu, "In-plane and tunneling pressure sensors based on graphene/hexagonal boron nitride heterostructures," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 13, 2011.

[141] S. Shekhar, P. Stokes, and S. Khondaker, "Ultrahigh density alignment of carbon nanotube arrays by dielectrophoresis," *ACS Nano*, vol. 5, no. 3, pp. 1739–1746, 2011.

[142] A. Maijenburg, M. Maas, E. Rodijk, W. Ahmed, E. Kooij, E. Carlen, D. Blank, and J. ten Elshof, "Dielectrophoretic alignment of metal and metal oxide nanowires and nanotubes : A universal set of parameters for bridging prepatterned microelectrodes," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 355, no. 2, pp. 486–493, 2011.

[143] J. Cao and A. Ionescu, "Self-aligned lateral dual-gate suspended-body single-walled carbon nanotube field-effect transistors," *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 6, 2012.

[144] P. Li, N. Lei, D. Sheadel, J. Xu, and W. Xue, "Integration of nanosensors into a sealed microchannel in a hybrid lab-on-a-chip device," *Sensors and Actuators, B : Chemical*, vol. 166-167, pp. 870–877, 2012.

[145] Y. Duan, J. Juhala, B. Griffith, and W. Xue, "A comparative analysis of thin-film transistors using aligned and random-network carbon nanotubes," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 15, no. 3, pp. 1–7, 2013.

[146] S. Raychaudhuri, S. Dayeh, D. Wang, and E. Yu, "Precise semiconductor nanowire placement through dielectrophoresis," *Nano Letters*, vol. 9, no. 6, pp. 2260–2266, 2009.

[147] A. Vijayaraghavan, S. Blatt, D. Weissenberger, M. Oron-Carl, F. Hennrich, D. Gerthsen, H. Hahn, and R. Krupke, "Ultra-large-scale directed assembly of single-walled carbon nanotube devices," *Nano Letters*, vol. 7, no. 6, pp. 1556–1560, 2007.

[148] B. Burg and D. Poulikakos, "Large-scale integration of single-walled carbon nanotubes and graphene into sensors and devices using dielectrophoresis : A review," *Journal of Materials Research*, vol. 26, no. 13, pp. 1561–1571, 2011.

[149] A. O'Riordan, D. Iacopino, P. Lovera, L. Floyd, K. Reynolds, and G. Redmond, "Dielectrophoretic self-assembly of polarized light emitting poly(9,9-dioctylfluorene) nanofibre arrays," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 10, 2011.

[150] J. Boote and S. Evans, "Dielectrophoretic manipulation and electrical characterization of gold nanowires," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 9, pp. 1500–1505, 2005.

[151] D. Fan, R. Cammarata, and C. Chien, "Precision transport and assembling of nanowires in suspension by electric fields," *Applied Physics Letters*, vol. 92, no. 9, 2008.

[152] J. Myoung, T. Il Lee, W. Choi, K. Moon, J. Choi, J. Kar, S. Das, Y. Kim, and H. Baik, *Nano Lett.*, vol. 10, p. 1016, 2010.

[153] M. Dimaki and P. Boggild, "Dielectrophoresis of carbon nanotubes using microelectrodes : a numerical study," *Nanotechnology*, vol. 15, no. 8, p. 1095, 2004.

[154] B. Wang, Y. Ma, N. Li, Y. Wu, F. Li, and Y. Chen, "Facile and scalable fabrication of well-aligned and closely packed single-walled carbon nanotube films on various substrates," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 28, pp. 3067–3070, 2010.

[155] B. Yoo, Y. Rheem, W. P. Beyermann, and N. V. Myung, "Magnetically assembled 30 nm diameter nickel nanowire with ferromagnetic electrodes," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 10, p. 2512, 2006.

[156] C. M. Hangarter, Y. Rheem, B. Yoo, E.-H. Yang, and N. V. Myung, "Hierarchical magnetic assembly of nanowires," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 20, p. 205305, 2007.

[157] W. Pabst, E. Gregorová, and C. Berthold, "Particle shape and suspension rheology of short-fiber systems," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, no. 1-2, pp. 149–160, 2006.

[158] R. Zhang, H. Xie, Y. Zhang, Q. Zhang, Y. Jin, P. Li, W. Qian, and F. Wei, "The reason for the low density of horizontally aligned ultralong carbon nanotube arrays," *Carbon*, vol. 52, no. 0, pp. 232 – 238, 2013.

[159] Z. Jin, H. Chu, J. Wang, J. Hong, W. Tan, and Y. Li, "Ultralow feeding gas flow guiding growth of large-scale horizontally aligned single-walled carbon nanotube arrays," *Nano Letters*, vol. 7, no. 7, pp. 2073–2079, 2007.

[160] Y. Yao, Q. Li, J. Zhang, R. Liu, L. Jiao, Y. Zhu, and Z. Liu, "Temperature-mediated growth of single-walled carbon-nanotube intramolecular junctions," *Nature Materials*, vol. 6, no. 4, pp. 293–296, 2007.

[161] E. Joselevich and C. Lieber, "Vectorial growth of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes," *Nano Letters*, vol. 2, no. 10, pp. 1137–1141, 2002.

[162] Y. Zhang, A. Chang, J. Cao, Q. Wang, W. Kim, Y. Li, N. Morris, E. Yenilmez, J. Kong, and H. Dai, "Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 19, pp. 3155–3157, 2001.

[163] S. Huang, B. Maynor, X. Cai, and J. Liu, "Ultralong, well-aligned single-walled carbon nanotube architectures on surfaces," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 19, pp. 1651–1655, 2003.

[164] S. Huang, X. Cai, and J. Liu, "Growth of millimeter-long and horizontally aligned single-walled carbon nanotubes on flat substrates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 19, pp. 5636–5637, 2003.

[165] L. Huang, B. White, M. Sfeir, M. Huang, H. Huang, S. Wind, J. Hone, and S. O'Brien, "Cobalt ultrathin film catalyzed ethanol chemical vapor deposition of single-walled carbon nanotubes," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 23, pp. 11 103–11 109, 2006.

[166] Q. Wen, R. Zhang, W. Qian, Y. Wang, P. Tan, J. Nie, and F. Wei, "Growing 20 cm long dwnts/twnts at a rapid growth rate of 80-90 m/s," *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 4, pp. 1294–1296, 2010.

[167] Q. Wen, W. Qian, J. Nie, A. Cao, G. Ning, Y. Wang, L. Hu, Q. Zhang, J. Huang, and F. Wei, "100 mm long, semiconducting triple-walled carbon nanotubes," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 16, pp. 1867–1871, 2010.

[168] L. Ding, D. Yuan, and J. Liu, "Growth of high-density parallel arrays of long single-walled carbon nanotubes on quartz substrates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 16, pp. 5428–5429, 2008.

[169] B. Hong, J. Lee, T. Beetz, Y. Zhu, P. Kim, and K. Kim, "Quasi-continuous growth of ultralong carbon nanotube arrays," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 44, pp. 15 336–15 337, 2005.

[170] Y. Liu, J. Hong, Y. Zhang, R. Cui, J. Wang, W. Tan, and Y. Li, "Flexible orientation control of ultralong single-walled carbon nanotubes by gas flow," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 18, 2009.

[171] X. Wang, Q. Li, J. Xie, Z. Jin, J. Wang, Y. Li, K. Jiang, and S. Fan, "Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates," *Nano Letters*, vol. 9, no. 9, pp. 3137–3141, 2009.

[172] Y. Wang, F. Wei, G. Luo, H. Yu, and A. Gu, "The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor," *Chemical Physics Letters*, vol. 364, no. 5-6, pp. 568–572, 2002.

[173] V. Passi, E. Dubois, A. Lecestre, A. S. Linde, B. D. Bois, and J.-P. Raskin, "Design guidelines for releasing silicon nanowire arrays by liquid and vapor phase hydrofluoric acid," *Microelectronic Engineering*, vol. 103, pp. 57 – 65, 2013.

[174] H. Kim, C. Kim, M. Yu, H.-S. Kim, and R. H. Blick, "Local etch control for fabricating nanomechanical devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 7, p. 074307, 2010.

[175] Y.-I. Lee, K.-H. Park, J. Lee, C.-S. Lee, H. Yoo, C.-J. Kim, and Y.-S. Yoon, "Dry release for surface micromachining with hf vapor-phase etching," *Microelectromechanical Systems, Journal of*, vol. 6, no. 3, pp. 226 –233, sep 1997.

[176] R. Maboudian and R. T. Howe, "Critical review : Adhesion in surface micromechanical structures," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 15, no. 1, pp. 1–20, 1997.

[177] P. Laplace, *Traité de mecanique céleste*. Typ. Crapelet, 1805.

[178] K. Honer and G. Kovacs, "Integration of sputtered silicon microstructures with pre-fabricated cmos circuitry," *Sensors and Actuators, A : Physical*, vol. 90, no. 3, pp. 386–397, 2001.

[179] R. Reid, J. Prausnitz, and B. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 1987.

[180] PAJONK, G. M., "Drying methods preserving the textural properties of gels," *J. Phys. Colloques*, vol. 50, pp. C4–13–C4–22, 1989.

[181] I. Jafri, H. Busta, and S. Walsh, "Critical point drying and cleaning for mems technology," vol. 3880, 1999, pp. 51–58.

[182] X. Zhao, Y. Li, Y. Zheng, Y. Gao, and X. Jia, "Research on release of structure layer for rf mems capacitive switches," *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, vol. 25, no. 3, pp. 322–325, 2012.

[183] A. Davila, J. Jang, A. Gupta, T. Walter, A. Aronson, and R. c. Bashir, "Microresonator mass sensors for detection of bacillus anthracis sterne spores in air and water," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 22, no. 12, pp. 3028–3035, 2007.

[184] B. Feldman, J. Martin, and A. Yacoby, "Broken-symmetry states and divergent resistance in suspended bilayer graphene," *Nature Physics*, vol. 5, no. 12, pp. 889–893, 2009.

[185] C. Chen, S. Rosenblatt, K. Bolotin, P. Kim, I. Kymissis, H. Stormer, T. Heinz, and J. Hone, "Nems applications of graphene," 2009, pp. 10.6.1–10.6.4.

[186] G. Brunner, *Gas Extraction : An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes*, 1994.

[187] S. b. Kistler, "Coherent expanded aerogels," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 36, no. 1, pp. 52–64, 1932.

[188] A. W. Francis, "Ternary systems of liquid carbon dioxide," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 58, no. 12, pp. 1099–1114, 1954.

[189] A. Kaul, "Gas sensing with long, diffusively contacted single-walled carbon nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 15, 2009.

[190] S. Lu, J. Chung, and R. Ruoff, "Controlled deposition of nanotubes on opposing electrodes," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 9, pp. 1765–1770, 2005.

[191] C. Stampfer, A. Jungen, and C. Hierold, "Fabrication of discrete carbon nanotube based nano-scaled force sensors," vol. 2, 2004, pp. 1056–1059.

[192] ——, "Fabrication of discrete nanoscaled force sensors based on single-walled carbon nanotubes," *IEEE Sensors Journal*, vol. 6, no. 3, pp. 613–617, 2006.

[193] A. Reserbat-Plantey, L. Marty, O. Arcizet, N. Bendiab, and V. Bouchiat, "A local optical probe for measuring motion and stress in a nanoelectromechanical system," *Nat Nano*, vol. 7, no. 3, pp. 151–155, Mar. 2012.

[194] R. Williams, K.R.and Muller, "Etch rates for micromachining processing," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 5, no. 4, pp. 256–269, 1996.

[195] K. R. Williams, K. Gupta, and M. Wasilik, "Etch rates for micromachining processing part ii," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 12, 2003.

[196] A. Witvrouw, B. Du Bois, P. De Moor, A. Verbist, C. Van Hoof, H. Bender, and K. Baert, "Comparison between wet hf etching and vapor hf etching for sacrificial oxide removal," vol. 4174, 2000, pp. 130–141.

[197] Y. Wang, Y. Kanamori, T. Sasaki, and K. Hane, "Design and fabrication of freestanding pitch-variable blazed gratings on a silicon-on-insulator wafer," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 19, no. 2, 2009.

[198] Y. b. f. Taii, K. c. g. Kakushima, R. d. h. Yokokawa, S. f. Ono, T. f. Takahashi, K. i. Isamoto, C. i. Chong, H. f. Fujita, and H. b. f. Toshiyoshi, "Uppression of stiction force by all-vapor processes using hf, ozone, and hmds for mems devices," *IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines*, vol. 127, no. 4, pp. 221–227+3, 2007.

[199] I. Sari, I. Zeimpekis, and M. Kraft, "A full wafer dicing free dry release process for mems devices," vol. 5, 2010, pp. 850–853.

[200] ——, "A dicing free soi process for mems devices," *Microelectronic Engineering*, vol. 95, pp. 121–129, 2012.

[201] V. Passi, U. Sodervall, B. Nilsson, G. Petersson, M. Hagberg, C. Krzeminski, E. Dubois, B. Bois, and J.-P. Raskin, "Anisotropic vapor hf etching of silicon dioxide for si microstructure release," *Microelectronic Engineering*, vol. 95, pp. 83–89, 2012.

[202] A. Graham, M. Messana, P. Hartwell, J. Provine, S. Yoneoka, R. d. Melamud, B. Kim, R. Howe, and T. Kenny, "A method for wafer-scale encapsulation of large lateral deflection mems devices," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 19, no. 1, pp. 28–37, 2010.

[203] M. e. Erdamar, K. Shanmugasundaram, P. Roman, P. Mumbauer, M. Klimkiewicz, and J. Ruzyllo, "Deep lateral anhydrous hf/methanol etching for mems release processes," *Journal of Micro/ Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, vol. 7, no. 3, 2008.

[204] H. b. Cao and R. c. Weber, "Vapor hf sacrificial etching for phosphorus doped polycrystalline silicon membrane structures," 2008, pp. 289–293.

[205] N. Behnel, T. Fuchs, and H. Seidel, "A new highly selective sacrificial layer technology for sic mems," 2009, pp. 740–742.

[206] P. Deotare, M. Khan, and M. Loncar, "Vapor phase release of silicon nanostructures for optomechanics application," vol. 7205, 2009.

[207] Z. b. Xiao, Y. Hao, T. Li, G. Zhang, S. Liu, and G. Wu, "New release process for polysilicon surface micromachining using sacrificial polysilicon anchor and photolithography after sacrificial etching," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 9, no. 4, pp. 300–304, 1999.

[208] C. Hierold, A. Jungen, C. Stampfer, and T. Helbling, "Nano electromechanical sensors based on carbon nanotubes," *Sensors and Actuators, A : Physical*, vol. 136, no. 1, pp. 51–61, 2007.

[209] A. Huttel, M. Poot, B. Witkamp, and H. Van Der Zant, "Nanoelectromechanics of suspended carbon nanotubes," *New Journal of Physics*, vol. 10, 2008.

[210] A. Arun, M. Goffman, D. Grogg, A. Filoramo, S. Campidelli, V. Derycke, T. Idda, P. Salet, and A. Ionescu, "Tunable electromechanical resonator based on carbon nanotube array suspended gate field effect transistor (cnt-sgfet)," 2010, pp. 112–115.

[211] H. J. Levinson, M. A. McCord, F. Cerrina, R. D. Allen, J. G. Skinner, A. R. Neureuther, M. C. Peckerar, F. K. Perkins, and M. J. Rooks, *Handbook of Microlithography, Micromachining, and Microfabrication : Volume 1*, P. Rai-Choudhury, Ed., 1997.

[212] K. Lu, R. Lago, Y. Chen, M. Green, P. Harris, and S. Tsang, "Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound," *Carbon*, vol. 34, no. 6, pp. 814–816, 1996.

[213] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.

[214] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, "Two-dimensional gas of

massless dirac fermions in graphene," *Nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, Nov. 2005.

[215] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat Mater*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, Mar. 2007.

[216] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, "Intercalation compounds of graphite," *Advances in Physics*, vol. 30, pp. 139–326, Mar. 1981.

[217] C. A. Furtado, U. J. Kim, H. R. Gutierrez, L. Pan, E. C. Dickey, and P. C. Eklund, "Debundling and dissolution of single-walled carbon nanotubes in amide solvents," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 19, pp. 6095–6105, 2004.

[218] X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, and H. Dai, "Highly conducting graphene sheets and langmuir-blodgett films," *Nat Nano*, vol. 3, no. 9, pp. 538–542, 2008.

[219] G. Che, B. B. Lakshmi, C. R. Martin, E. R. Fisher, and R. S. Ruoff, "Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method," *Chemistry of Materials*, vol. 10, no. 1, pp. 260–267, 1998.

[220] T. Kobayashi, M. Bando, N. Kimura, K. Shimizu, K. Kadono, N. Umezu, K. Miyahara, S. Hayazaki, S. Nagai, Y. Mizuguchi, Y. Murakami, and D. Hobara, "Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 2, p. 023112, 2013.

[221] S. Chae, F. Güneş, K. Kim, E. Kim, G. Han, S. Kim, H. Shin, S.-M. Yoon, J.-Y. Choi, M. Park, C. Yang, D. Pribat, and Y. Lee, "Synthesis of large-area graphene layers on poly-nickel substrate by chemical vapor deposition : Wrinkle formation," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 22, pp. 2328–2333, 2009.

[222] B. Chu, C. Lo, J. Nicolosi, C. Chang, V. Chen, W. Strupinski, S. Pearton, and F. Ren, "Hydrogen detection using platinum coated graphene grown on sic," *Sensors and Actuators, B : Chemical*, vol. 157, no. 2, pp. 500–503, 2011.

[223] X. An, F. Liu, Y. Jung, and S. Kar, "Large-area synthesis of graphene on palladium and their raman spectroscopy," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 31, pp. 16 412–16 420, 2012.

[224] J. Coraux, A. N'Diaye, M. Engler, C. Busse, D. Wall, N. Buckanie, F.-J. Meyer Zu Heringdorf, R. Van Gastel, B. Poelsema, and T. Michely, "Growth of graphene on ir(111)," *New Journal of Physics*, vol. 11, 2009.

[225] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," *Nat Nano*, vol. 5, no. 8, pp. 574–578, Aug. 2010.

[226] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, N. Alexei, M. Conrad, P. First, and W. De Heer, "Ultrathin epitaxial graphite : 2d electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 52, pp. 19 912–19 916, 2004.

[227] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. Marchenkov, E. Conrad, P. First, and W. De Heer, "Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene," *Science*, vol. 312, no. 5777, pp. 1191–1196, 2006.

[228] W. de Heer, C. Berger, X. Wu, P. First, E. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M. Sadowski, M. Potemski, and G. Martinez, "Epitaxial graphene," *Solid State Communications*, vol. 143, no. 1-2, pp. 92–100, 2007.

[229] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, "Controlling the electronic structure of bilayer graphene," *Science*, vol. 313, no. 5789, pp. 951–954, 2006.

[230] P. Sutter, "Epitaxial graphene : How silicon leaves the scene," *Nat Mater*, vol. 8, no. 3, pp. 171–172, Mar. 2009.

[231] J. Azevedo, "Assemblage controllé de graphene et de nanotubes de carbone par transfert de films de tensioactifs pour le photovoltaique," Ph.D. dissertation, 2013.

[232] L. Baraton, Z. B. He, C. S. Lee, C. S. Cojocaru, M. Chatelet, J.-L. Maurice, Y. H. Lee, and D. Pribat, "On the mechanisms of precipitation of graphene on nickel thin films," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 96, no. 4, p. 46003, 2011.

[233] J. Azevedo, C. Costa-Coquelard, P. Jegou, T. Yu, and J.-J. Benattar, "Highly ordered monolayer, multilayer, and hybrid films of graphene oxide obtained by the bubble deposition method," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 30, pp. 14 678–14 681, 2011.

[234] S. Pei and H.-M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon*, vol. 50, no. 9, pp. 3210 – 3228, 2012.

[235] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang, and H.-M. Cheng, "Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers," *Carbon*, vol. 47, no. 2, pp. 493–499, 2009.

[236] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, B. Liu, D. Tang, B. Yu, C. Jiang, and H.-M. Cheng, "Synthesis of graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation," *ACS Nano*, vol. 3, no. 2, pp. 411–417, 2009.

[237] H. Schniepp, J.-L. Li, M. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonson, D. Adamson, R. Prud'homme, R. Car, D. Seville, and I. Aksay, "Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 17, pp. 8535–8539, 2006.

[238] M. McAllister, J.-L. Li, D. Adamson, H. Schniepp, A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. Milius, R. Car, R. Prud'homme, and I. Aksay, "Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite," *Chemistry of Materials*, vol. 19, no. 18, pp. 4396–4404, 2007.

[239] H. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen, "Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors," *ACS Nano*, vol. 2, no. 3, pp. 463–470, 2008.

[240] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen, "Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells," *Nano Letters*, vol. 8, no. 1, pp. 323–327, 2008.

[241] X. Li, H. Wang, J. Robinson, H. Sanchez, G. Diankov, and H. Dai, "Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 43, pp. 15 939–15 944, 2009.

[242] C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, C. Cranozzi, E. Carfunkel, and M. Chhowalla, "Evolution of electrical,

chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived craphene thin films," *Advanced Functional Materials*, vol. 19, no. 16, pp. 2577–2583, 2009.

[243] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. Field, C. Ventrice Jr., and R. Ruoff, "Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by x-ray photoelectron and micro-raman spectroscopy," *Carbon*, vol. 47, no. 1, pp. 145–152, 2009.

[244] D. Pan, J. Zhang, Z. Li, and M. Wu, "Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 6, pp. 734–738, 2010.

[245] N. Kotov, I. Dékány, and J. Fendler, "Ultrathin graphite oxide-polyelectrolyte composites prepared by self-assembly : Transition between conductive and non-conductive states," *Advanced Materials*, vol. 8, no. 8, pp. 637–641, 1996.

[246] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Graphene-based composite materials," *Nature*, vol. 442, no. 7100, pp. 282–286, Jul. 2006.

[247] C. Gomez-Navarro, R. Weitz, A. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, and K. Kern, "Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets," *Nano Letters*, vol. 7, no. 11, pp. 3499–3503, 2007.

[248] D. Li, M. Müller, S. Gilje, R. Kaner, and G. Wallace, "Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, no. 2, pp. 101–105, 2008.

[249] M. J. Fernandez-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solis-Fernandez, A. Martinez-Alonso, and J. M. D. Tascon, "Vitamin c is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 14, pp. 6426–6432, 2010.

[250] Q. He, H. Sudibya, Z. Yin, S. Wu, H. Li, F. Boey, W. Huang, P. Chen, and H. Zhang, "Centimeter-long and large-scale micropatterns of reduced graphene oxide films : Fabrication and sensing applications," *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, pp. 3201–3208, 2010.

[251] X. Qi, K.-Y. Pu, X. Zhou, H. Li, B. Liu, F. Boey, W. Huang, and H. Zhang, "Conjugated-polyelectrolyte-functionalized reduced graphene oxide with excellent solubility and stability in polar solvents," *Small*, vol. 6, no. 5, pp. 663–669, 2010.

[252] Z. Yin, S. Wu, X. Zhou, X. Huang, Q. Zhang, F. Boey, and H. Zhang, "Electrochemical deposition of zno nanorods on transparent reduced graphene oxide electrodes for hybrid solar cells," *Small*, vol. 6, no. 2, pp. 307–312, 2010.

[253] Q. He, S. Wu, S. Gao, X. Cao, Z. Yin, H. Li, P. Chen, and H. Zhang, "Transparent, flexible, all-reduced graphene oxide thin film transistors," *ACS Nano*, vol. 5, no. 6, pp. 5038–5044, 2011.

[254] S. Stankovich, D. Dikin, G. Dommett, K. Kohlhaas, E. Zimney, E. Stach, R. Piner, S. Nguyen, and R. Ruoff, "Graphene-based composite materials," *Nature*, vol. 442, no. 7100, pp. 282–286, 2006.

[255] S. Stankovich, D. Dikin, R. Piner, K. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. Nguyen, and R. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, 2007.

[256] H. Shin, K. Kim, A. Benayad, S. Yoon, H. Park, I. Jung, M. Jin, H. Jeong, J. Kim, J. Choi, and Y. Lee, "Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance," *Advanced Functional Materials*, vol. 19, no. 12, pp. 1987–1992, 2009.

[257] S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, and H.-M. Cheng, "Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids," *Carbon*, vol. 48, no. 15, pp. 4466–4474, 2010.

[258] I. Moon, J. Lee, R. Ruoff, and H. Lee, "Reduced graphene oxide by chemical graphitization," *Nature Communications*, vol. 1, no. 6, 2010.

[259] M. Mehregany and S. Senturia, "Anisotropic etching of silicon in hydrazine," *Sensors and Actuators*, vol. 13, no. 4, pp. 375–390, 1988.

[260] O. S. Kwon, T. Kim, J. S. Lee, S. J. Park, H.-W. Park, M. Kang, J. E. Lee, J. Jang, and H. Yoon, "Fabrication of graphene sheets intercalated with manganese oxide/carbon nanofibers : Toward high-capacity energy storage," *Small*, vol. 9, no. 2, pp. 248–254, 2013.

[261] W. Shi, X. Rui, J. Zhu, and Q. Yan, "Design of nanostructured hybrid materials based on carbon and metal oxides for li ion batteries," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 51, pp. 26 685–26 693, 2012.

[262] J. M. Lee, I. Y. Kim, S. Y. Han, T. W. Kim, and S.-J. Hwang, "Graphene nanosheets as a platform for the 2d ordering of metal oxide nanoparticles : Mesoporous 2d aggregate of anatase tio2 nanoparticles with improved electrode performance," *Chemistry -A European Journal*, vol. 18, no. 43, pp. 13 800–13 809, 2012.

[263] Y. Sun, X. Hu, W. Luo, J. Shu, and Y. Huang, "Self-assembly of hybrid fe2mo3o8-reduced graphene oxide nanosheets with enhanced lithium storage properties," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 4468–4474, 2013.

[264] G. S. Gund, D. P. Dubal, B. H. Patil, S. S. Shinde, and C. D. Lokhande, "Enhanced activity of chemically synthesized hybrid graphene oxide/mn3o4 composite for high performance supercapacitors," *Electrochimica Acta*, vol. 92, no. 0, pp. 205 – 215, 2013.

[265] H. Y. Jeong, J. Y. Kim, J. W. Kim, J. O. Hwang, J.-E. Kim, J. Y. Lee, T. H. Yoon, B. J. Cho, S. O. Kim, R. S. Ruoff, and S.-Y. Choi, "Graphene oxide thin films for flexible nonvolatile memory applications," *Nano Letters*, vol. 10, no. 11, pp. 4381–4386, 2010.

[266] L. Gomez De Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, and C. Zhou, "Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics," *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2865–2873, 2010.

[267] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong, "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes," *Nature*, vol. 457, no. 7230, pp. 706–710, Feb. 2009.

[268] D. Garcia-Sanchez, A. M. van der Zande, A. S. Paulo, B. Lassagne, P. L. McEuen, and A. Bachtold, "Imaging mechanical vibrations in suspended graphene sheets," *Nano Letters*, vol. 8, no. 5, pp. 1399–1403, 2008.

[269] J. Bai, X. Duan, and Y. Huang, "Rational fabrication of graphene nanoribbons using a nanowire etch mask," *Nano Letters*, vol. 9, no. 5, pp. 2083–2087, 2009.

[270] S. Shivaraman, R. A. Barton, X. Yu, J. Alden, L. Herman, M. Chandrashekhar, J. Park, P. L. McEuen, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and M. G. Spencer, "Free-standing epitaxial graphene," *Nano Letters*, vol. 9, no. 9, pp. 3100–3105, 2009.

[271] P. Li, Z. You, G. Haugstad, and T. Cui, "Graphene fixed-end beam arrays based on mechanical exfoliation," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 25, p. 253105, 2011.

[272] I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. van der Zande, and P. L. McEuen, "Mechanical properties of suspended graphene sheets," *Journal of Vacuum Science Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 25, no. 6, pp. 2558 –2561, nov 2007.

[273] D. Liu, G. Benstetter, E. Lodermeier, X. Chen, J. Ding, Y. Liu, J. Zhang, and T. Ma, "Surface and structural properties of ultrathin diamond-like carbon coatings," *Diamond and Related Materials*, vol. 12, no. 9, pp. 1594–1600, 2003.

[274] A. Balandin, M. c. Shamsa, W. d. Liu, C. e. Casiraghi, and A. Ferrari, "Thermal conductivity of ultrathin tetrahedral amorphous carbon films," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 4, 2008.

[275] J. Robertson, "Ultrathin carbon coatings for magnetic storage technology," *Thin Solid Films*, vol. 383, no. 1–2, pp. 81 – 88, 2001, <.

[276] T. Yamamoto, H. Hyodo, S. Tsuchitani, and R. Kaneko, "Ultrathin amorphous carbon overcoats by filtered cathodic arc deposition," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 39, no. 5 I, pp. 2201–2204, 2003.

[277] P. Fallon, V. Veerasamy, C. Davis, J. Robertson, G. Amaratunga, W. Milne, and J. Koskinen, "Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy," *Physical Review B*, vol. 48, no. 7, pp. 4777–4782, 1993.

[278] N.-H. Cho, K. Krishnan, D. Veirs, M. Rubin, C. Hopper, B. Bhushan, and D. Bogy, "Chemical structure and physical properties of diamond-like amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering," *Journal of Materials Research*, vol. 5, no. 11, pp. 2543–2554, 1990.

[279] E. Cutiongco, D. Li, Y.-W. Chung, and C. Bhatia, "Tribological behavior of amorphous carbon nitride overcoats for magnetic thin-film rigid disks," *Journal of Tribology*, vol. 118, no. 3, pp. 543–548, 1996.

[280] X. Yun, "Hardness and tribochemical evaluation of ultra-thin chx and cnx overcoats," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 33, no. 1 PART 2, pp. 938–943, 1997.

[281] J. Jia, D. Kato, R. Kurita, Y. Sato, K. Maruyama, K. Suzuki, S. Hirono, T. Ando, and O. Niwa, "Structure and electrochemical properties of carbon films prepared by a electron cyclotron resonance sputtering method," *Analytical Chemistry*, vol. 79, no. 1, pp. 98–105, 2007.

[282] S. Miyake, S. Kawasaki, and S. Yamazaki, "Nanotribology properties of extremely thin diamond-like carbon films at high temperatures with and without vibration," *Wear*, vol. 300, no. 1–2, pp. 189 – 199, 2013.

[283] C. Charitidis, "Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films : A review," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 28, no. 1, pp. 51 – 70, 2010.

[284] M. Delaunay, "Permanent magnet linear microwave plasma source," U.S. Patent US 6 319 372 B1, 2001.

[285] S. Lyshevski, *Nano- And Micro-Electromechanical Systems : Fundamentals Of Nano And Microengineering*, ser. Nano- and Microscience, Engineering, Technology, and Medicine Series. CRC PressINC, 2005.

[286] M. A. Benitez, J. A. Plaza, S. Q. Sheng, and J. Esteve, "A new process for releasing micromechanical structures in surface micromachining," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 6, no. 1, p. 36, 1996.

[287] G. Kaltsas, A. Nassiopoulou, M. Siakavellas, and E. Anastassakis, "Stress effect on suspended polycrystalline silicon membranes fabricated by micromachining of porous silicon," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 68, no. 1–3, pp. 429 – 434, 1998.

[288] S. Cuenot, C. Frétigny, S. Demoustier-Champagne, and B. Nysten, "Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 165410, Apr 2004.

[289] R. Fertig and S. Baker, "Simulation of dislocations and strength in thin films : A review," *Progress in Materials Science*, vol. 54, no. 6, pp. 874–908, 2009.

[290] S. Baker, "Plastic deformation and strength of materials in small dimensions," *Materials Science and Engineering A*, vol. 319-321, pp. 16–23, 2001.

[291] W. Nix, "Mechanical properties of thin films," *Metallurgical Transactions A*, vol. 20, no. 11, pp. 2217–2245, 1989.

[292] L. Freund and S. Suresh, *Thin Film Materials*, 2003.

[293] E. Arzt, "Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints : A comparative review," *Acta Materialia*, vol. 46, no. 16, pp. 5611–5626, 1998.

[294] O. Kraft, L. Freund, R. Phillips, and E. Arzt, "Dislocation plasticity in thin metal films," *MRS Bulletin*, vol. 27, no. 1, pp. 30–37, 2002.

[295] R. Vinci and J. Vlassak, "Mechanical behavior of thin films," *Annual Review of Materials Science*, vol. 26, no. 1, pp. 431–462, 1996.

[296] L. Freund, "Dislocation mechanisms of relaxation in strained epitaxial films," *MRS Bull.*, vol. 17, no. 7, pp. 52–60, 1992.

[297] G. Dehm, T. Balk, B. Von Blanckenhagen, P. Gumbsch, and E. Arzt, "Dislocation dynamics in sub-micron confinement : Recent progress in cu thin film plasticity," *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, vol. 93, no. 5, pp. 383–391, 2002.

[298] R.-M. Keller, S. Baker, and E. Arzt, "Quantitative analysis of strengthening mechanisms in thin cu films : Effects of film thickness, grain size, and passivation," *Journal of Materials Research*, vol. 13, no. 5, pp. 1307–1317, 1998.

[299] H. Frost and M. Ashby, *Deformation-Mechanism Maps*, 1982.

[300] R.-M. Keller, S. Baker, and E. Arzt, "Stress-temperature behavior of unpassivated thin copper films," *Acta Materialia*, vol. 47, no. 2, pp. 415–426, 1999.

[301] R. Vinci, E. Zielinski, and J. Bravman, "Thermal strain and stress in copper thin films," *Thin Solid Films*, vol. 262, no. 1-2, pp. 142–153, 1995.

[302] D. Weiss, H. Gao, and E. Arzt, "Constrained diffusional creep in uhv-produced copper thin films," *Acta Materialia*, vol. 49, no. 13, pp. 2395–2403, 2001.

[303] R. Vinci, S. Forrest, and J. Bravman, "Effect of interface conditions on yield behavior of passivated copper thin films," *Journal of Materials Research*, vol. 17, no. 7, pp. 1863–1870, 2002.

[304] Y.-L. Shen, S. Suresh, M. He, A. Bagchi, O. Kienzle, M. Rühle, and A. Evans, "Stress evolution in passivated thin films of cu on silica substrates," *Journal of Materials Research*, vol. 13, no. 7, pp. 1928–1937, 1998.

[305] A. Eletskii, I. Iskandarova, A. Knizhnik, and D. Krasikov, "Graphene : Fabrication methods and thermophysical properties," *Physics-Uspekhi*, vol. 54, no. 3, pp. 227–258, 2011.

[306] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008.

[307] T. Wah, "Vibration of circular plates," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 34, no. 3, pp. 275–281, 1962.

[308] W. Nix, "Elastic and plastic properties of thin films on substrates : Nanoindentation techniques," *Materials Science and Engineering A*, vol. 234-236, pp. 37–44, 1997.

[309] J. Domke and M. Radmacher, "Measuring the elastic properties of thin polymer films with the atomic force microscope," *Langmuir*, vol. 14, no. 12, pp. 3320–3325, 1998.

[310] S. Chen, L. Liu, and T. Wang, "Investigation of the mechanical properties of thin films by nanoindentation, considering the effects of thickness and different coating-substrate combinations," *Surface and Coatings Technology*, vol. 191, no. 1, pp. 25–32, 2005.

[311] G. Pharr, "Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation," *Materials Science and Engineering A*, vol. 253, no. 1-2, pp. 151–159, 1998.

[312] A. Richter, R. Ries, R. Smith, M. Henkel, and B. Wolf, "Nanoindentation of diamond, graphite and fullerene films," *Diamond and Related Materials*, vol. 9, no. 2, pp. 170–184, 2000.

[313] M. Annamalai, S. Mathew, M. Jamali, D. Zhan, and M. Palaniapan, "Elastic and nonlinear response of nanomechanical graphene devices," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 22, no. 10, p. 105024, 2012.

[314] K. Petersen and C. Guarnieri, "Young's modulus measurements of thin films using micromechanics," *Journal of Applied Physics*, vol. 50, no. 11, pp. 6761–6766, 1979.

[315] L. Buchaillot, E. Farnault, M. Hoummady, and H. Fujita, "Silicon nitride thin films young's modulus determination by an optical non destructive method," *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 : Letters*, vol. 36, no. 6, pp. L794–L797, 1997.

[316] S. Nakano, R. Maeda, and K. Yamanaka, "Evaluation of the elastic properties of a cantilever using resonant frequencies," *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1 : Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, vol. 36, no. 5 SUPPL. B, pp. 3265–3266, 1997.

[317] H. Guo and A. Lal, "Die-level characterization of silicon-nitride membrane/silicon structures using resonant ultrasonic spectroscopy," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 12, no. 1, pp. 53–63, 2003.

[318] U. Harms, L. Kempen, and H. Neuhäuser, "Influence of stress in thin film modulus measurements by the vibrating reed technique," *Thin Solid Films*, vol. 323, no. 1-2, pp. 153–157, 1998.

[319] H. Kim and H. Kim, "Simple preparation and characteristics for transparent, conductive thin films of carbon nanotubes," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 50, no. 2, pp. L361–3364, 2007.

[320] P. M. Osterberg and S. D. Senturia, "M-test : A test chip for mems material property measurement using electrostatically actuated test structures," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 6, no. 2, pp. 107–118, 1997.

[321] W. Oliver and G. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *Journal of Materials Research*, vol. 7, pp. 1564–1583, 5 1992.

[322] R. King, "Elastic analysis of some punch problems for a layered medium," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 23, no. 12, pp. 1657–1664, 1987.

[323] S. W. Lee, B. Kim, D. S. Lee, H. J. Lee, J. G. Park, S. J. Ahn, E. E. B. Campbell, and Y. W. Park, "Fabrication and mechanical properties of suspended one-dimensional polymer nanostructures : polypyrrole nanotube and helical polyacetylene nanofibre," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 4, p. 992, 2006.

[324] L. Niu, X. Chen, S. Allen, and S. J. B. Tendler, "Using the bending beam model to estimate the elasticity of diphenylalanine nanotubes," *Langmuir*, vol. 23, no. 14, pp. 7443–7446, 2007.

[325] A. San Paulo, J. Bokor, R. T. Howe, R. He, P. Yang, D. Gao, C. Carraro, and R. Maboudian, "Mechanical elasticity of single and double clamped silicon nanobeams fabricated by the vapor-liquid-solid method," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 5, pp. 053 111 –053 111–3, aug 2005.

[326] R. Cooper, C. Lee, C. Marianetti, X. Wei, J. Hone, and J. Kysar, "Nonlinear elastic behavior of two-dimensional molybdenum disulfide," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 87, no. 3, 2013.

[327] S. Bertolazzi, J. Brivio, and A. Kis, "Stretching and breaking of ultrathin mos2," *ACS Nano*, vol. 5, no. 12, pp. 9703–9709, 2011.

[328] M. Jozwik, P. Delobelle, C. Gorecki, A. Sabac, L. Nieradko, C. Meunier, and F. Munnik, "Optomechanical characterisation of compressively prestressed silicon oxynitride films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition on silicon membranes," *Thin Solid Films*, vol. 468, pp. 84 – 92, 2004.

[329] A. Leissa, "The free vibration of rectangular plates," *Journal of Sound and Vibration*, vol. 31, no. 3, pp. 257–293, 1973.

[330] R. Rossi and P. Laura, "Symmetric and antisymmetric normal modes of a cantilever rectangular plate : Effect of poisson's ratio and a concentrated mass," *Journal of Sound and Vibration*, vol. 195, no. 1, pp. 142–148, 1996.

[331] Y. Ju and K. Goodson, "Process-dependent thermal transport properties of silicon-dioxide films deposited using low-pressure chemical vapor deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 10, pp. 7130–7134, 1999.

[332] R. Blevins, *Formulas for Natural Frequency and Mode Shapes.* Krieger Publishing Company, 1979.

[333] D. Maier-Schneider, J. Maibach, E. Obermeier, and D. Schneider, "Variations in young's modulus and intrinsic stress of lpcvd-polysilicon due to high-temperature annealing," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 5, no. 2, p. 121, 1995.

[334] A. Z. RASLAN, "Conception, fabrication et caracterisation de microactionneurs a base de nanotubes de carbone," Ph.D. dissertation, Universite Joseph Fourier, 2009.

[335] A. Castellanos-Gomez, M. Poot, G. Steele, H. van der Zant, N. Agrait, and G. Rubio-Bollinger, "Mechanical properties of freely suspended semiconducting graphene-like layers based on mos2," *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, no. 1, p. 233, 2012.

[336] F. Traversi, F. J. Gúzman-Vázquez, L. G. Rizzi, V. Russo, C. S. Casari, C. Gómez-Navarro, and R. Sordan, "Elastic properties of graphene suspended on a polymer substrate by e-beam exposure," *New Journal of Physics*, vol. 12, no. 2, p. 023034, 2010.

[337] J.-U. Lee, D. Yoon, and H. Cheong, "Estimation of young's modulus of graphene by raman spectroscopy," *Nano Letters*, vol. 12, no. 9, pp. 4444–4448, 2012.

[338] V. Mironov, *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*, 2004.

[339] D. Passeri, M. Rossi, E. Tamburri, and M. Terranova, "Mechanical characterization of polymeric thin films by atomic force microscopy based techniques," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 405, no. 5, pp. 1463–1478, 2013.

[340] J. E. Sader, J. W. M. Chon, and P. Mulvaney, *Rev. Sci. Instrum*, vol. 70, p. 3967, 1990.

[341] V. Sazonova, Y. Yalsh, I. Üstünel, D. Roundy, T. Arlas, and P. McEuen, "A tunable carbon nanotube electrochemical oscillator," *Nature*, vol. 431, no. 7006, pp. 284–287, 2004.

[342] A. Van Der Zande, R. Barton, J. Alden, C. Ruiz-Vargas, W. Whitney, P. Pham, J. Park, J. Parpia, H. Craighead, and P. McEuen, "Large-scale arrays of single-layer graphene resonators," *Nano Letters*, vol. 10, no. 12, pp. 4869–4873, 2010.

[343] A. Arun, S. Campidelli, A. Filoramo, V. Derycke, P. Salet, A. Ionescu, and M. Goffman, "Swnt array resonant gate mos transistor," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 5, 2011.

[344] E. FJ and A. FA, "Laser heterodyne system for measurement and analysis of vibration," *Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 48, no. 3 pt 1, pp. 603–609, 1970.

[345] E. Jeanne, C. Meynier, J. Terry, M. Roy, L. Haworth, and D. Alquier, "Evaluation of parylene as protection layer for capacitive micromachined ultrasonic transducers," vol. 11, no. 16, 2008, pp. 25–33.

[346] L. Biedermann, R. Tung, A. Raman, R. Reifenberger, M. Yazdanpanah, and R. Cohn, "Characterization of silver-gallium nanowires for force and mass sensing applications," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 30, 2010.

[347] M. Birkholz, K.-E. Ehwald, P. Kulse, J. Drews, M. Fröhlich, U. Haak, M. Kaynak, E. Matthus, K. Schulz, and D. Wolansky, "Ultrathin tin membranes as a technology platform for cmos-integrated mems and biomems devices," *Advanced Functional Materials*, vol. 21, no. 9, pp. 1652–1656, 2011.

[348] X. Bai, P. Gao, Z. Wang, and E. Wang, "Dual-mode mechanical resonance of individual zno nanobelts," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 26, pp. 4806–4808, 2003.

[349] K. Jensen, . Girit, W. Mickelson, and A. Zettl, "Tunable nanoresonators constructed from telescoping nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 21, 2006.

[350] A. Banerjee, N. S. Rajput, and S. S. Banerjee, "Unusual dimensional dependence of resonance frequencies of au nanocantilevers fabricated with self-organized microstructure," *AIP Advances*, vol. 2, no. 3, p. 032105, 2012.

[351] Y. Liu, H. Zheng, X. Liu, S. Huang, T. Zhu, J. Wang, A. Kushima, N. Hudak, X. Huang, S. Zhang, S. Mao, X. Qian, J. Li, and J. Huang, "Lithiation-induced embrittlement of multiwalled carbon nanotubes," *ACS Nano*, vol. 5, no. 9, pp. 7245–7253, 2011.

[352] A. Banerjee and S. S. Banerjee, "Fabrication of single and coupled metallic nanocantilevers and their nanomechanical response at resonance," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 10, p. 105306, 2013.

[353] T. Hoche, J. W. Gerlach, and T. Petsch, "Static-charging mitigation and contamination avoidance by selective carbon coating of tem samples," *Ultramicroscopy*, vol. 106, pp. 981 – 985, 2006.

[354] A. San Paulo, X. Liu, and J. Bokor, "Atomic force microscopy characterization of electromechanical properties of rf acoustic bulk wave resonators," 2004, pp. 169–172.

[355] K. Tamaru, K. Nonaka, M. Nagase, H. Yamaguchi, S. Warisawa, and S. Ishihara, "Direct actuation of gaas membrane with the microprobe of scanning probe microscopy," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 6 PART 2, pp. 06FG061–06FG065, 2009.

[356] S. Ryder, K. B. Lee, X. Meng, and L. Lin, "{AFM} characterization of out-of-plane high frequency microresonators," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 114, no. 2–3, pp. 135 – 140, 2004.

[357] A. San Paulo, J. Black, D. García-Sanchez, M. Esplandiu, A. Aguasca, J. Bokor, F. Perez-Murano, and A. Bachtold, "Mechanical detection and mode shape imaging of vibrational modes of micro and nanomechanical resonators by dynamic force microscopy," *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 100, no. PART 5, 2008.

[358] D. Garcia-Sanchez, A. San Paulo, M. Esplandiu, F. Perez-Murano, L. Forro, A. Aguasca, and A. Bachtold, "Mechanical detection of carbon nanotube resonator vibrations," *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 8, 2007.

[359] A. Paulo, J. Bokor, R. Howe, R. He, P. Yang, D. Gao, C. Carraro, and R. Maboudian, "Mechanical elasticity of single and double clamped silicon nanobeams fabricated by the vapor-liquid-solid method," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 5, 2005.

Annexes

Annexe A

Équation d'une plaque sous l'action d'une force électrostatique

Les membranes ultra-fines étudiées, soumises à une excitation électrostatique, sont considérées comme des plaques minces rectangulaires soumises à une charge uniforme.
L'équation du mouvement de telles plaques s'exprime comme

$$\frac{d^4w(x)}{dx^4} - \frac{\epsilon V^2}{Dd_0^3}w(x) = \frac{\epsilon V^2}{2Dd_0^2} \tag{A.1}$$

Par souci de simplification, nous allons dans la suite écrire cette équation sous la forme

$$\frac{d^4w}{dx^4} - bw = a \tag{A.2}$$

avec a et b définis tels que

$$a = \frac{\epsilon V^2}{2Dd_0^2} \tag{A.3}$$

$$b = \frac{\epsilon V^2}{Dd_0^3} \tag{A.4}$$

La résolution de l'équation 2 se fait en deux étapes : recherche de la solution homogène et recherche de la solution particulière.

Solution particulière Une solution particulière de l'équation 2 est

$$w_p = -\frac{a}{b} \tag{A.5}$$

Solution homogène L'équation homogène est

$$\frac{d^4w}{dx^4} - bw = 0 \tag{A.6}$$

Soit $w = e^{mx}$, l'équation caractéristique est $m^4 - b = 0$ dont les solutions sont :

- α
- $-\alpha$
- $i\alpha$
- $-i\alpha$

avec $\alpha = b^{1/4}$ La solution homogène peut s'écrire alors comme :

$$w_h = S_1e^{\alpha x} + S_2e^{-\alpha x} + S_3e^{i\alpha x} + S_4e^{-i\alpha x} \tag{A.7}$$

Solution générale La solution générale est la somme des deux solutions précédentes :

$$w = w_p + w_h \tag{A.8}$$

$$w = -\frac{a}{b} + S_1 e^{\alpha x} + S_2 e^{-\alpha x} + S_3 e^{i\alpha x} + S_4 e^{-i\alpha x} \tag{A.9}$$

Les coefficients $S_{1,2,3,4}$ restent à trouver en utilisant les conditions aux limites :

$$w(0) = 0 \tag{A.10}$$

$$w(l) = 0 \tag{A.11}$$

$$w^{'}(0) = 0 \tag{A.12}$$

$$w^{'}(l) = 0 \tag{A.13}$$

Ces conditions aux limites se traduisent par :

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ \mathrm{e}^{b^{\frac{1}{4}} l} & \mathrm{e}^{-b^{\frac{1}{4}} l} & \mathrm{e}^{b^{\frac{1}{4}} l \mathrm{i}} & \mathrm{e}^{-b^{\frac{1}{4}} l \mathrm{i}} \\ b^{\frac{1}{4}} & -b^{\frac{1}{4}} & b^{\frac{1}{4}} \mathrm{i} & -b^{\frac{1}{4}} \mathrm{i} \\ \mathrm{e}^{b^{\frac{1}{4}} l} & -\frac{1}{\mathrm{e}^{b^{\frac{1}{4}} l}} & \mathrm{e}^{b^{\frac{1}{4}} l \mathrm{i}} \mathrm{i} & -\mathrm{e}^{-b^{\frac{1}{4}} l \mathrm{i}} \mathrm{i} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \mathrm{S}_1 \\ \mathrm{S}_2 \\ \mathrm{S}_3 \\ \mathrm{S}_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{a}{b} \\ \frac{a}{b} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{A.14}$$

Afin de résoudre ce système, on utilise matlab pour inverser la matrice des coefficients. La matrice inverse sera appelée A^{-1}.

Les différents coefficients $S_{1,2,3,4}$ sont calculés comme suit

$$S_1 = A^{-1}(1,1) * \frac{a}{b} + A^{-1}(1,2) * \frac{a}{b} \tag{A.15}$$

$$S_2 = A^{-1}(2,1) * \frac{a}{b} + A^{-1}(2,2) * \frac{a}{b} \tag{A.16}$$

$$S_3 = A^{-1}(3,1) * \frac{a}{b} + A^{-1}(3,2) * \frac{a}{b} \tag{A.17}$$

$$S_4 = A^{-1}(4,1) * \frac{a}{b} + A^{-1}(4,2) * \frac{a}{b} \tag{A.18}$$

L'équation 2 est définie pour tout x entre 0 et l. La fonction $w(x)$ étant symétrique par rapport à l'axe x=l/2, en effectuant un changement de variable, l'équation 2 peut s'écrire comme suit pour tout x entre -l/2 et l/2

$$w = -\frac{a}{b} + C_1 e^{\alpha x} + C_2 e^{-\alpha x} + C_3 e^{i\alpha x} + C_4 e^{-i\alpha x} \tag{A.19}$$

Les coefficients $C_{1,2,3,4}$ sont calculés en fonction des coefficients $S_{1,2,3,4}$.

$$C_1 = S_1 e^{\alpha l/2} \tag{A.20}$$

$$C_2 = S_2 e^{-\alpha l/2} \tag{A.21}$$

$$C_3 = S_3 e^{i\alpha l/2} \tag{A.22}$$

$$C_4 = S_4 e^{-i\alpha l/2} \tag{A.23}$$

Pour tout x entre -l/2 et l/2, la fonction w(x) est paire. Nous avons $C_1 = C_2$ et $C_3 = C_4$.

L'équation 2 peut donc s'écrire sous la forme

$$w(x) = -\frac{a}{b} + 2C_1 cosh(\alpha x) + 2C_3 cos(\alpha x) \tag{A.24}$$

En effectuant un nouveau changement de variable, on obtient pour tout x compris entre 0 et l l'équation de mouvement suivante

$$w(x) = -\frac{a}{b} + 2C_1 cosh(\alpha(x - l/2)) + 2C_3 cos(\alpha(x - l/2)) \tag{A.25}$$

Les coefficients C_1 et C_3 calculés comme expliqué ce dessus. Leurs expressions sont exprimées en fonction des paramètres V, D, ϵ et d_0 comme suit

$$C_1 = \frac{\mathrm{d}_0 \sin\left(l \frac{\left(V^2\,\epsilon\right)^{\frac{1}{4}}}{\left(D\,\mathrm{d}_0{}^3\right)} \left(\frac{1}{2} - \frac{\mathrm{i}}{4}\right)\right)^2 (1-\mathrm{i}) + \mathrm{d}_0 \sin\left(l \frac{\left(V^2\,\epsilon\right)^{\frac{1}{4}}}{\left(D\,\mathrm{d}_0{}^3\right)} \left(\frac{1}{2} + \frac{\mathrm{i}}{4}\right)\right)^2 (1+\mathrm{i}) + 2\,\mathrm{d}_0 \sinh\left(\frac{l \frac{\left(V^2\,\epsilon\right)^{\frac{1}{4}}}{\left(D\,\mathrm{d}_0{}^3\right)}}{4}\right)^2}{4\left(\sin\left(l \frac{\left(V^2\,\epsilon\right)^{\frac{1}{4}}}{\left(D\,\mathrm{d}_0{}^3\right)} \left(\frac{1}{2} - \frac{\mathrm{i}}{2}\right)\right)^2 + \sin\left(l \frac{\left(V^2\,\epsilon\right)^{\frac{1}{4}}}{\left(D\,\mathrm{d}_0{}^3\right)} \left(\frac{1}{2} + \frac{\mathrm{i}}{2}\right)\right)^2\right)} \tag{A.26}$$

$$C_2 = C_1 \tag{A.27}$$

$$C_3 = \frac{\mathrm{d}_0 \sin\left(l \frac{\left(V^2\,\epsilon\right)^{\frac{1}{4}}}{\left(D\,\mathrm{d}_0{}^3\right)} \left(\frac{1}{2} - \frac{\mathrm{i}}{4}\right)\right)^2 (1-\mathrm{i}) + \mathrm{d}_0 \sin\left(l \frac{\left(V^2\,\epsilon\right)^{\frac{1}{4}}}{\left(D\,\mathrm{d}_0{}^3\right)} \left(\frac{1}{2} + \frac{\mathrm{i}}{4}\right)\right)^2 (1+\mathrm{i}) + 2\,\mathrm{d}_0 \sinh\left(\frac{l \frac{\left(V^2\,\epsilon\right)^{\frac{1}{4}}}{\left(D\,\mathrm{d}_0{}^3\right)}}{4}\right)^2}{4\left(\sin\left(l \frac{\left(V^2\,\epsilon\right)^{\frac{1}{4}}}{\left(D\,\mathrm{d}_0{}^3\right)} \left(\frac{1}{2} - \frac{\mathrm{i}}{2}\right)\right)^2 + \sin\left(l \frac{\left(V^2\,\epsilon\right)^{\frac{1}{4}}}{\left(D\,\mathrm{d}_0{}^3\right)} \left(\frac{1}{2} + \frac{\mathrm{i}}{2}\right)\right)^2\right)} \tag{A.28}$$

$$C_4 = C_3 \tag{A.29}$$