



HAL
open science

Conception et développement des réseaux de capteurs MEMS en silicium et en diamant pour la détection de vapeurs

Maira Possas Abreu

► **To cite this version:**

Maira Possas Abreu. Conception et développement des réseaux de capteurs MEMS en silicium et en diamant pour la détection de vapeurs. Electronique. Université Paris-Est, 2016. Français. NNT : 2016PESC1062 . tel-01547397

HAL Id: tel-01547397

<https://theses.hal.science/tel-01547397>

Submitted on 26 Jun 2017

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

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



École Doctorale MSTIC

Mathématiques, Sciences et Techniques de l'Information et de la Communication

Thèse de doctorat

Spécialité : Électronique, Optronique et Systèmes

Présentée et soutenue publiquement par

Maïra PÔSSAS ABREU

le 05 Décembre 2016

Conception et développement de réseaux de capteurs MEMS en silicium et en diamant pour la détection de vapeurs

Thèse dirigée par Gaëlle LISSORGUES et co-encadrée par Lionel ROUSSEAU

M ^{me} . Isabelle DUFOUR	Université de Bordeaux	Rapporteur
M. Jean-Paul VIRICELLE	École des Mines de Saint-Étienne	Rapporteur
M. Krishna PERSAUD	University of Manchester	Examineur
M. Lionel ROUSSEAU	ESIEE, ESYCOM	Examineur
M. Emmanuel SCORSONE	CEA	Examineur
M ^{me} Gaëlle LISSORGUES	Université Paris-Est, ESYCOM	Directrice de thèse

Remerciements

Ce mémoire est le fruit d'un travail de trois années réalisé à ESIEE-Paris au sein du laboratoire ESYCOM. Ce fut pour moi une riche expérience scientifique et humaine partagée avec des personnes pour lesquelles je tiens à témoigner toute ma gratitude. Je souhaite donc remercier en premier lieu, le Professeur Jean-Marc Laheurte de m'avoir accueillie au sein du laboratoire et de m'avoir permis d'y effectuer ma thèse.

Je remercie sincèrement Gaëlle Lissorgues, ma directrice de thèse, pour le soutien et l'aide que tu m'as apporté du début à la fin de ce travail. Merci de m'avoir accueillie, d'avoir cru en moi pour mener à bien cette recherche et également pour ta gentillesse et bienveillance. Je tiens à remercier Lionel Rousseau, mon encadrant, pour tout ce que tu m'as appris. C'est vraiment une chance d'apprendre les techniques de micro-fabrication avec toi, qui est très patient, toujours de bonne humeur et toujours si didactique. "Même quand ça ne marche pas, on peut apprendre quelque chose". Merci pour cette précieuse leçon.

J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble des membres du jury. En premier lieu, je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Madame Isabelle Dufour, et Monsieur Jean-Paul Viricelle, qui ont accepté de juger ce travail et d'en être rapporteurs. Leurs remarques pertinentes ont contribué à enrichir ce mémoire. Veuillez trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements les plus respectueux vont également à Monsieur Krishna Persaud, d'avoir accepté d'évaluer mon travail en tant qu'examinateur et d'avoir également contribué à son avancement par des innombrables conseils et suggestions lors de nos réunions de travail dans le cadre du Projet Européen SNIFFER. Je suis très honorée de votre participation à ce jury de thèse et très touchée par vos mots d'encouragement.

Je tiens également à remercier Monsieur Emmanuel Scorsone d'avoir accepté d'examiner mon travail et également de m'avoir reçue au sein de son laboratoire, ce qui m'a permis de réaliser la totalité des expérimentations sous banc gaz présentées dans ce manuscrit. Merci également pour le temps accordé à discuter les aspects les plus délicats de mon travail et pour toutes les questions que nous nous sommes posés ensemble et qui ont permis d'améliorer la qualité de cette thèse.

J'aimerais ensuite remercier le Directeur du Service pour la Microélectronique et les Microsystèmes (SMM) de ESIEE Paris, Bruno Mercier, de m'avoir accueillie en salle blanche. Ce fut une période très enrichissante et aussi très agréable. Je remercie également tous les membres de cette équipe : Pascal Jouannard de m'avoir formée sur quelques machines et de son amitié et support dans les moments de « conflit » ; Serge Didelon de m'avoir montré les aspects pratiques des dépôts de couches minces et aussi pour être à l'écoute, toujours zen

et agréable; Bruno Capellazzi pour tous les coups de main, découpes wafer et dépannages; Sylvie Paradowski pour sa bonne humeur, sa gentillesse et son aide pour les achats (oui, acheter du THF n'a pas été facile!); Nicolas Pavy, qui a également été très gentil et m'a fait le plaisir d'écouter « Bom dia » tous les matins depuis 2 ans. A Julien Pagazani, pour les moments de moquerie mais aussi pour les conseils très précieux de fin de thèse. A Frédéric Marty, pour son attention envers moi et pour l'intérêt porté à mes travaux. A Alexandre Bongrain, pour son soutien technique et pour s'être toujours montré disponible pour discuter toutes les «questions difficiles» de la fabrication et caractérisation des poutres. Merci d'avoir commencé ce travail et d'avoir montré le chemin qui aujourd'hui est aussi le mien. Je remercie également, Dr. K, pour l'énorme soutien émotionnel qu'a pu m'apporter notre amitié ainsi que pour toutes les conversations sur tout et n'importe quoi. Merci.

Enfin j'aimerais remercier mon très cher collègue Farbod Ghassemi, qui est devenu pour moi plus qu'un collègue, un ami. Je te remercie d'avoir cru en moi, de m'avoir soutenue, d'avoir été là lors de la réalisation de ce travail. C'est magnifique de pouvoir travailler en équipe et, c'est d'autant plus vrai quand c'est avec toi. Je remercie également, Emilie Descours pour le travail réalisé lors de la caractérisation de l'haleine à l'ISIPCA, pour l'équipe sympa que nous avons formé, sans oublier les conversations, le soutien et tes mots toujours encourageants! Avec cette thèse j'ai compris l'importance de l'aspect humain dans la recherche et l'énorme importance de travailler avec des personnes positives et sérieuses.

J'aimerais maintenant remercier Marie-Laure, secrétaire du département, pour l'attention qu'elle me porte, pour son soutien et pour les mots toujours gentils et positifs. Je remercie également les collègues de l'ESIEE, Anne, Patricia, Denis, Michel Lepeutrec, Fabien, Cyrille et Elyès, pour leur présence, pour leur attention et amitié. Je remercie maintenant les doctorants qui ont partagé cette aventure avec moi et qui sont devenus des amis, Pedro, Mauricio, Alain, Ugur, Jocelyn, Myline, William, Rafaa, Dounia, de rendre le quotidien plus agréable. Merci pour les moments de fou rire et pour les innombrables discussions scientifiques et pseudo-scientifiques. Je n'oublierai jamais ceux qu'ont eu la gentillesse de relire mon document : Alain Pascal, Lionel Rousseau et Brice Berthelot, un grand merci. Je remercie également tous mes amis et ma famille qui n'ont pas fait directement partie de cette aventure mais qui ont su faire preuve de patience et compréhension envers une amie vivant une période un peu troublée.

Enfin, il est temps de remercier ma famille, mon père, Hailton, ma mère, Shirley, et ma sœur, Tainá pour leur soutien. Père, je te remercie d'avoir été pour moi cette personne aux bras ouverts, qui m'a toujours transmis un sentiment de calme et de sécurité. Merci pour tes efforts et pour ton amour inconditionnel. La simple évocation de ta personne est capable d'apporter paix à mon cœur. Mère, merci d'être pour moi, le philosophe, mon professeur ultime. Merci de m'aider à pousser toujours plus loin la réflexion pendant toutes les étapes de ma vie et de m'apprendre à valoriser la pensée et la sagesse, mais aussi de valoriser le bonheur innocent de parfois ne pas réfléchir. Merci à mon père de m'apprendre la foi, merci à ma mère de m'apprendre à douter. Tainá, toi, je te remercie simplement d'exister, d'être

toujours là, de notre amour, l'amour le plus profond que je connais. Je tiens finalement à remercier sincèrement celui qui est très cher à mon cœur, Brice. Tu est d'abord celui qui m'as toujours encouragé et soutenu. Avec grande patience, tu a vécu cette thèse à mes côtés, dans mes moments de doutes, de réussites et parfois les nuits blanches et les week-ends studieux. Merci pour ton amour, pour ton soutien quotidien et pour l'énorme bonheur de pouvoir construire ce chemin ensemble.

Table des matières

Chapitre 1 Les MEMS pour la transduction chimique et bio-chimique pour systèmes de capteurs multi-gaz	15
1.1 Introduction du chapitre 1	16
1.2 Nez électroniques	17
1.2.1 Définition	17
1.2.2 Principe de fonctionnement	17
1.2.3 Capteurs employés en systèmes de capteurs multi-gaz	19
1.3 Les transducteurs de type micro-poutre	28
1.3.1 État de l'art des réseaux de micro-poutres employées dans les applications multi-gaz	29
1.3.2 Principe de fonctionnement	29
1.3.3 Choix du modèle d'étude	31
1.3.4 Modèle analytique du comportement des poutres en régime dynamique	32
1.4 Le diamant pour la conception de MEMS	39
1.4.1 Propriétés physico-chimiques du diamant	39
1.4.2 État de l'art sur les MEMS en diamant	45
1.4.3 Les techniques de synthèse du diamant polycristallin	46
1.5 Conclusion du chapitre 1	48
Bibliographie	49
Chapitre 2 Développement de procédés de fabrication des micro-poutres	59
2.1 Introduction du chapitre 2	59
2.2 Description des micro-poutres	60
2.2.1 Méthode d'actionnement	60
2.2.2 Méthode de détection	63
2.2.3 Dimensionnement des micro-poutres	64
2.3 Fabrication de micro-poutres	77
2.3.1 Procédé de fabrication de micro-poutres en silicium	78
2.3.2 Structuration de films de diamant	82
2.3.3 Procédé de fabrication de micro-poutres en diamant polycristallin	86
2.4 Conclusion du chapitre 2	102
Bibliographie	104
Chapitre 3 Caractérisation des micro-poutres en silicium et en diamant	109
3.1 Introduction du chapitre 3	109

3.2	Mesures géométriques et correction des modèles	110
3.2.1	Mesures d'épaisseur	111
3.2.2	Influence des couches d'oxyde et de polysilicium	113
3.2.3	Mesures de longueur et l'influence de la sous-gravure	116
3.3	Caractérisation des propriétés de résonance	120
3.4	Caractérisation des couches de diamant synthétisées	123
3.4.1	Caractérisation par spectroscopie Raman	125
3.4.2	Estimation module d'Young par mesure des propriétés de résonance	128
3.4.3	Estimation du Module de Young par mesure de la déflexion	130
3.4.4	Discussion des résultats	135
3.5	Caractérisation des jauges piézorésistives	136
3.5.1	Influence de la croissance de films de diamant sur les jauges	136
3.6	Évaluation expérimentale de la sensibilité des capteurs	138
3.6.1	Conditions expérimentales	138
3.6.2	Résultats	139
3.7	Conclusion du chapitre 3	142
	Bibliographie	144
Chapitre 4	Conception d'un système multi-capteur de détection multi-gaz	147
4.1	Introduction du chapitre 4	147
4.2	Développement d'un capteur chimique	148
4.2.1	Greffage de poutres en diamant avec protéines OBPs	148
4.2.2	Fonctionnalisation de poutres en silicium et en diamant avec polymères	153
4.3	Présentation du système de détection	162
4.3.1	Actionnement des micro-poutres	162
4.3.2	Cellule gaz	165
4.3.3	Principe de détection	166
4.3.4	Électronique de détection et de pilotage	169
4.3.5	Interface homme-machine	174
4.4	Validation de la chaîne de mesure	176
4.4.1	Cellule gaz et connectique	177
4.4.2	Chaîne de mesure	177
4.5	Conclusion du chapitre 4	181
	Bibliographie	183
Chapitre 5	Détections en phase gazeuse	185
5.1	Introduction du chapitre 5	186
5.1.1	La détection d'explosifs dans le Contexte du Projet Européen SNIFFER	186
5.1.2	La détection de composés organiques volatils	186
5.2	Matériel & méthode	187
5.2.1	Choix des agents chimiques	187
5.2.2	Présentation des dispositifs de génération de vapeur	187

5.2.3	Conditions expérimentales influant sur la mesure	191
5.2.4	Méthodes d'analyse des détections	199
5.3	Résultats de détection	201
5.3.1	Tests sans couche sensible	202
5.3.2	Résultats de détection avec OBPs	203
5.3.3	Détection d'explosif en phase solide	205
5.3.4	Détection de Composés Organiques Volatils	208
5.3.5	Discrimination <i>via</i> ACP	221
5.4	Conclusion du chapitre 5	227
	Bibliographie	229
5.5	Méthode 1	241
5.6	Méthode 2	241
	Bibliographie	246
Chapitre	Conclusion	236
	Liste des tableaux	249
	Liste des figures	251

Introduction générale

Les systèmes multi-capteurs intelligents de gaz (ou nez électroniques) font, depuis un demi siècle, l'objet de nombreuses recherches et leurs applications technologiques sont aussi diverses que la parfumerie, l'industrie alimentaire, la surveillance de l'environnement et à des fins militaires et médicales. Le moteur du développement de ces technologies repose sur leur aptitude à proposer une alternative moins chère, moins volumineuse et portable, aux instruments analytiques existants, permettant d'identifier en quelques minutes, voire quelques secondes une odeur. Récemment, la communauté scientifique porte vif intérêt à l'utilisation de tels systèmes pour la détection de substances illicites et également pour le dépistage de certaines maladies de façon non-invasive.

C'est pourquoi la collaboration engagée dans le cadre du Projet Européen SNIFFER, se consacrant à combattre le terrorisme et le trafic de narcotiques dans les frontières, s'est focalisée sur le développement d'un système type nez-électronique innovant basé sur des capteurs MEMS (en anglais, *Microelectromechanical Systems*) combinés à des bio-récepteurs olfactifs pour la détection de substances illicites. Dans un autre contexte, notre équipe a choisi d'élargir le sujet à la conception d'un système multi-capteurs pour une application en détection et identification de composés organiques volatils.

Un des enjeux majeurs aujourd'hui est la miniaturisation de ces systèmes. La détection multi-gaz réalisée par des systèmes portables exige l'utilisation de capteurs ayant des performances adaptées aux applications, notamment en termes de sensibilité, de temps de réponse et de recouvrement, de sélectivité, de l'application à une large gamme de détections, de simplicité et de praticité en ce que concerne l'utilisation et le remplacement des capteurs. Outre ces conditions fondamentales, il existe un grand nombre de propriétés souhaitables à considérer lors du choix des capteurs pour la réalisation des nez électroniques. Le nombre et la taille des capteurs sont des facteurs de grande importance non seulement pour l'obtention d'un instrument plus petit comportant plus de capteurs, mais également parce que cela permet de travailler avec des volumes de gaz plus petits, des surfaces de détection plus petites menant à des temps de détection plus courts pour une concentration donnée.

Dans ce contexte, les capteurs MEMS peuvent fournir à la fois une sensibilité élevée et la capacité d'utiliser un nombre beaucoup plus élevé de capteurs dans un réseau. Ainsi, dans la perspective de fournir des pistes d'études afin d'investiguer l'intérêt d'utilisation des MEMS dans ces systèmes, cette thèse s'est axée sur les thématiques : la conception, la fabrication et la caractérisation de capteurs MEMS de type micro-poutre résonante en silicium et en diamant. Ce faisant, la preuve de concept d'un système multi-capteur entièrement MEMS pour la détection de gaz est par la même abordée.

Si le choix du silicium en tant que matériaux pour la fabrication de nos capteurs a pour avantage l'énorme éventail de connaissances disponibles, le diamant fait sa place dans le monde de la microtechnologie grâce à ses remarquables propriétés physiques et chimiques. Même si certaines études portant sur le développement de dispositifs et de procédés MEMS en diamant sont décrites dans la littérature, une comparaison entre les performances de deux matériaux pour le développement d'un même capteur n'a jamais été étudiée. En conséquence, cette thèse porte également sur l'utilisation de ces deux matériaux pour la conception de micro-poutres résonantes, afin d'établir des éléments de comparaison pour les deux technologies.

Le premier chapitre décrit le contexte et l'objectif de l'étude. Il se concentre d'abord sur la présentation des généralités d'un système de capteurs multi-gaz, les différentes familles de capteurs utilisées et établit un comparatif entre les différentes technologies. Le but est d'investiguer quelles propriétés sont essentielles et lesquelles sont souhaitables à chaque capteur qui compose la matrice d'un nez électronique. Dans un second temps, ce chapitre traitera des capteurs MEMS type micro-poutres et de l'état de l'art de ce type de transducteur dans les applications de détection multi-gaz. Enfin, ce chapitre abordera l'utilisation du diamant comme matériau pour la fabrication de capteurs, ses propriétés physico-chimiques, les différents procédés de synthèse et les avantages de son utilisation.

Le second chapitre présente dans un premier temps, les éléments nécessaires pour le dimensionnement de nos capteurs vis-à-vis du cahier de charges du projet SNIFFER (géométries, greffages, etc.). Nous avons également investigué la performance attendue pour l'utilisation de ces mêmes capteurs pour une application destinée à la détection de composés organiques volatils via matériaux sensibles viscoélastiques. Ensuite, l'ensemble de techniques employées pour la fabrication de micro-poutres en silicium et de micro-poutres en diamant sont présentées. Nous traitons en détail de la mise en place des procédés de micro-structuration du diamant développés auparavant dans notre laboratoire optimisés pour une fabrication totalement compatible avec les techniques de salle blanche et indépendante des variations des conditions de synthèse. Une nouvelle technique de micro-structuration de motifs en diamant polycristallin rendant possible l'intégration des jauges piezo-résistives en polysilicium est présentée. De ce fait, ces structures peuvent être intégrées à des systèmes électroniques permettant la détection du signal électrique de transduction de la déformation mécanique.

Dans le troisième chapitre, les propriétés de résonance des micro-leviers réalisés seront caractérisées et comparées vis-à-vis des géométries et du matériau. Nous exploiterons ensuite ces mesures pour déterminer le module d'Young de films en diamant de différentes qualités cristallines et nous comparons ces résultats avec une deuxième technique permettant de déterminer le module de Young à partir de la déflexion des poutres. Nous nous intéressons également à la caractérisation des jauges piézorésistives et de l'impact du procédé de synthèse du diamant sur les propriétés des jauges. Enfin, nous caractérisons la sensibilité massique des dispositifs conçus.

Le chapitre 4 introduit les étapes nécessaires à la réalisation d'un instrument de détection

de gaz à partir des micro-poutres fabriqués et caractérisés. Dans un premier temps, nous nous intéresserons au développement d'un capteur à partir de la fonctionnalisation des micro-poutres en diamant et en silicium en employant deux types de couche sensible : bio-récepteurs et polymères. La caractérisation des deux méthodes de fonctionnalisation est également présentée afin d'optimiser les paramètres de la couche sensible vis-à-vis de la sensibilité et la stabilité. Nous présentons, ensuite, le système électronique portable d'acquisition développée pour accueillir les capteurs. Nous caractériserons, dans ce chapitre, la méthode d'actionnement des structures en considérant son efficacité ainsi que les impacts sur les propriétés de résonance. A la fin du chapitre, la chaîne de mesure complète (électronique) est caractérisée par comparaison avec les systèmes de caractérisation (optique) afin d'évaluer le dispositif conçu.

Le dernier chapitre présente l'utilisation des micro-poutres et du système décrits dans le chapitre 4 pour la détection de différentes vapeurs. Tout d'abord, nous examinons les types de gaz à détecter vis-à-vis de l'application souhaitée, le matériel et les méthodes employés dans les essais et finalement les résultats de détection, qui permettront par la suite d'évaluer la performance des micro-poutres et du système globalement. Nous présenterons également, les premiers éléments contribuant à la discrimination des composés, étape élémentaire dans la conception d'un nez électronique.

Les MEMS pour la transduction chimique et bio-chimique pour systèmes de capteurs multi-gaz

Sommaire

1.1 Introduction du chapitre 1	16
1.2 Nez électroniques	17
1.2.1 Définition	17
1.2.2 Principe de fonctionnement	17
1.2.3 Capteurs employés en systèmes de capteurs multi-gaz	19
1.2.3.1 Définition d'un capteur chimique et bio-chimique	19
1.2.3.2 Capteurs à variation de conductivité	20
1.2.3.3 Capteurs à transduction piézoélectrique	21
1.2.3.4 Capteurs à transduction optique	23
1.2.3.5 Capteurs à effet de champ (GasFET)	24
1.2.3.6 Discussions sur les capteurs employés en application nez-électronique	24
1.3 Les transducteurs de type micro-poutre	28
1.3.1 État de l'art des réseaux de micro-poutres employées dans les applications multi-gaz	29
1.3.2 Principe de fonctionnement	29
1.3.2.1 Mode statique	29
1.3.2.2 Mode dynamique	30
1.3.3 Choix du modèle d'étude	31
1.3.4 Modèle analytique du comportement des poutres en régime dynamique	32
1.3.4.1 Fréquence de résonance dans le vide	32
1.3.4.2 Influence de la couche sensible	35
1.3.4.3 Micro-poutre immergée dans un gaz	37
1.4 Le diamant pour la conception de MEMS	39
1.4.1 Propriétés physico-chimiques du diamant	39
1.4.1.1 Propriétés mécaniques du diamant	39
1.4.1.2 Propriétés chimiques du diamant	41
1.4.1.3 Autres propriétés du diamant	44

1.4.2	État de l'art sur les MEMS en diamant	45
1.4.3	Les techniques de synthèse du diamant polycristallin	46
1.5	Conclusion du chapitre 1	48
	Bibliographie	49

1.1 Introduction du chapitre 1

Les systèmes multi-capteurs intelligents (ou nez électroniques), appareils capables de détecter et analyser des odeurs, sont déjà déployés dans l'industrie, dans des domaines aussi divers que la parfumerie, l'industrie alimentaire, la surveillance de l'environnement et à des fins militaires et médicaux [Boothe and Arnold, 2002, Tománková et al., 2012, Wilson and Baietto, 2011, Hockstein et al., 2004, Thaler and Hanson, 2005, 2006]. La conception de nez électroniques est un véritable défi pour les chercheurs impliqués dans le développement de dispositifs de reconnaissance d'odeurs vis-à-vis des exigences en portabilité (miniaturisation), sensibilité et de capacité de discrimination. Une meilleure compréhension des mécanismes de détection, de transduction de signal et de reconnaissance des odeurs de l'odorat des mammifères [Buck and Axel, 1991] combinée avec des avancements en science des matériaux, de la microélectronique et de l'informatique a permis d'avancer significativement dans ce domaine.

De nos jours, le défi consiste principalement à optimiser les performances en termes de sensibilité, de spectre de réponse, reproductibilité et de combler l'abîme qui sépare la composition chimique d'une odeur et sa perception sensorielle. Dans ce contexte, l'effort d'optimisation des capteurs et des mécanismes de transduction est d'importance vitale pour l'avancement de ces systèmes.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les généralités d'un système de capteurs multi-gaz, les différentes familles de capteurs utilisées et d'établir un comparatif entre les différentes technologies. Concevoir des capteurs pour un système multi-capteurs pour la détection multi-gaz implique de considérer des critères différents de ceux envisagés pour la sélection de capteurs pour une application mono-gaz à partir de capteurs chimiquement spécifiques [Gardner and Bartlett, 1992]. C'est pourquoi, avant de plonger au cœur des travaux de cette thèse, nous allons commencer par investiguer quelles propriétés sont essentielles et lesquelles sont souhaitables individuellement à chaque capteur qui compose la matrice d'un nez électronique.

Dans un second temps, ce chapitre traitera des capteurs MEMS (en anglais, *Microelectromechanical Systems*) type micro-poutres et de l'état de l'art de ce type de transducteur dans les applications de détection multi-gaz. Enfin, ce chapitre abordera l'utilisation du diamant comme matériau pour la fabrication de capteurs, ses propriétés physico-chimiques, les différents procédés de synthèse et l'état de l'art des MEMS en diamant ainsi que les avantages de son utilisation afin de justifier l'axe de l'étude menée dans cette thèse.

1.2 Nez électroniques

1.2.1 Définition

Le concept de système olfactif artificiel, capable de distinguer différentes odeurs a été imaginé en 1961 sans qu'aucun système ne soit proposé [Moncrieff, 1961]. Quelques années plus tard, en 1982, Persaud and Dodd [1982] ont proposé un nouveau système inspiré des organes olfactifs des mammifères. Dans cette approche, deux caractéristiques ont été exploitées : la non-spécificité des neurorécepteurs (dans leur travaux, représentés par trois capteurs disponibles commercialement) et le traitement parallèle des signaux de sortie associé à une analyse qualitative des rapports de signaux des capteurs.

Depuis lors, les systèmes multi-capteurs multi-gaz, appelés communément nez électroniques, ont été développés présentant toujours trois éléments de base, à savoir : une chambre de gaz, un réseau de capteurs de gaz partiellement spécifiques, et une électronique capable d'extraire les informations des capteurs et pouvant réaliser l'analyse de données en utilisant des algorithmes appropriés pour la reconnaissance des formes [Gardner and Bartlett, 1994]. Si quelques études restreignent la définition du terme nez électronique aux systèmes utilisés spécifiquement dans la détection d'odeurs complexes, d'autres auteurs considèrent également son utilisation pour la détection de composés organiques volatils (COVs) individuellement ou la détection de mélanges simples [Gardner and Bartlett, 1994, Men et al., 2007, Delpha et al., 2001].

Dans ce travail, nous allons considérer plutôt cette extension de la définition d'un nez électronique, utilisé également pour les applications de détection de composés simples.

1.2.2 Principe de fonctionnement

Les systèmes multi-capteurs pour la détection multi-gaz ont un principe de fonctionnement analogue à celui des nez des mammifères. Premièrement, les molécules odorantes sont collectées par un système d'échantillonnage qui peut être basé sur des méthodes d'extraction par sorption dans l'espace de tête, diffusion, pré-concentration ou une combinaison de méthodes (Figure 1.1, bloc A). Ensuite, l'échantillon est conduit jusqu'aux capteurs où des interactions physiques et chimiques avec le matériau sensible sont traduites en signal électrique mesurable.

Différents types de capteur existent et peuvent être utilisés dans des nez-électroniques. En ce qui concerne les systèmes disponibles commercialement, les capteurs les plus utilisés sont basés sur le principe de transduction optique, de changement de conductivité, piézoélectrique ou modulation du travail de sortie [Arshak et al., 2004]. Chaque capteur se comporte comme un récepteur olfactif (bloc B) et répond à des molécules différentes de façon distincte. L'ensemble des réponses des capteurs est traité et conditionné (niveau du signal, filtrage, normalisations, conversions, etc) lors de l'étape C par un circuit de conditionnement approprié. Les signaux sont alors traités par un algorithme de reconnaissance de formes. Cette étape est

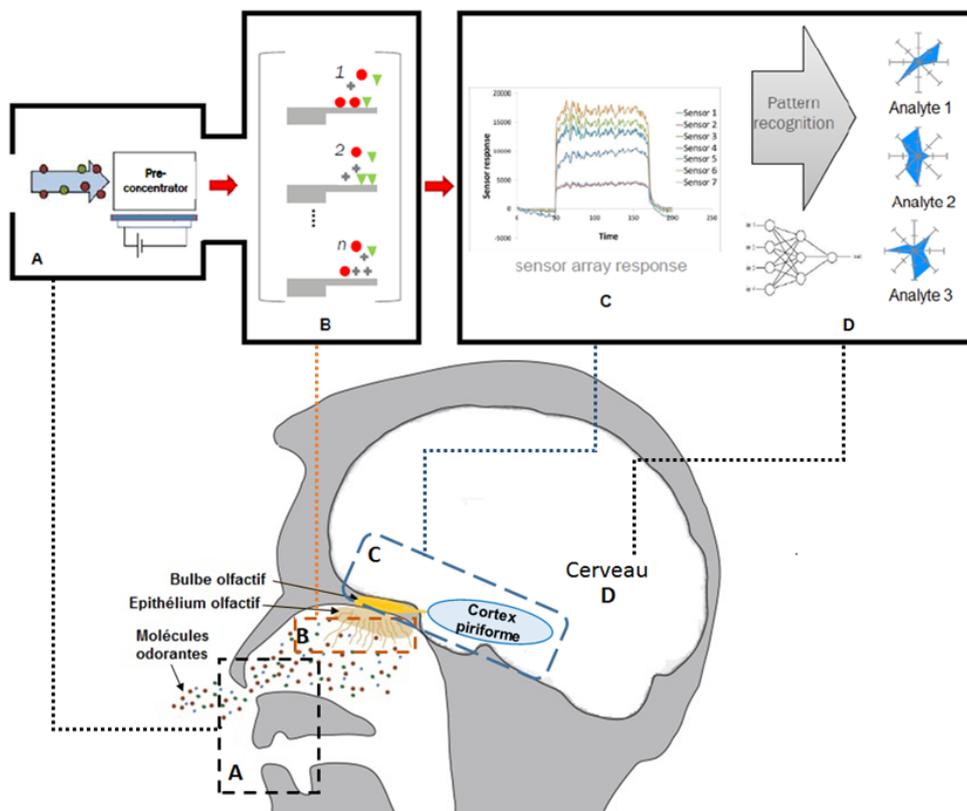


FIGURE 1.1 – Comparaison entre le système olfactif humain et le système multi-capteurs multi-gaz

d'abord réalisée en mode "apprentissage", quand une odeur est présentée pour la première fois au système (cerveau). Une fois identifiée et mémorisée, une odeur peut être reconnue parmi d'autres.

Pour qu'un système puisse détecter différentes odeurs, il est souhaitable que les capteurs ne soient pas parfaitement sélectifs pour une espèce chimique. Pour qu'il puisse distinguer au mieux les odeurs, il est nécessaire que le système soit constitué de capteurs avec des sensibilités croisées. Cela est possible grâce à l'utilisation de différents matériaux sensibles, choisis adéquatement en vue d'avoir une réponse aux différentes molécules du mélange gazeux et d'obtenir la configuration qui correspond le mieux à l'application envisagée. Plusieurs types de capteurs ont été considérés dans la conception de nez électroniques. Le principe de fonctionnement pour chacun de ces capteurs sera détaillé dans la section 1.2.3.

La réponse des capteurs de gaz est normalement une réponse dans le temps d'un système du premier ordre, comme montré dans la Figure 1.2.

Les capteurs sont tout d'abord exposés à un gaz de référence pendant une certaine période. Cela permet au système d'ajuster une ligne de base et, si besoin, connaître les éventuelles sources de perturbation du signal (changement de température, etc.). Quand les capteurs sont exposés au gaz cible, la partie sensible au mesurande, appelé également élément sen-

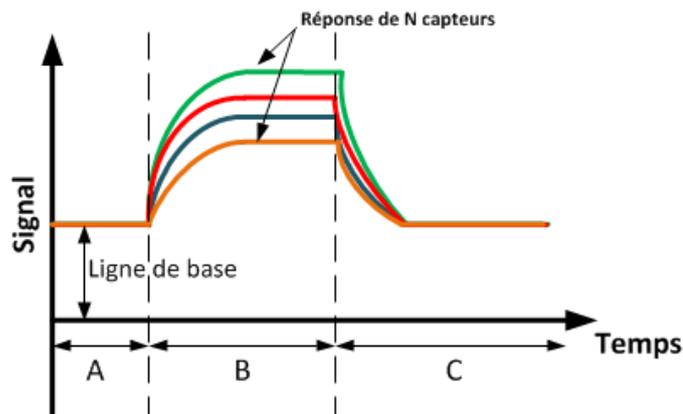


FIGURE 1.2 – Réponse d'un système multi-capteurs multi-gaz [adapté de [Arshak et al. \[2004\]](#)] - A : Gaz de référence ; B :Présence du gaz ou mélanges gazeux à être détecté ; C : Absence de l'analyte, temps de récupération

sible, assure une première traduction de la mesurande chimique vers une grandeur physique non-électrique, la mesurande secondaire. Cette dernière est ensuite transformée en une grandeur électrique par le transducteur et le système est alors capable de détecter ce signal. Lorsque l'exposition au gaz étudié se termine, les capteurs sont à nouveau exposés au gaz de référence et le signal de sortie retourne à la ligne de base. Étant donné qu'un nez électronique est composé de plusieurs capteurs, la réponse de ce système est également composée, au minimum, d'autant de signaux qu'il y a de capteurs. Toutefois, aucune contrainte ne s'oppose à l'utilisation de capteurs à plusieurs variables et dans ce cas, le nombre de signaux disponibles est supérieur à la quantité de capteurs.

1.2.3 Capteurs employés en systèmes de capteurs multi-gaz

Dans les différents types de capteur, les molécules du gaz peuvent interagir par absorption, adsorption et même par réaction chimique avec l'élément sensible du transducteur. Les capteurs se distinguent par le type de couche sensible et le principe de transduction. Les plus communs étant les capteurs à variation de conductivité, comme les capteurs à oxyde métallique et polymère conducteur, capteurs à transduction optique, capteurs à transduction piézoélectrique comme les microbalances à quartz, les capteurs à ondes acoustiques de surface et les micro-poutres. Cette section se dédie à présenter les caractéristiques principales ainsi que quelques exemples de chacune de ces familles de capteurs.

1.2.3.1 Définition d'un capteur chimique et bio-chimique

Dans sa définition la plus générale, un capteur est un système conçu pour détecter et/ou quantifier une grandeur appelée mesurande. Un capteur est composé typiquement d'un transducteur et d'une partie sensible. Le rôle du transducteur est de permettre la conversion de la grandeur mesurée en signal exploitable, généralement de nature électrique. Un capteur

chimique est donc, un capteur pouvant fournir des informations sur la nature chimique de son environnement et dont l'élément sensible est un matériau assurant la reconnaissance chimique [Seiyama, 2013, Janata et al., 1998]. Dans le cas des capteurs bio-chimiques, la partie sensible est constituée d'espèces biologiques immobilisées sur la surface du transducteur avec lesquelles les espèces à détecter ont une très grande affinité.

1.2.3.2 Capteurs à variation de conductivité

La classe de capteurs à variation de conductivité est composée principalement de deux types de capteurs : les capteurs à oxyde métalliques aussi appelés, MOX (Metal Oxide) selon l'acronyme anglais, et les capteurs à base de polymères conducteurs. Ces capteurs fonctionnent sur le principe de changement de la conductivité d'un matériau en fonction des interactions avec un gaz. La Figure 1.3 présente la structure typique d'un capteur à variation de conductivité.

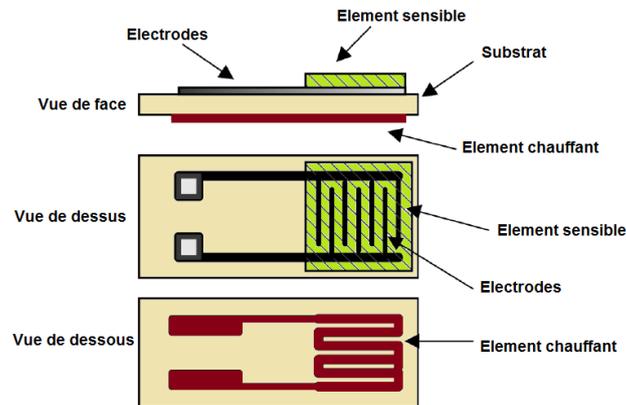


FIGURE 1.3 – Schéma typique d'un capteur à variation de conductivité (adapté de [Arshak et al., 2004])

Ainsi, de tels dispositifs présentent deux électrodes inter-digitées placés sur la surface d'un substrat isolant. L'élément sensible est déposé sur les doigts inter-digités et le tout est maintenu à une température constante, contrôlée par l'élément chauffant placé à l'arrière du substrat.

Capteurs à oxyde métallique Cette classe de capteur est la plus utilisée pour les applications type nez électronique. Le principe de fonctionnement repose sur le fait que la plupart des oxydes métalliques subissent des variations de conductivité lorsqu'ils sont soumis à un changement de l'environnement gazeux. Les matériaux les plus couramment utilisés sont : le dioxyde d'étain, l'oxyde de zinc, de titane, de tungstène, le nickel, etc. Ces matériaux ont une sensibilité maximum à un gaz pour une température de fonctionnement donnée, et fonctionnent à des températures élevées, comprises typiquement entre 300°C et 500°C [Meixner and Lampe, 1996]. Pour réaliser un capteur MOX, il faut donc, déposer une couche sensible

(oxyde métallique) connectée à deux électrodes sur un élément chauffant, comme présenté par le schéma typique de la [Figure 1.3](#). Il est à noter que les capteurs à oxyde métalliques peuvent être fabriqués par différentes méthodes. Des techniques de micro-fabrication peuvent être utilisées permettant de réduire la consommation de puissance et la dissipation thermique. La [Figure 1.4](#) présente des exemples de capteurs MOX disponibles commercialement.



FIGURE 1.4 – Capteurs à oxyde métallique. (a) MSGS gas sensor, Microsens SA (b) CITY oxygen sensor, City Technology Ltd

Capteurs à polymères conducteurs A l’instar des capteurs à oxyde métallique, les capteurs à polymères conducteurs sont des dispositifs basés sur l’utilisation d’un matériau dont la conductivité change en fonction du gaz environnant. Dans ce cas, ce matériau est un polymère conducteur, comme les polypyrroles, polythiophene et polyanilines [Albert et al., 2000]. Ces capteurs fonctionnent à température ambiante et ne nécessitent donc pas d’élément de chauffage, ce qui peut être un grand avantage pour les systèmes portatifs, dans la mesure où l’élément de chauffage augmente significativement la consommation d’énergie du système. Aussi, l’avantage principal des polymères conducteurs sur les autres types de capteurs tient dans la rapidité de la cinétique d’adsorption et de désorption qui permet d’obtenir une réponse et un retour rapide à la ligne de base [Hatfield et al., 1994]. Les limites de l’utilisation de ce type de capteurs sont liées principalement au vieillissement de la couche sensible et à la forte dépendance entre la géométrie de l’élément sensible et la sensibilité au gaz.

1.2.3.3 Capteurs à transduction piézoélectrique

Les capteurs piézoélectriques les plus utilisés pour les applications type nez électronique sont les capteurs microbalances à quartz (en anglais, QCM : *Quartz Crystal Microbalance*) et les capteurs à ondes acoustiques de surface (en anglais SAW : *Surface Acoustic Wave*). Ces dispositifs sont des capteurs résonants dont le principe de fonctionnement repose sur le changement de fréquence de résonance provoqué par la présence des espèces à détecter. Ils font partie des technologies sans marquage (*label-free*) dans la mesure où le transducteur n’impose pas l’utilisation d’un élément sensible spécifique.

Microbalances à quartz La microbalance à quartz est un dispositif constitué d'une lame de quartz (disque ou rectangle) sur laquelle sont déposées des électrodes de part et d'autre (Figure 1.5). Lorsqu'un signal alternatif est appliqué aux électrodes, la structure cristalline se met à vibrer à sa fréquence de résonance, communément entre 10 et 30MHz. La fréquence de résonance de la structure dépend de sa masse effective et varie lors d'un ajout de masse, occasionnée par la détection du gaz environnant [Schaller et al., 1998]. Sur la surface de la microbalance, il est possible de déposer des films minces sensibles à des molécules odorantes, comme des polymères par exemple.

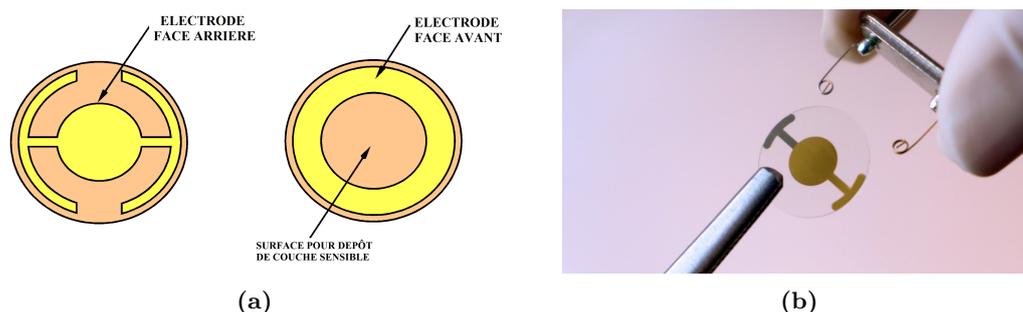


FIGURE 1.5 – Microbalances à quartz. (a) Schéma d'une microbalance à quartz [Lu and Lewis, 1972] (b) Une microbalance à quartz (OpenQCM, Novaetech Srl)

Les microbalances sont les capteurs piézoélectriques les plus connus et les plus utilisés. Parmi les avantages de ce capteur on peut compter le court temps de réponse, de l'ordre de quelques secondes, la linéarité de la réponse et la sensibilité gravimétrique élevée. Les inconvénients sont principalement liés à la complexité du circuit d'interfaçage et les dimensions du capteur, trop importantes pour les applications multi-capteurs miniaturisées.

Capteurs à ondes acoustiques de surface Les capteurs à ondes acoustiques de surface sont des dispositifs composés d'un substrat piézoélectrique sur lequel sont déposées des électrodes inter-digitées (un transmetteur et un récepteur) [Khlebarov et al., 1992]. L'élément sensible est déposé entre les électrodes, comme montré dans la Figure 1.6. Quand un signal alternatif est appliqué à l'électrode transmetteur, une onde acoustique va se propager à la surface du matériau piézoélectrique jusqu'à l'électrode côté récepteur. Cette onde se propage à des fréquences élevées, typiquement entre 100 et 400MHz. La masse de l'élément sensible change en présence des molécules du gaz à détecter provoquant un changement des propriétés de l'onde.

Les capteurs à ondes acoustiques de surface présentent de nombreux avantages tels que la possibilité d'être miniaturisés, et de pouvoir être produits en masse. Ils offrent des seuils de sensibilité extrêmement bas pour un grand nombre de composés chimiques du fait de la nature du phénomène de transduction. Cependant, les capteurs SAW présentent des mauvais rapports signal sur bruit en raison des hautes fréquences auxquelles ils opèrent [Pearce

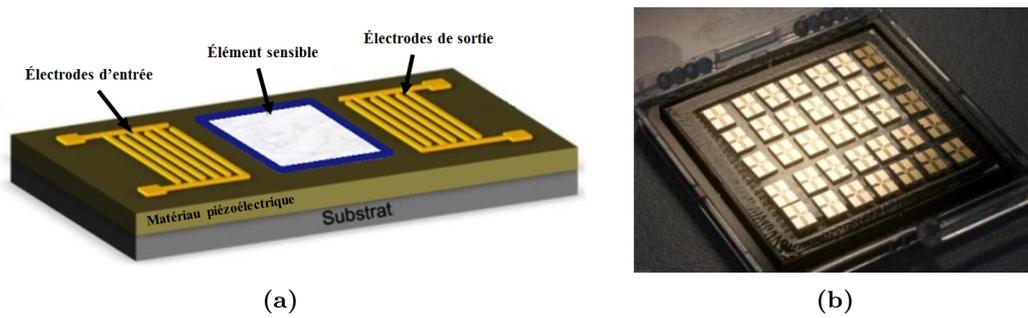


FIGURE 1.6 – (a) Schéma d'un capteur à ondes acoustiques de surface (b) Photographie de transducteurs SAW

et al., 2006]. Par ailleurs, ils sont également très sensibles aux paramètres environnementaux, notamment très sensibles à la variation de température.

1.2.3.4 Capteurs à transduction optique

Dans la classe des capteurs optiques, le dispositif le plus souvent appliqué à la conception de nez électroniques est le capteur à fibre optique [Dickinson et al. \[1996\]](#). D'une façon générale, un capteur à fibre optique est un dispositif composé d'une ou plusieurs fibres permettant de recueillir des informations représentatives de grandeurs mesurées. La fibre optique est le plus souvent en silice, bien qu'elle puisse être en matière plastique [[Ferretti, 1996](#), [Grattan and Sun, 2000](#), [McDonagh et al., 2008](#)]. Deux modes de fonctionnement sont possibles :

1-La fibre optique est recouverte d'une couche absorbante avec un colorant fluorescent encapsulé dans une matrice polymère telle que représentée sur la [Figure 1.7](#). Une fraction du rayonnement interagit avec cette couche et du fait de cette interaction, l'intensité lumineuse de sortie diminue d'autant plus fortement que la concentration du gaz à analyser est plus élevée.

2-Une des extrémités de la fibre optique est recouverte d'un matériau actif. En présence d'un gaz, ce matériau va absorber les molécules, entraînant une modification des propriétés de l'onde réfléchi par l'extrémité sensible (polarisation) en fonction de la concentration du gaz.

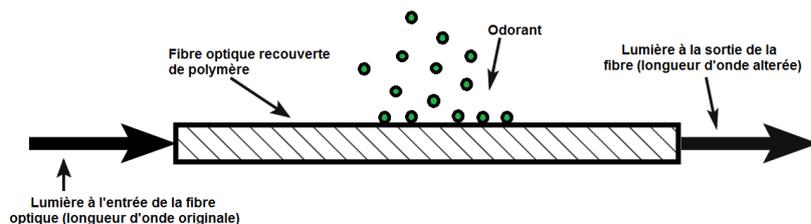


FIGURE 1.7 – Schéma du fonctionnement d'un capteur de gaz à fibre optique, mode 1 (adapté de [[Arshak et al., 2004](#)])

De façon générale, les capteurs optiques présentent des temps de réponse très courts, des sensibilités élevées et sont légers et compacts. Toutefois, ils présentent de nombreux inconvénients liés au temps de vie des capteurs, et au système de pilotage, qui est très complexe et coûteux.

1.2.3.5 Capteurs à effet de champ (GasFET)

Le capteur à effet de champ, en anglais FET (*Field-Effect Transistor*), est un transducteur basé sur le principe d'opération du transistor MOSFET (*Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor*) où la métallisation de la grille est remplacée par un matériau sensible au gaz. Lors de l'interaction avec un gaz donneur ou accepteur d'électrons, il va se produire une modification du potentiel de surface. Cela entraîne une modification de la concentration de porteurs au niveau du canal et donc de sa conductance. Plusieurs dispositifs ont ainsi été développés basés sur ce principe mais différant essentiellement par le choix du matériau constituant la grille du FET [Hatfield et al., 2000, Covington et al., 2001, Wingbrant et al., 2003].

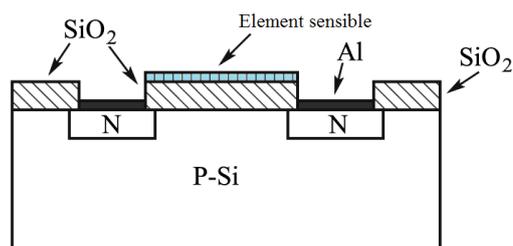


FIGURE 1.8 – Schéma d'un capteur à effet de champs (adapté de [Arshak et al., 2004])

Malgré le fait d'avoir des sélectivités et sensibilités optimisées et de l'avantage d'être fabriqués par des procédés de circuits intégrés, ces capteurs sont très peu utilisés dans les nez électroniques commerciaux. Cela est dû au fait que les capteurs peuvent souffrir d'une dérive de la ligne de base et d'une instabilité en fonction du matériau sensible utilisé. Les flux de gaz à travers le capteur et également la température de fonctionnement ont des effets importants sur la sensibilité et la sélectivité du capteur [Nagle et al., 1998].

1.2.3.6 Discussions sur les capteurs employés en application nez-électronique

Au cours de cette section, un récapitulatif succinct des classes de capteurs appliquées au développement des nez électroniques a été proposé. La détection multi-gaz réalisée par des systèmes portables exige l'utilisation de capteurs ayant des performances adaptées aux applications, notamment en termes de sensibilité, de temps de réponse et de recouvrement, de sélectivité, de l'application à une large gamme de détections, de simplicité et de praticité en ce qui concerne l'utilisation et le remplacement des capteurs, et tout aussi important, le temps de vie des capteurs. Pour faire face à cette demande, un grand nombre de technologies,

1.2. NEZ ÉLECTRONIQUES

basées sur des techniques optiques, mécaniques et électriques ont été employées pour faire la transduction chimique. Les [Tableaux 1.1](#) et [1.2](#) récapitulent les principales caractéristiques de chaque technologie et comparent les avantages et limites des capteurs chimiques étudiés dans la littérature.

TABLEAU 1.1 – Comparaison entre les différents capteurs employés dans les applications de nez électroniques

Capteurs employés dans les applications de nez électroniques				
Types de capteurs	Principes de mesure	Exemples de sensibilité (littérature)	Surfaces typiques	Température
Oxyde métallique	Conductivité	5-500 ppm	13 mm ²	200-500°C
Polymère conducteur	Conductivité	0.1-100 ppm	1 mm ²	Température ambiante
Microbalances Quartz (QCM)	Fréquence de résonance	1ng	645 mm ²	Température ambiante - 100°C
Capteurs à ondes acoustiques de surface (SAW)	Fréquence de résonance	1 pg	1.5 mm ²	Température ambiante
Capteurs à effet de champ (GasFET)	Tension	0.1 ppm	20 mm ²	Température ambiante
Capteurs à fibre optique	Intensité/ Spectre	sub-ppm	Diamètre = 125 μm Longueur = Quelques centimetres	Température ambiante

TABLEAU 1.2 – Avantages et limites des différents capteurs employés dans les applications de nez électroniques

Capteurs employés dans les applications de nez électroniques		
Types de capteurs	Avantages	Limites
Oxyde métallique	Fabrication à grande échelle; Bas-coût	Température d'opération très élevés; Consommation élevée et dégradation de certains COVs vis-à-vis de la température
Polymère conducteur	Fonctionne à température ambiante	Très sensible à l'humidité, sensibilité très dépendante du dépôt.
Microbalances Quartz (QCM)	Technologie mature; Fonctionne à température ambiante	Électronique d'interface complexe, sensibilité non-uniforme; Capteurs beaucoup trop grands pour des applications portables
Capteurs à ondes acoustiques de surface (SAW)	Très sensible; Fonctionne à température ambiante	Très sensibles à la température; Électronique d'interface complexe
Capteurs à effet de champ (GasFET)	Fonctionne à température ambiante; Intégrable avec l'électronique	Les molécules odorantes doivent pénétrer la grille; Très sensible à la température; Instabilité de la ligne de base et du signal
Capteurs à fibre optique	Fonctionne à température ambiante; Immune au bruit électromagnétique	Système de pilotage complexe et coûteux; Temps de vie des capteurs très courts

Grâce au développement des techniques de détection de gaz et de l'arrivée des capteurs de gaz sur le marché, plusieurs systèmes type nez électronique ont vu le jour. Les premiers nez électroniques sont apparus dans les années 90, et seulement dix ans après, le premier nez électronique portable arrivait sur le marché.

Ces systèmes souffrent toujours de quelques limitations liées aux capteurs employés et sont généralement conçus pour répondre à une application spécifique. Il n'existe pas, à ce

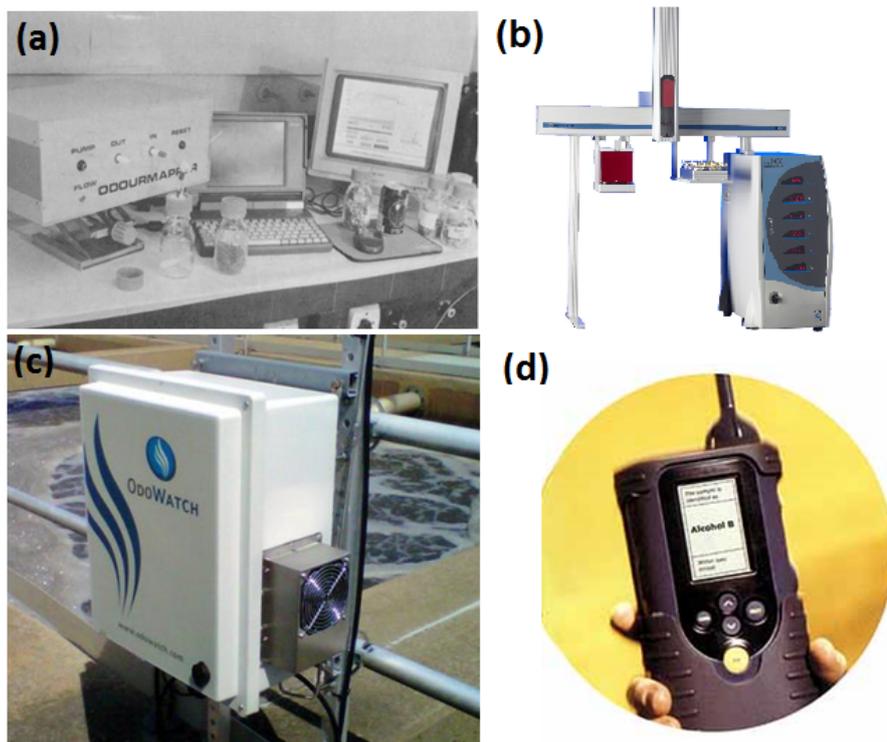


FIGURE 1.9 – Différents exemples de nez commerciaux. (a) Odour Mapper développée par UMIST Ventures, UK (b) FOX-GEMINI, commercialisé par Alpha-MOS (c) Odowatch pour la surveillance de contaminant atmosphérique, commercialisé par Odotech (d) Cyranose 320 développé par Cyrano Sciences

jour, un nez électronique capable de répondre globalement à plusieurs odeurs pouvant servir à plusieurs applications à la fois, comme le nez des mammifères. A présent, tout ce qu'il se fait en termes de conception de nez électroniques est directement lié à une application. Ces systèmes proprement appelés les ASEN (*Application-Specific Electronic Nose*) intègrent des capteurs et des matériaux sensibles, soigneusement choisis et suivi par le choix de la méthode de reconnaissance de formes la plus appropriée [Gardner and Bartlett, 1994]. De cette manière, l'instrument ne peut pas être dissocié de l'application.

Comme on peut le constater sur les Tableaux 1.1 et 1.2, les différentes familles de capteurs présentent des modes de fonctionnement et des caractéristiques différentes ainsi que des avantages et des limites liées à chacune des technologies. Avant de pouvoir discuter sur les choix technologiques et de proposer des solutions alternatives pour le développement d'instruments plus performants, moins chers et miniaturisés, il est important de se demander quelles sont les exigences réelles de ces systèmes. Gardner and Bartlett [1992] ont mis en évidence les principales conditions pour qu'un nez électronique puisse imiter l'odorat des mammifères. Ces conditions se résument à :

- La matrice de capteurs est composée par des capteurs sensibles individuellement aux molécules odorantes et tous les capteurs sont sensibles à toutes les molécules ciblées.

- Les capteurs répondent de façon différente entre eux. C'est à dire, que les sensibilités des capteurs aux molécules odorantes sont superposées et complémentaires.
- La sensibilité des capteurs doit correspondre à la concentration typique des molécules à détecter (ou bien, la technique de pré-concentration doit être compatible avec l'application).
- Le temps de réponse et de recouvrement des capteurs doit être le plus court possible. Idéalement, quelques secondes à quelques minutes. Il n'est pas souhaitable qu'un instrument de détection prenne plus que quelques minutes pour réaliser une mesure.
- La réponse des capteurs doit être réversible. Cette condition découle de la nécessité de produire des mesures indépendantes, c'est à dire, une mesure ne doit pas altérer les mesures subséquentes.
- La reproductibilité des capteurs est un facteur très important. Les étapes d'étalonnage et d'entraînement des nez électroniques représentent une partie considérablement importante des efforts déployés dans leur conception. Par conséquent, pour que ces systèmes puissent être à la portée de tous, il est nécessaire d'optimiser les étapes de pré-utilisation.

Outre ces conditions fondamentales, il existe un grand nombre de propriétés souhaitables à considérer lors du choix des capteurs pour la réalisation des nez électroniques. Le nombre et la taille des capteurs sont des facteurs de grande importance. En effet, le moteur du développement de ces technologies repose sur leur aptitude à proposer une alternative moins chère aux instruments analytiques existants, tels que la chromatographie en phase gazeuse, la spectrométrie de masse ou la spectrométrie de mobilité ionique [Lang et al., 2005]. Les nez électroniques sont également censés être une alternative portable, ou transportable et faciles d'utilisation. La taille des capteurs est un paramètre clé, non seulement pour l'obtention d'un instrument plus petit comportant plus de capteurs, mais également parce que cela permet de travailler avec des volumes de gaz plus petits, des surfaces de détection plus petites menant à des temps de détection plus courts.

Pour atténuer les problèmes liés au traitement du signal et à la complexité des algorithmes de reconnaissance des formes appliqués aux nez électroniques, il est souhaitable d'utiliser des capteurs stables, dont la ligne de base n'est pas soumise à des écarts liés aux paramètres environnementaux. Il est également très souhaitable (et malheureusement, très improbable) d'utiliser des capteurs avec des réponses linéaires. La consommation énergétique et la température d'utilisation sont aussi des facteurs à prendre en considération, spécialement si l'on souhaite fabriquer des appareils autonomes et portables. Pour ce qui est de la classe de capteurs la plus utilisée, les capteurs à oxyde métallique, le fonctionnement à température élevée ne favorise pas les applications portables à basse consommation. L'intégration et l'augmentation consécutive du nombre de capteurs (augmentation de la performance du système) n'est pas favorisée.

Dans la perspective d'amélioration des technologies multi-capteurs pour la détection multi-

gaz, l'augmentation de la quantité de capteurs et la réduction du volume de l'échantillon, ainsi que de la surface de détection a un avenir prometteur. En effet, en analogie avec le système olfactif, une redondance des capteurs est nécessaire pour permettre d'augmenter la discrimination du système indépendamment de l'intensité du stimulus, d'autoriser la perte d'éléments individuels sans que les performances globales soient profondément affectées, et surtout d'être prêt à répondre à n'importe quel stimulus. La plupart des appareils actuellement disponibles comprennent des zones de détection de l'ordre de quelques centimètres carrés et des volumes de gaz relativement importants (typiquement de 50 à 1000 cm^3) entraînant une réponse relativement longue (typiquement secondes à quelques minutes). Dans ce contexte, les capteurs MEMS peuvent fournir à la fois une sensibilité élevée et la capacité d'utiliser un nombre beaucoup plus élevé de capteurs dans un réseau, ce qui permet ainsi de détecter des mélanges plus complexes [Pinnaduwege et al., 2005].

La section suivante est consacrée à l'étude des capteurs MEMS type micro-poutres. Il s'agit de la structure MEMS la plus simple et la plus courante dans la littérature. Curieusement, ces structures ressemblent aux cils olfactifs, le site d'interaction entre les récepteurs et les molécules dans le système olfactif humain, mesurant quelques centaines de micromètres de long et pouvant fournir une grande surface de détection Gardner and Bartlett [2000].

1.3 Les transducteurs de type micro-poutre

Si l'histoire des nez électroniques a commencé au début des années 80 avec les travaux pionniers de Persaud et Dodd, les micro-poutres ont attendu jusqu'à 1994 pour être perçues comme capteurs, lorsque Thundat et al. [1994] et son équipe commencent à explorer les potentialités des micro-poutres en tant que transducteurs physiques et chimiques, alors qu'ils réalisaient des recherches sur les sondes AFM (*Atomic Force Microscope*) [Thundat et al., 1994, 1995b,a]. Aussitôt, plusieurs équipes de recherche se sont mises à étudier le sujet, explorant l'effet de la variation de la fréquence de résonance, la déformation à l'application des contraintes ou encore l'effet des contraintes de surfaces induites électrochimiquement [Barnes et al., 1994, Raiteri and Butt, 1995, Thundat et al., 1997, Gimzewski et al., 1994]. La pertinence de l'utilisation des micro-poutres en tant que capteur chimique et bio-chimique a été démontrée dans diverses études et pour diverses applications Lavrik et al. [2004]. La littérature abondante ne pouvant pas être exhaustivement décrite dans ce manuscrit, nous nous contentons de fournir quelques exemples d'applications en tant que capteur chimique pour la détection de gaz [Kooser et al., 2004, Okuyama et al., 2000, Boudjiet et al., 2014], de vapeurs de solvants [Amírola et al., 2005a, Maute et al., 1999], en tant que capteur pour la détection d'explosifs [Pinnaduwege et al., 2003], pour la détection biologique, des exemples de détection d'ADN Calleja et al. [2005], Su et al. [2003] et de bactéries Weeks et al. [2003], Gupta et al. [2004a], et pour la détection de particules biologiques, comme virus Gupta et al. [2004b], spores [Nugaeva et al., 2007, Davila et al., 2007] et fongique Nugaeva et al. [2005].

1.3.1 État de l'art des réseaux de micro-poutres employées dans les applications multi-gaz

Depuis la découverte des potentialités des micro-poutres en tant que capteur, ces structures ont été largement utilisées pour la détection chimique et bio-chimique pour diverses applications. Cependant, par rapport à d'autres capteurs, relativement peu d'études ont été menées avec des réseaux de micro-poutres pour la détection multi-gaz [Lang et al., 1999, Britton et al., 2000, Baller et al., 2000, Battiston et al., 2001, Lange et al., 2002, Abedinov et al., 2003, Zhao et al., 2008, Yoshikawa et al., 2008] et parmi ces études, seulement deux équipes utilisent des méthodes d'identification et classification combinées avec un système pouvant être transportable [Baller et al., 2000]. En ce qui concerne le principe de fonctionnement, les deux équipes ont choisi de travailler en méthode statique, avec détection optique [Baller et al., 2000] et détection piézorésistive [Zhao et al., 2008] avec des réseaux de capteurs intégrés sur une seule puce. En termes pratiques, un réseau de capteurs intégrés implique le remplacement de tous les capteurs simultanément, ce qui entraîne une augmentation du coût de ces systèmes.

1.3.2 Principe de fonctionnement

Une micro-poutre est une structure microscopique présentant une forme allongée, qui est fixée par une seule de ses extrémités. Il s'agit d'un microsystème MEMS lorsque conçue avec une partie électrique fournissant de l'énergie pour l'actuation et/ou la détection. Quand utilisée en tant que capteur pour faire de la détection chimique ou bio-chimique, la micro-poutre est généralement recouverte d'une couche sensible dont la fonction est de sorber de façon sélective l'espèce à détecter. Un capteur de type micro-poutre peut fonctionner selon deux modes :

- Le mode statique : Le principe de transduction est basé sur la mesure de la déformation de la structure induite par une contrainte
- Le mode dynamique : Le principe de transduction est basé sur la mesure de la variation de la fréquence de résonance d'une poutre résonante

1.3.2.1 Mode statique

Le mode statique consiste à exploiter l'effet bilame. Lorsqu'une poutre est composée de deux matériaux différents solidaires, comme c'est le cas pour une micro-poutre recouverte d'une couche sensible, l'absorption ou l'adsorption de l'espèce cible par la couche donne origine à des contraintes mécaniques à l'interface entre les deux matériaux et provoque une déflexion de la structure, comme présenté par le schéma de la [Figure 1.10](#).

Puisque l'amplitude de la déflexion varie avec la concentration de l'espèce à détecter, en mesurant la déflexion il est possible d'obtenir une quantification de la détection. Parmi les

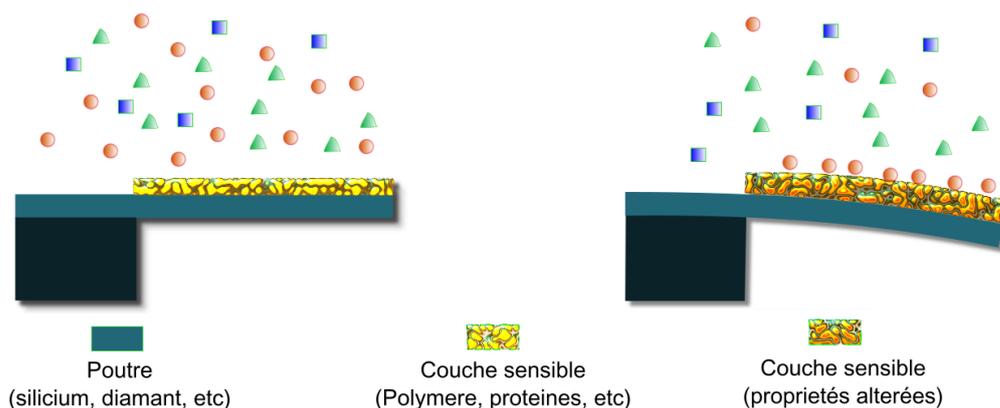


FIGURE 1.10 – Principe de fonctionnement en mode statique

méthodes de mesure les plus courantes pour ce mode nous pouvons citer, la mesure optique externe d'un faisceau réfléchi à la surface de la poutre, la mesure piézoresistive *via* une jauge piézoresistive intégrée et la mesure capacitive, où l'on mesure la capacitance formée entre la poutre et une électrode fixe. Pour modéliser l'effet bilame pour les couches minces, Stoney proposait une équation [Stoney, 1909] pour exprimer la déflexion au bout de la poutre en fonction des contraintes dans la couche sensible :

$$\Delta w = \frac{3L^2 e_c (1 - \nu)}{E e^2} \Delta \sigma_c \quad (1.1)$$

Dans cette équation, e et L sont respectivement l'épaisseur et la longueur de la poutre, E et ν sont le module de Young et le coefficient de poisson du matériau de la poutre, e_c est l'épaisseur de la couche sensible, $\Delta \sigma_c$ est la variation de la contrainte mécanique et Δw est la variation de la déflexion en bout de poutre.

1.3.2.2 Mode dynamique

Le principe de fonctionnement des poutres en mode dynamique est similaire au fonctionnement d'autres capteurs résonants. La poutre, quand soumise à une excitation, résonne à une fréquence spécifique qui dépend, entre autres, de la masse de la structure. Le principe de base de la détection consiste à observer les variations de la fréquence de résonance engendrées par la variation de la masse de la structure due à l'interaction entre la couche sensible et l'espèce cible.

A l'opposé du mode statique, dans le mode dynamique le système nécessite une excitation externe pour fonctionner puisque la structure doit être mise en vibration à sa fréquence de résonance. Les méthodes les plus courantes d'actuation comprennent : l'excitation électromagnétique, l'excitation piézoélectrique (intégrée ou externe), l'excitation électrostatique et électrothermique. Ces méthodes seront détaillées dans le chapitre 2. Le comportement des poutres en mode dynamique a été longuement étudié et plusieurs modèles existent à

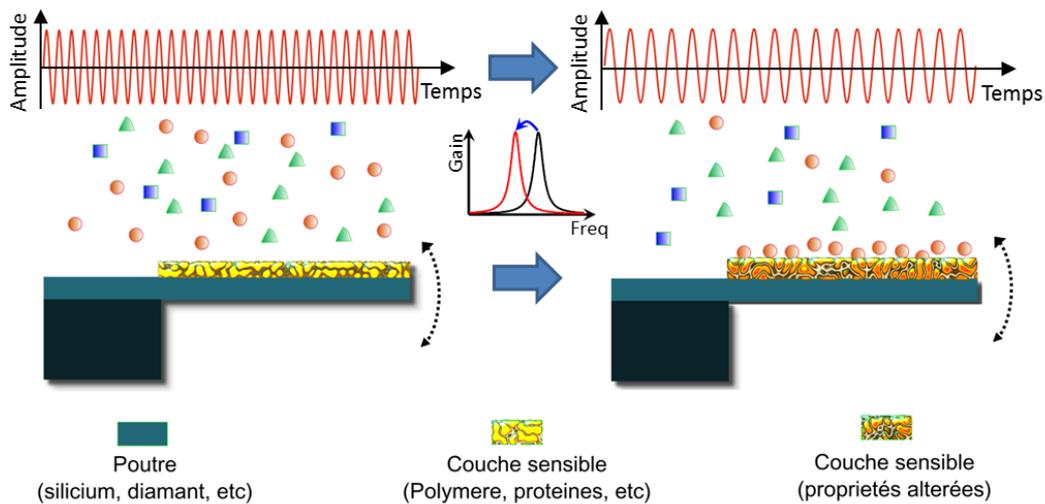


FIGURE 1.11 – Principe de fonctionnement en mode dynamique

ce jour pour décrire le mouvement. Le modèle d'Euler Bernoulli, amplement utilisé, est un modèle à 1-dimension reposant sur l'hypothèse de faibles oscillations et pour lequel les seules contraintes à considérer sont celles existantes le long de la poutre. L'équation d'Euler Bernoulli qui permet d'exprimer les n modes de résonance d'une poutre dans le vide :

$$f_n = \frac{\lambda_n^2 e}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{E}{12\rho}} \quad (1.2)$$

où e et L sont respectivement l'épaisseur et la longueur de la poutre, E et ρ sont le module de Young et la masse volumique de la poutre et λ_n sont les valeurs propres associées aux modes de vibration. Cette équation sera étudiée en détails dans la section 1.3.4.

1.3.3 Choix du modèle d'étude

Dans les sections précédentes, nous avons détaillé les différentes technologies employées dans la conception de nez électroniques, ses avantages et ses limites. Nous avons également vu qu'il est possible d'utiliser des transducteurs de type MEMS en tant que capteurs gaz et que les poutres ont fait l'objet de plusieurs études dans ce domaine. Cependant, l'utilisation de micro-poutres en tant que capteurs pour nez électroniques reste un sujet peu expérimenté, encore moins quand il s'agit de considérer le fonctionnement en mode dynamique.

Bien que d'autres structures MEMS pourraient être l'objet de cette étude, nous avons choisi de le limiter aux transducteurs de type micro-poutre. Cela est tout d'abord motivé par la pertinence de son emploi largement démontré par la littérature (voir section 1.3) mais aussi par le fait que, dans la suite de ces travaux, nous travaillons sur le développement de capteurs sur un matériau nouveau, pour lequel nous avons besoin de développer un procédé original de micro-structuration hétérogène. Puisque les poutres sont les structures MEMS les

plus simples et les plus utilisées, cela nous permettra de mieux comprendre les observations et de comparer les performances avec un matériau de référence comme le silicium.

Le modèle de Stoney pour le mode statique suggère que l'utilisation de poutres fines, longues et dont les matériaux ont des faibles modules de Young est préférable de façon à obtenir une déflexion élevée par rapport à une variation de contraintes surfaciques donnée. D'autre part, l'équation d'Euler-Bernoulli suggère qu'une poutre plus courte et plus épaisse, fabriquée à partir d'un matériau plus rigide résonne à une fréquence plus élevée. Sachant que la variation de la fréquence de résonance est d'autant plus élevée que la fréquence de résonance est élevée, dans le mode dynamique il est préférable d'utiliser des matériaux plus rigides. Dans le cadre de cette thèse, vis-à-vis du contexte des recherches menées dans notre équipe, nous travaillons avec du diamant et du silicium, deux matériaux dont le module de Young est très élevé. En effet, comme nous allons voir à la fin de ce chapitre, le diamant est connu pour sa grande dureté, ayant le module d'élasticité le plus grand de tous les matériaux existants. Nous avons, en conséquence, choisi d'aborder l'utilisation des micro-poutres en mode dynamique, qui sera détaillé dans la suite de ce chapitre. Comme nous allons voir dans le chapitre 4, notre système permettra également de considérer la déflexion de la poutre, bien que le capteur ne soit pas conçu pour ce mode d'opération.

1.3.4 Modèle analytique du comportement des poutres en régime dynamique

Dans cette partie, nous allons décrire le comportement des micro-poutres en régime dynamique, ce qui nous permettra d'établir les éléments théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes de détection de gaz. Nous allons, dans un premier temps, considérer le modèle d'Euler-Bernoulli pour une poutre sans couche sensible dans le vide. Ensuite, l'influence de l'ajout d'une couche sensible sera prise en considération, et finalement, on s'intéressera à l'étude du comportement des poutres dans le fluide et aux paramètres desquels dépendent la fréquence de résonance, le coefficient de qualité, la sensibilité gravimétrique et la sensibilité au gaz.

1.3.4.1 Fréquence de résonance dans le vide

Pour modéliser le déplacement en utilisant les équations d'Euler-Bernoulli, on considère le cas d'une poutre dont l'épaisseur et la largeur sont très petites par rapport à la longueur. Notre modèle repose aussi sur l'hypothèse de faibles oscillations (des amplitudes de vibration très faibles comparées à ses dimensions) et d'un déplacement uniquement dans le sens de la flexion (modèle 1-dimension). Aussi, concernant la formulation de Bernoulli, on considère que le matériau est homogène et isotrope et que la section de la poutre est constante le long de l'axe x .

La figure 1.12 représente une micro-poutre et le système de coordonnées considéré. L'équation différentielle du mouvement (Euler-Bernoulli unidimensionnelle) est exprimée par :

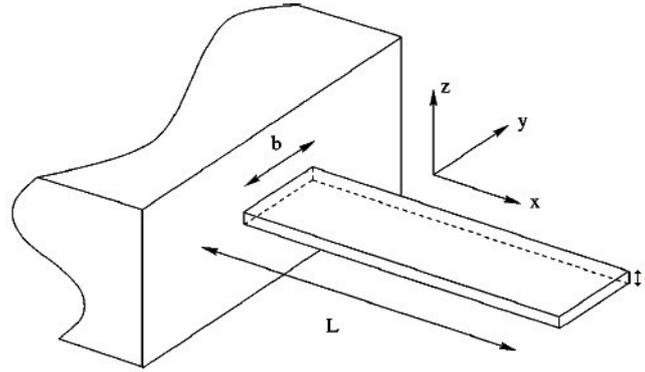


FIGURE 1.12 – Micropoutre et le système de coordonnées

$$EI \frac{\partial^4 w(x, t)}{\partial x^4} + \mu \frac{\partial^2 w(x, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (1.3)$$

où E est le module de Young, I est le moment d'inertie (calculé par rapport à l'axe x et perpendiculaire à l'axe du mouvement), et μ est la masse par unité de longueur de la poutre. Dans cette équation, $w(x, t)$ est la déflexion au point x et à l'instant t . Le moment quadratique d'une poutre rectangulaire peut être exprimé par :

$$I = \frac{be^3}{12} \quad (1.4)$$

où b représente la largeur de la poutre et e est la l'épaisseur. La masse par unité de longueur μ peut être exprimée en fonction de la masse volumique du matériau ρ .

$$\mu = be\rho \quad (1.5)$$

Dans le cas où il n'y a pas de force externe, l'équation 1.3 peut être résolue dans le domaine fréquentiel en considérant :

$$W(x, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} w(x, t) e^{i\omega t} dt \quad (1.6)$$

L'équation 1.3 devient :

$$EI \frac{\partial^4 W(x, \omega)}{\partial x^4} + \mu (-\omega^2) W(x, \omega) = 0 \quad (1.7)$$

où $W(x, \omega)$ est la transformée de Fourier de la déflexion et ω la pulsation. La solution générale de cette équation est :

$$W(x, \omega) = A \sin(\lambda_n \frac{x}{L}) + B \cos(\lambda_n \frac{x}{L}) + C \sinh(\lambda_n \frac{x}{L}) + D \cosh(\lambda_n \frac{x}{L}) \quad (1.8)$$

avec

$$\lambda_n = \left(\frac{\omega^2 \mu}{EI} \right)^{1/4} L \quad (1.9)$$

Dans l'équation 1.8, A, B, C et D sont des constantes d'intégration. Pour déterminer l'importance de chacun des termes, il faut établir les conditions limites de la poutre. Dans le cas d'une poutre sans contraintes et non amortie, les conditions limites s'écrivent :

Déflexion à l'encastrement :

$$W(0, \omega) = 0 \tag{1.10}$$

Pente à l'encastrement :

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} W(x, \omega) \right]_{x=0} = 0 \tag{1.11}$$

Moment fléchissant à l'extrémité libre :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial^2 x} W(x, \omega) \right]_{x=L} = 0 \tag{1.12}$$

Contrainte de cisaillement à l'extrémité libre :

$$\left[\frac{\partial^3}{\partial^3 x} W(x, \omega) \right]_{x=L} = 0 \tag{1.13}$$

En appliquant les conditions aux limites à l'équation 1.8 on obtient l'équation transcendante :

$$\cos \lambda_n = -\frac{1}{\cosh \lambda_n} \tag{1.14}$$

Les valeurs possibles de λ_n peuvent être calculées par des méthodes numériques. Les cinq premières valeurs de sont présentées dans le tableau 1.3 :

TABLEAU 1.3 – Les cinq premières valeurs pour λ_n

n	1	2	3	4	5
λ_n	1.875	4.694	7.854	10.995	14.922

Ainsi, en considérant l'équation 1.4, 1.5 et 1.9, la pulsation à la résonance est :

$$\omega_n = \lambda_n^2 \frac{e}{L^2} \sqrt{\frac{E}{12\rho}} \tag{1.15}$$

Cette analyse nous permet de déterminer uniquement les fréquences de résonance dans le vide. Lorsqu'une micro-poutre résonante est utilisée comme un capteur, elle est normalement recouverte d'un matériau sensible et vibre dans un milieu fluide. Dans ce cas, l'équation 1.15 n'est plus valable, car il faut considérer, dans l'équation du mouvement 1.3 un terme dû à la force exercée par le fluide, un terme dû à la force excitatrice, et les paramètres de la couche sensible. En effet, l'analyse des poutres vibrant en milieu fluide consiste en un défi de modélisation pour lequel Sader [1998] a proposé une solution adaptée aux géométries rectangulaires. En 2005 Maali et al. [2005] proposent une simplification de la fonction hydrodynamique. Ces modèles sont étudiés en détail dans la partie 1.3.4.3.

1.3.4.2 Influence de la couche sensible

Comme nous l'avons vu dans la section 1.2.3.1, un capteur (bio)-chimique est généralement composé d'un transducteur et d'un élément sensible qui permettent la détection de composés spécifiques. Dans le cas des bio-capteurs, l'élément sensible peut être des bio-récepteurs immobilisés sur la surface du capteur. Les bio-récepteurs sont normalement des structures complexes greffées le plus proche possible de la mono-couche. Dans ce cas, l'influence de la couche sensible peut être modélisée comme un ajout de masse sur la surface des capteurs.

Pour la détection d'agents chimiques de faible masse molaire, les couches sensibles généralement utilisées sont des matériaux viscoélastiques, comme les polymères [Maute et al., 1999, Patel et al., 2003, Amírola et al., 2005b] et des matériaux élastiques, comme les couches minces de métaux et les oxydes tels que le palladium, l'or, ZnO, etc Okuyama et al. [2000], Sandberg et al. [2005], Kilinc et al. [2014]. Dans les deux cas, l'ajout d'une couche sensible provoque une augmentation de la masse totale du capteur, exprimée par l'équation 1.16 quand la couche sensible recouvre la totalité de la surface de la poutre. Les paramètres de la poutre seront désormais associés à la lettre "p" et ceux de la couche sensible à la lettre "c" :

$$m_{p,c} = \rho_1 b L e_p + \rho_2 b L e_c \quad (1.16)$$

On peut également exprimer la masse par unité de longueur :

$$\mu_{p,c} = \rho_1 b e_p + \rho_2 b e_c \quad (1.17)$$

Bien que les poutres soient généralement conçues à partir des matériaux dont le module de Young est beaucoup plus élevé comparé au module de Young de la couche sensible, on peut également prendre en considération l'ajout de cette couche sur la rigidité de la poutre. Dans ce cas, le modèle à considérer dépendra de la nature de la couche sensible.

Dans le cadre de cette thèse nous étudierons deux types de couche sensible : des bio-récepteurs et des polymères. En ce qui concerne les polymères, la sensibilité de la poutre à un gaz dépend de l'épaisseur de la couche de polymère. Dans certains cas, la couche de polymère peut être considérablement épaisse par rapport à l'épaisseur de la poutre et le modèle de l'ajout de masse, qui ne prend pas en considération les propriétés de la couche sensible, n'est pas suffisant pour décrire les observations.

Compte tenu de ces éléments, si nous travaillons dans les conditions de fortes épaisseurs de couches viscoélastique, nous avons le choix de travailler sur un modèle d'équations décrit dans la littérature par Sampath et al. [2006], Dufour et al. [2007], Cox et al. [2008] qui porte l'accent sur la description des matériaux par leur module de Young. Dans le cas des matériaux comme les métaux et les oxydes, le module de Young a une partie réelle qui représente le comportement élastique. En ce qui concerne les polymères qui sont des matériaux viscoélastiques, le module d'élasticité est un nombre complexe, dont la partie réelle représente

son comportement élastique et la partie imaginaire le comportement visqueux. On peut ainsi exprimer la fréquence de résonance d'une poutre recouverte d'une couche de polymère par :

$$f_{n,p,c} = \frac{\lambda_n^2}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{E_p I_p + E'_c I_c}{\mu_{p,c}}} \quad (1.18)$$

où E'_c est la partie réelle du module de Young du matériau. Les moments d'inertie, I_p et I_c s'expriment [Dufour et al., 2007] :

$$I_p = \frac{b_p e_p^3}{12} + b_p e_p \left(e_n - e_c - \frac{e_p}{2} \right)^2 \quad (1.19)$$

$$I_c = \frac{b_p e_c^3}{12} + b_p e_c \left(e_n - \frac{e_c}{2} \right)^2 \quad (1.20)$$

Avec e_n la position de l'axe neutre, où les contraintes mécaniques sont nulles, s'écrivant :

$$e_n = \frac{e_c}{2} + \frac{e_p E_p (e_p + e_c) (e_p E_p + e_c E'_c)}{2 (e_p E_p + e_c E'_c) + e_p^2 E''_c} \quad (1.21)$$

où E''_c est la partie imaginaire du module de Young du matériau de la couche sensible.

Les modules de Young du silicium et du diamant sont, respectivement, aux environs de 130 GPa et 1000 GPa tandis que la partie réelle du module de Young d'un polymère est beaucoup plus faible, de l'ordre de 1 GPa comme le montre la figure 1.13. Ainsi, en utilisant des faibles épaisseurs des polymères en tant que élément sensible pour la détection chimique, la variation de la fréquence de résonance lors d'une détection est due majoritairement à la variation de la masse de la structure. Cependant, il s'avère que l'ajout d'un matériau viscoélastique a un fort impact sur le coefficient de qualité de la poutre (pertes viscoélastiques), comme observé par [Lochon, 2007].

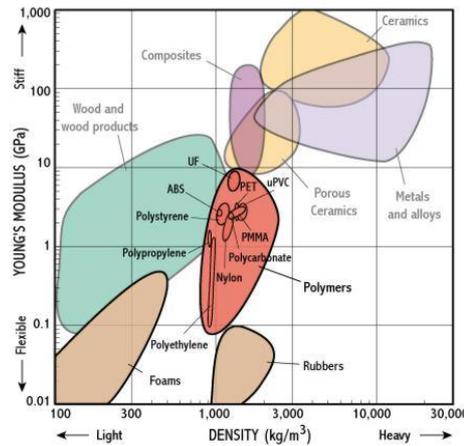


FIGURE 1.13 – Carte Module de Young-densité des polymères [Cambridge, 2014]

1.3.4.3 Micro-poutre immergée dans un gaz

Le comportement d'une poutre résonant dans un fluide peut être étudié à l'aide du modèle d'Euler-Bernoulli (Equation 1.7) en ajoutant à cette équation un terme représentant l'influence du fluide et un terme représentant une force d'excitation externe et un terme associé aux pertes.

$$EI \frac{\partial^4}{\partial x^4} W(x, \omega) - \mu \omega^2 W(x, \omega) + i\omega \xi W(x, \omega) = F_{hydro}(x, \omega) + F_{act}(x, \omega) \quad (1.22)$$

où $F_{hydro}(x, \omega)$ est la force exercée par le fluide sur la poutre et $F_{act}(x, \omega)$ est la force excitatrice générée par les mécanismes d'actuation du capteur et l'essentiel des pertes sont représentées par le terme ξ (les pertes visqueuses sont quant à elles, contenues dans le terme F_{hydro}). Le modèle de Sader [Sader, 1998] établit l'expression de la force hydrodynamique par unité de longueur exercée par un fluide sur la poutre en fonction de la fréquence :

$$F_{hydro}(x, \omega) = \frac{\pi \rho_{fluide} b_p^2}{4} \omega^2 \Gamma(\omega) W(x, \omega) \quad (1.23)$$

où ρ_{fluide} est la masse volumique du fluide, et $\Gamma(\omega)$ est la fonction hydrodynamique. Cette fonction comporte une partie réelle ($\Gamma_r(\omega)$) et une partie imaginaire ($\Gamma_i(\omega)$) :

$$\Gamma(\omega) = \Gamma_r(\omega) - j\Gamma_i(\omega) \quad (1.24)$$

La fonction hydrodynamique est une grandeur adimensionnelle complexe permettant de représenter l'interaction entre une poutre cylindrique et un fluide. Elle dépend de la géométrie de la poutre et des propriétés du fluide. Pour le cas d'une poutre rectangulaire, une solution a été proposée par Sader et consiste à corriger la fonction hydrodynamique pour une poutre cylindrique en multipliant par une fonction déterminée par interpolation. Cependant, cette approche résulte en une fonction complexe dont les parties réelles et imaginaires ne peuvent pas être séparées analytiquement. Les travaux de Maali et al. [2005] proposent une façon de contourner ce problème en reprenant le modèle de Sader pour une gamme de nombre de Reynolds réduite, ce qui permet de réécrire les parties réelles et imaginaires comme suit :

$$\Gamma_r(\omega) = a_1 + a_2 \sqrt{\frac{2}{Re}} \quad (1.25)$$

$$\Gamma_i(\omega) = b_1 \sqrt{\frac{2}{Re}} + b_2 \frac{2}{Re} \quad (1.26)$$

où Re est le nombre de Reynolds¹ et a_1, a_2, b_1, b_2 des constantes. Par l'ajustement de courbes de la fonction hydrodynamique de Sader avec les Equations 1.25 et 1.26 Maali et al. [2005] obtiennent les coefficients : $a_1 = 1,0553, a_2 = 3,7997, b_1 = 3,8018$ et $b_2 = 2,7364$. De cette manière, Equation 1.22 devient :

$$EI \frac{\partial^4}{\partial x^4} W(x, \omega) - \mu \omega^2 W(x, \omega) + i\omega \xi W(x, \omega) - (C_r - jC_i) \omega^2 W(x, \omega) = F_{act}(x, \omega) \quad (1.27)$$

1. Nombre qui caractérise la nature du régime d'un écoulement. Représentation du rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses.

où

$$C_r = \frac{\pi \rho_{fluide} b_p^2}{4} \Gamma_r \quad (1.28)$$

$$C_i = \frac{\pi \rho_{fluide} b_p^2}{4} \Gamma_i \quad (1.29)$$

Pour représenter les pertes, il est possible d'associer le terme ξ au facteur de qualité et à la fréquence de résonance, comme propose [Maali et al. \[2005\]](#). Ce modèle prend en compte le déplacement du fluide environnant provoqué par le mouvement de la poutre. Par conséquent, une masse additionnelle (fluide) doit apparaître dans les équations. Dans le cadre de nos travaux, le fluide est toujours sous forme gazeuse, et pour cela nous allons négliger cet effet. Le coefficient de qualité (relatif aux pertes ξ) s'exprime par :

$$Q = \frac{\mu \omega}{\xi} \quad (1.30)$$

La modélisation de la force excitatrice ($F_{act}(x, \omega)$) implique, tout d'abord, le choix d'une méthode d'actionnement. Pour des raisons de simplicité, pour l'instant, on s'intéresse au cas d'une force sinusoïdale dans le domaine fréquentiel appliquée au bout de la poutre. Pour une cette excitation, l'Equation 1.27 devient :

$$\frac{\partial^4}{\partial x^4} W(x, \omega) - B^4 W(x, \omega) = \frac{F_{act}(x, \omega)}{EI} \quad (1.31)$$

avec :

$$B = \left[\frac{\omega^2 \mu}{EI} \left(1 + \frac{C_r}{\mu} - j \left(\frac{1}{Q} + \frac{C_i}{\mu} \right) \right) \right]^{\frac{1}{4}} \quad (1.32)$$

Puisque nous considérons la force excitatrice comme une force ponctuelle localisée en bout de poutre, on écrit :

$$F_{act}(x, \omega) = F_0 \delta(x - L) \quad (1.33)$$

En reconsidérant les conditions aux limites, 1.10, 1.11, 1.12 restent inchangées et 1.34 (contrainte de cisaillement à l'extrémité libre) devient :

$$\left[\frac{\partial^3}{\partial x^3} W(x, \omega) \right]_{x=L} = \frac{F_{act}(x, \omega)}{EI} \quad (1.34)$$

Il est ainsi possible d'exprimer analytiquement la solution générale de l'équation différentielle (1.31) :

$$W(x, \omega) = \frac{F_{act} [\sinh B(x-L) \cos Bx (\sinh BL + \sin BL) - \sin Bx (\cosh BL + \cos BL) + \cos BL \sinh Bx - \sin BL \cosh Bx]}{2EI B^3 (1 + \cos BL \cosh BL)} \quad (1.35)$$

L'amplitude des vibrations en bout de poutre est :

$$W(L, \omega) = \frac{F_{act}}{EIB^3} \frac{(\sinh BL \cos BL - \cosh BL \sin BL)}{(1 + \cos BL \cosh BL)} \quad (1.36)$$

A partir de l'équation 1.36 nous sommes alors capables de déterminer l'amplitude associé à toutes les valeurs de ω , rendent possible la détermination de la résonance et du facteur de qualité. Dans la suite de ce manuscrit, nous utiliserons le modèle Sader-Maali (implémenté sur MATLAB, voir annexe 5.4) pour l'estimation des propriétés de résonance de nos poutres dans l'air. Il s'agit toujours d'une approximation étant donnée que le solution analytique dépend du type d'actionnement.

1.4 Le diamant pour la conception de MEMS

Le diamant synthétique est utilisé, actuellement, dans de multiples applications industrielles grâce à ses remarquables propriétés physico-chimiques. L'intérêt de l'industrie est principalement tourné vers les propriétés mécaniques, pour le revêtement de surfaces. D'autres domaines d'application incluent les applications technologiques, comme la détection de rayonnements de hautes énergies [Kania et al., 1993, Caylar et al., 2013], l'optique [Kriele et al., 2009], l'électronique [Isberg et al., 2002, Aleksov et al., 2003], l'électrochimie [Kraft, 2007, Kapalka et al., 2009], ainsi que la transduction chimique [Bongrain et al., 2011, Manai et al., 2014].

Dans cette section, nous présentons un état de l'art de l'utilisation du diamant pour la fabrication de transducteurs et de capteurs bio-chimiques. Ensuite nous traiterons des procédés de fabrication du diamant et des méthodes de structuration pour le développement de MEMS, ainsi que les solutions vers l'intégration de ces dispositifs.

1.4.1 Propriétés physico-chimiques du diamant

1.4.1.1 Propriétés mécaniques du diamant

Les propriétés mécaniques du diamant sont les premières caractéristiques auxquelles on doit s'intéresser pour la conception de transducteurs MEMS. Pour la fabrication de capteurs résonants (fonctionnement en mode dynamique), le module d'Young et la masse volumique sont deux paramètres importants à tenir en compte. Le [Tableau 1.4](#) regroupe les propriétés principales et les compare à celles d'autres matériaux semi-conducteurs.

Comme on peut le constater en analysant le [Tableau 1.4](#), le diamant a la dureté mécanique la plus élevée de tous les matériaux semi-conducteurs. Cela le rend très résistant à la fracture et très intéressant pour des applications qui nécessitent des structures résistantes au contact. De ce fait, l'utilisation du diamant permet également de limiter les pertes durant les étapes de fabrication.

TABLEAU 1.4 – Comparaison des propriétés mécaniques du diamant et d’autres matériaux
[Sahli, 1997]

Propriétés mécaniques	Diamant monocristallin	Diamant Polycristallin	Silicium	GaAs	SiC
Masse volumique [$kg.m^{-3}$]	3520	3520	2329	5317	3216
Dureté mécanique [GPa]	100	100	8,5	7	24,8
Module d’Young[GPa]	1050-1200	800-1180	130 - 180	85	700
Coefficient de Poisson	0,1-0,21	0,07-0,148	0,22 - 0,24	0,31 - 0,32	
Coefficient de dilatation thermique [$m.^{\circ}C^{-1}$]	1, 1.10^{-6}	1, 1.10^{-6}	2, 6.10^{-6}	5, 9.10^{-6}	4, 7.10^{-6}

Parmi tous les matériaux, le module de Young le plus élevée est celui du diamant (polycristallin et monocristallin), variant entre 800 et 1200 GPa. Par conséquent, le diamant s’avère très avantageux pour les applications MEMS résonants. En effet, la sensibilité d’un capteur est proportionnelle à la fréquence de résonance et, à géométrie fixe, la fréquence de résonance est d’autant plus élevée que l’est le module d’élasticité.

Le coefficient de dilatation thermique du diamant monocristallin est très faible par rapport aux autres matériaux utilisées dans la microélectronique. Cela suggère la possibilité de réalisation de structures mécaniques mobiles à effet bilame. Dans ce mode d’actionnement, la structure est composée de deux lames de matériaux solidaires ayant des coefficients thermiques différents. L’actionnement est d’autant plus efficace que la différence entre les deux coefficients est élevée. Toutefois, du fait de la faible disponibilité de substrats en diamant monocristallin et de leur coût élevé et leur taille réduite, la fabrication en masse de MEMS en diamant monocristallin n’est pas envisageable. Le diamant polycristallin, à son tour, n’exhibe pas un coefficient de dilatation thermique aussi faible, mais les autres propriétés sont très proches de celles du diamant monocristallin. Et contrairement aux substrats de diamant monocristallin, les films minces de diamant polycristallin peuvent être synthétisés par techniques de croissance CVD (Chemical Vapor Deposition) sur une large surface et sur différents substrats.

Les propriétés mécaniques des films de diamant polycristallin sont fortement liées à leurs conditions de synthèse. Cela implique le contrôle de paramètres comme : la densité du plasma, la température de synthèse, le mélange gazeux utilisé, le type et le taux d’impuretés, la géométrie du réacteur, les caractéristiques du substrat, etc. Cela implique l’existence d’un vaste nombre de types de films de diamant présentant des propriétés mécaniques très variées. Ceci implique qu’une caractérisation des films de diamant polycristallin précédant la conception des transducteurs s’impose. A titre d’exemple, Williams [2011] ont démontré que le module de Young diminue en augmentant la proportion de méthane dans le mélange gazeux lors de

la synthèse du diamant. D'autres propriétés élastiques peuvent aussi être modifiées tel que le coefficient de Poisson [Djemia et al., 2001].

La morphologie des grains et les types de films de diamant En ce qui concerne les types de films de diamant polycristallin pouvant être synthétisés par technique CVD, il existe deux catégories, caractérisées par la morphologie des grains (Figure 1.14).

- Les films de diamant nanocristallin et ultra-nanocristallin (NCD et UNCD) : Il s'agit des films de diamant composés de cristaux de nanodiamant sans orientation cristalline spécifique de l'ordre de quelques dizaine de nanomètres. Pour les films UNCD, les dimensions sont inférieures à 10nm. Du fait du grand nombre de cristaux de taille réduite, le volume des joints de grains est élevé, ce qui entraîne un rapport sp^3/sp^2 plus faible par rapport aux films polycristallins. Si le faible rapport des phases sp^3/sp^2 ne favorise pas les films NCD et UNCD en ce qui concerne les propriétés mécaniques vis-à-vis des films polycristallins, les films minces nano et ultra-nanocristallins exhibent une faible rugosité de surface, une caractéristique très intéressante pour la fabrication de MEMS, étant donnée que le contrôle précis des dimensions est un grand avantage lors du design de transducteurs performants.
- Les films de diamant polycristallin : Il s'agit de films de diamant dont les grains s'organisent selon une orientation cristalline précise, de façon colonnaire. Les cristaux présentent des dimensions de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Contrairement aux films NCD et UNCD, les films polycristallins exhibent une grande rugosité, de l'ordre de 10% de l'épaisseur du film. Le volume global de joints de grains étant plus petit pour le film polycristallin par rapport aux films NCD, le rapport sp^3/sp^2 est plus élevé, ce qui confère des meilleures propriétés mécaniques. L'orientation des cristaux dans ce type de film est dépendante des conditions de croissance [Kohn et al., 2001]. Grâce à ce phénomène, il est possible, en optimisant les conditions de synthèse, d'obtenir des films hautement orientés.

Dans cette thèse nous nous intéressons aux films de diamant polycristallins, plus intéressants pour la conception de structures de l'ordre de quelques micromètres d'épaisseur et également pour ses propriétés mécaniques plus proches de celles du diamant monocristallin.

1.4.1.2 Propriétés chimiques du diamant

Le diamant est constitué de carbone dans un état d'hybridation sp^3 . De ce fait et de sa structure cristalline très dense, le diamant exhibe une très grande inertie chimique. Sa remarquable résistance aux traitements chimiques acides, basiques ou oxydants [Swain, 1994] est la raison de son utilisation pour divers revêtements. Dans les applications de détection en gaz ou en liquide de substances très réactives, les propriétés chimiques du diamant peuvent s'avérer avantageuses comparées à celles des autres matériaux employés dans les micro-technologies.

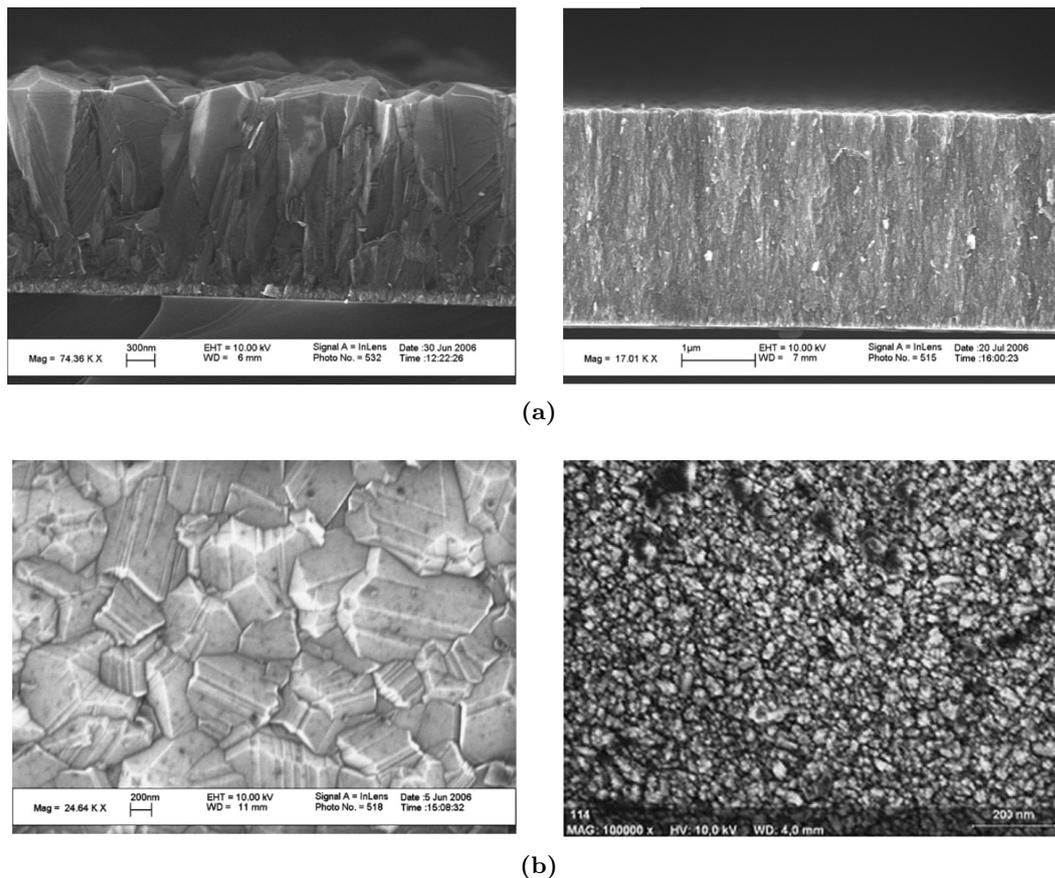


FIGURE 1.14 – Images MEB de films polycristallins et nano-cristallins (a) Vue en coupe transversale d'un film polycristallin (gauche) et nanocristallin (droite) [Zhang et al., 2008] (b) Vue de dessus d'un film polycristallin (gauche) [Zhang et al., 2008] et nanocristallin (droite) [Williams, 2011]

Bien que le diamant soit (bio)-chimiquement inerte, plusieurs études ont démontré que différents procédés de fonctionnalisation sont possibles sur la surface du diamant [Nichols et al., 2005, Yang et al., 2005, Szunerits and Boukherroub, 2008, Yeap et al., 2014].

En effet, la surface du diamant peut être stabilisée par des liaisons avec d'autres éléments chimiques provoquant différents états de surface possibles (hydrogéné, oxydé, etc), pour permettre diverses stratégies de greffage. L'objectif de la fonctionnalisation est d'altérer les caractéristiques de surface du diamant pour pouvoir y immobiliser chimiquement des molécules d'intérêt directement sur la surface du diamant. Pour y parvenir, de nombreuses voies pour la fonctionnalisation chimique des surfaces en diamant sont envisageables. Elles sont détaillées dans le paragraphe suivant.

Stratégies de fonctionnalisation De nombreuses méthodes de fonctionnalisation ont été décrites dans la littérature basées sur des réactions sur la surface du diamant préalablement hydrogénée, comme présente la [Figure 1.15](#)

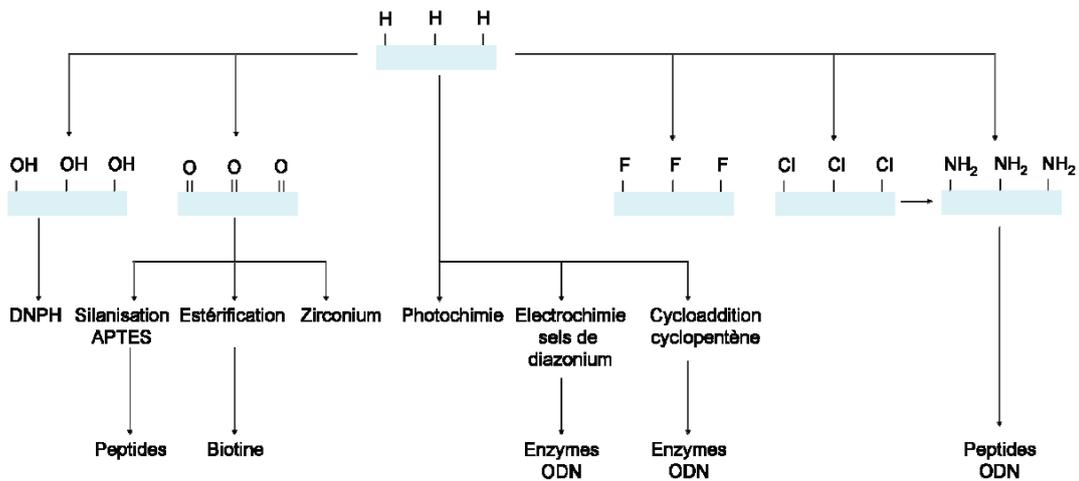


FIGURE 1.15 – Différentes stratégies de fonctionnalisation de surfaces en diamant [Bongrain, 2011]

La majorité des voies de fonctionnalisation évoquées sur le schéma permettent d’immobiliser les molécules d’intérêt sur diamant avec des liaisons carbone-carbone ou azote-carbone très fortes. Dans ce paragraphe, nous avons choisi d’aborder une méthode récente d’immobilisation directe des molécules sur des surfaces hydrogénées de diamant, compte tenu des travaux développés précédemment au sein du laboratoire [Bongrain, 2011, Manai, 2014]. D’autres mécanismes de fonctionnalisation, hors du champs de cette thèse, ne seront pas détaillés.

Dans ces travaux, Agnès et al. [2010] ont démontré que des molécules possédant des amines primaires pouvaient être immobilisées directement, en une étape, sur des surfaces hydrogénées de diamant. Un de principaux avantages de cette méthode vient du fait que les réactions sur surface de diamant hydrogéné représentent un gain de temps substantiel puisqu’il s’agit de l’état de surface en fin de croissance.

L’immobilisation covalente des amines sur diamant hydrogéné est directe, covalente, rapide et peut être contrôlée grâce au temps de greffage. Cette technique de fonctionnalisation a été mise œuvre par Bongrain [2011] sur des structures en diamant, avec l’utilisation de l’acide aminocaproïque représenté sur la Figure 1.16.

L’efficacité de ce greffage a été démontré par Bongrain et al. [2011] et sera employée dans le cadre du projet SNIFFER, pour fonctionnaliser les surfaces de nos micro-poutres en diamant car cette procédure de greffage est simple et permettra par la suite d’immobiliser aisément des bio-récepteurs. En effet, dans le cas des bio-récepteurs, la couche sensible des capteurs est très fine, et le greffage associé est proche de la mono-couche. Les poutres en diamant seront, en principe, dimensionnées pour être fonctionnalisées avec des molécules odorantes dans ces conditions.

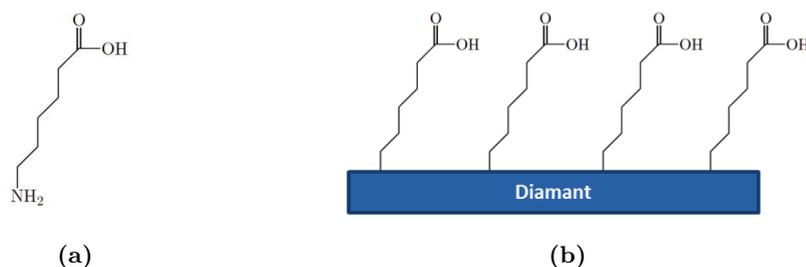


FIGURE 1.16 – (a) Molécule d'acide aminocaproïque (b)Greffage d'acides aminocaproïques sur diamant hydrogéné [Bongrain, 2011]

1.4.1.3 Autres propriétés du diamant

Propriétés thermiques Le diamant est un excellent conducteur thermique. Pour avoir une idée, la conductivité du diamant monocristallin est environ 4 fois supérieure à celle du cuivre et reste supérieure à tous les métaux. Cela permet de dissiper la chaleur, ce qui peut être très utile dans le domaine des MEMS résonants [Zhu and Aslam, 2006]. Comme discuté précédemment, dans la section 1.4.1.1, le coefficient de dilatation thermique du diamant monocristallin est très faible par rapport aux autres matériaux utilisés dans la microélectronique. Bien que cela reste une propriété exceptionnelle du diamant monocristallin, cela suggère la possibilité de réalisation de structures mécaniques mobiles à effet bilame pour l'actionnement de capteurs ou bien pour des applications RF (interrupteurs) comme démontré par Schmid et al. [2003].

Propriétés optiques Du point de vue de ses propriétés optiques, le diamant est un matériau transparent sur une large gamme spectrale allant de l'ultra-violet jusqu'à l'infrarouge exception faite d'une large bande d'absorption entre 2.5 et $6\mu m$. Ainsi, le diamant est un matériau particulièrement adapté pour des applications telles que des fenêtres optiques Coe and Sussmann [2000]. Dans les applications MEMS, le diamant a été récemment exploité pour la réalisation de lentilles à distance focale ajustable [Kriele et al., 2009].

Propriétés électriques Le diamant intrinsèque est un matériau semi-conducteur à grande bande interdite et isolant à température ambiante. De ce fait, la tension de claquage du diamant est la plus élevée des semi-conducteurs. Cette propriété, associée à la grande mobilité des porteurs place le diamant comme étant l'un des meilleurs candidats pour les applications impliquant de hautes températures, pour l'électronique de puissance et pour la réalisation de diodes Schottky. Le dopage du diamant au cours de la synthèse, notamment avec l'élément bore, permet la réalisation de composants électroniques. Le dopage peut également rendre possible la réalisation d'électrodes pour des applications d'électrochimie [Kraft, 2007] ou bien la réalisation de jauges de contraintes pour les application MEMS [Bongrain, 2011].

1.4.2 État de l'art sur les MEMS en diamant

Du fait de ces remarquables propriétés abordées dans la section 1.4.1, le diamant se positionne comme un très bon choix pour la réalisation de MEMS. En effet, plusieurs équipes ont travaillé dans ce domaine suite au développement des technologies pour la fabrication de couches minces et des techniques de structuration. La très grande dureté mécanique du diamant et sa très grande résistance à la fracture sont des caractéristiques très attractives pour la conception de MEMS ayant des parties mécaniques pour le contact avec d'autres matériaux telles que des pointes AFM. Pour cette application, [Takahashi et al. \[2006\]](#) développent une micro-poutre AFM en silicium polycristallin avec une pointe en diamant. Dans la plupart des exemples de la littérature, seules les pointes sont fabriquées en diamant, le corps de la poutre restant en silicium, polysilicium ou nitrure de silicium. Pourtant, quelques équipes ont fabriqué des probes AFM entièrement en diamant, en profitant ainsi, également, d'une amélioration des propriétés de résonance [[Unno et al., 2001](#)]. Les premiers MEMS en diamant ont été rapportés par [Davidson et al. \[1990\]](#). Dans cette étude, plusieurs structures ont été fabriquées : poutres encastrées-libres, poutres doublement encastrées et membranes. Suite à cela, d'autres travaux ont été réalisés pour les applications hautes fréquences, comme rapporté par [Wang et al. \[2002\]](#), [Sepulveda et al. \[2006\]](#), [Imboden et al. \[2007\]](#), [Sillero et al. \[2009\]](#).

Quelques travaux décrivent la fabrication de structures MEMS pour étudier les propriétés du diamant et pouvoir les comparer à d'autres matériaux. Une approche intéressante proposée par [Sepulveda et al. \[2006\]](#) consistait à étudier des poutres en diamant polycristallin sous vide pour éliminer tout effet d'amortissements fluides. Les résultats ont révélé la supériorité du diamant en terme de propriétés de résonance et ont montré que les pertes mécaniques intrinsèques au diamant polycristallin étaient intimement liées à la quantité de défauts incorporés dans le diamant et à la proportion du volume de joints de grains par rapport au volume de grains. L'avantage du diamant en termes de pertes mécaniques intrinsèques par rapport au polysilicium a par ailleurs été montré par [Wang et al. \[2004\]](#).

En ce que concerne les MEMS en diamant pour la détection bio-chimique, les travaux sont assez récents et peu nombreux. La littérature présente quelques exemples d'utilisation du diamant pour la détection de gaz et vapeurs, comme l'oxygène [[Gurbuz et al., 1998, 1999](#)], benzène et toluène [[Gurbuz et al., 2004](#)], tous associés à la même équipe de recherche. Pour ce qui est des capteurs biologiques, les poutres en diamant polycristallin développées par [Bongrain \[2011\]](#) ont exploité différentes voies de greffage pour immobiliser différents composés chimiques et bio-récepteurs. Le diamant a été dopé pour permettre l'électro-greffage de composés à la surface pour la détection de l'ADN. Ils ont ainsi démontré la détection des séquences d'ADN de manière spécifique, en temps réel, en utilisant des micro-poutres en diamant opérant en régime dynamique. Une comparaison de l'évolution de la réponse d'une micro-poutre à la séquence d'ADN non complémentaire et à la séquence d'ADN complémentaire a été effectuée pour approuver les résultats de détection. Un exemple de détection de séquences d'ADN, en utilisant une poutre en diamant, est présenté sur la Figure 1.17.

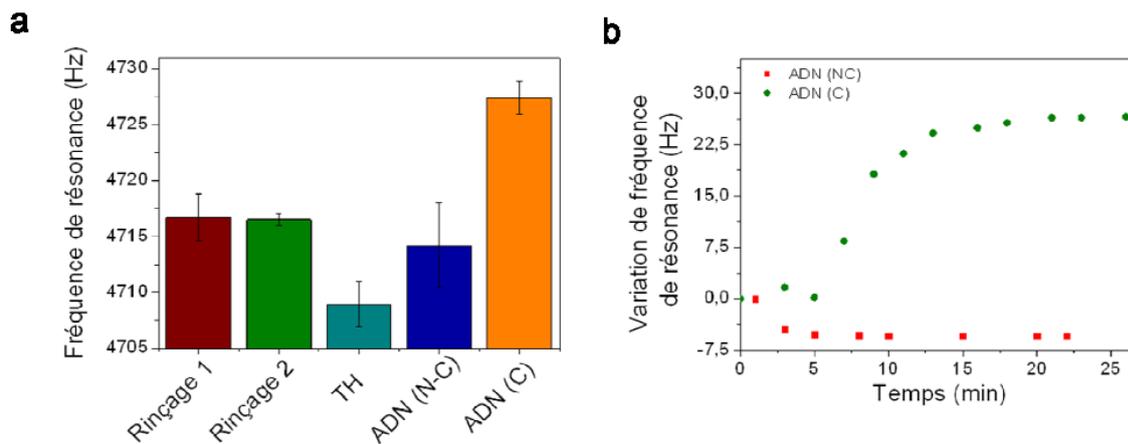


FIGURE 1.17 – (a) Fréquence de résonance d’une poutre mesurée dans une solution de PBS entre chaque étape, (b) Comparaison de l’évolution de la réponse d’une poutre à la séquence d’ADN non complémentaire (rouge) et à la séquence d’ADN complémentaire (vert) [Bongrain, 2011]

Une importante variation de fréquence de résonance est ainsi observée lors de l’accroche d’une séquence d’ADN complémentaire sur la surface de la micro-poutre contrairement à l’ajout d’une séquence d’ADN non complémentaire, où aucune modification n’est observée.

A la suite des travaux de Bongrain [2011], les travaux de Manai [2014] ont été axés sur l’étude de deux types de MEMS en diamant (SAW et micro-poutres) combinés à des biorécepteurs olfactifs spécifiquement impliqués dans la perception et la reconnaissance des odeurs. L’immobilisation de ces bio-récepteurs sur les MEMS en diamant a été caractérisée par diverses techniques et plusieurs exemples de détection ont été démontrés. Les limites de détections obtenues dans les conditions de mesures sont de $1 \mu\text{g}$ jusqu’à 35 ng par exemple pour l’héroïne et d’environ 100 ng pour le TNT.

1.4.3 Les techniques de synthèse du diamant polycristallin

Le développement des procédés de synthèse du diamant date des années 80, quand l’avancement de techniques de développement de réacteurs a permis l’obtention d’un diamant de très bonne qualité. A ce jour, deux stratégies permettant d’obtenir du diamant synthétique existent : la méthode Haute Pression Haute Température (HPHT) et le dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition* (CVD)).

Contrairement aux techniques HPHT qui ne permettent que de fabriquer des petits diamants (pierres), les procédés CVD permettent l’obtention de films de diamant très purs, ce qui permettent d’envisager leur utilisation pour la fabrication de films de diamant polycristallin [Shenderova et al., 2002]. Ce procédé de synthèse repose sur la réaction de radicaux carbonés, générés dans un mélange gazeux composé d’hydrogène (85 à 99.8%) et de méthane (15 à 0.2%) sur une surface maintenue à haute température (600 – 900°C). Dans ces conditions de dépôt,

l'enthalpie libre de formation du diamant est très proche de celle du graphite et les deux phases se forment quasiment à la même vitesse. Pour éliminer la phase graphite (sp²) et favoriser la croissance de la phase diamant (sp³) l'hydrogène ionisé est injecté permettant ainsi de graver de façon sélective le graphite. Le rapport de sélectivité entre la gravure de la phase sp² et la gravure de la phase sp³ par l'hydrogène atomique est de l'ordre de 10. Il existe plusieurs catégories de croissance de type CVD, celles à hautes (>300 hPa), moyennes (1-300 hPa) ou basses pressions (< 1 hPa). Les techniques CVD à hautes pressions permettent une homogénéité spatiale de l'ordre du mm avec une grande vitesse de croissance (proches de 100 μm par heure), celles à moyennes pressions permettent une homogénéité spatiale de l'ordre du cm avec une vitesse de croissance de l'ordre de 5 μm par heure en moyenne. Typiquement, les procédés de croissance CVD utilisent un mélange gazeux composé d'hydrogène (85 à 99.8 %) et de méthane (0.2 à 15 %).

Dans le laboratoire partenaire LCD du CEA-LIST on utilise exclusivement des procédés MPCVD (*Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition*) car c'est une méthode qui permet d'obtenir un bon compromis entre la pureté des films de diamant, leur homogénéité spatiale et leur vitesse de croissance. Le schéma d'un réacteur MPCVD à géométrie cylindrique est présenté sur la [Figure 1.18](#).

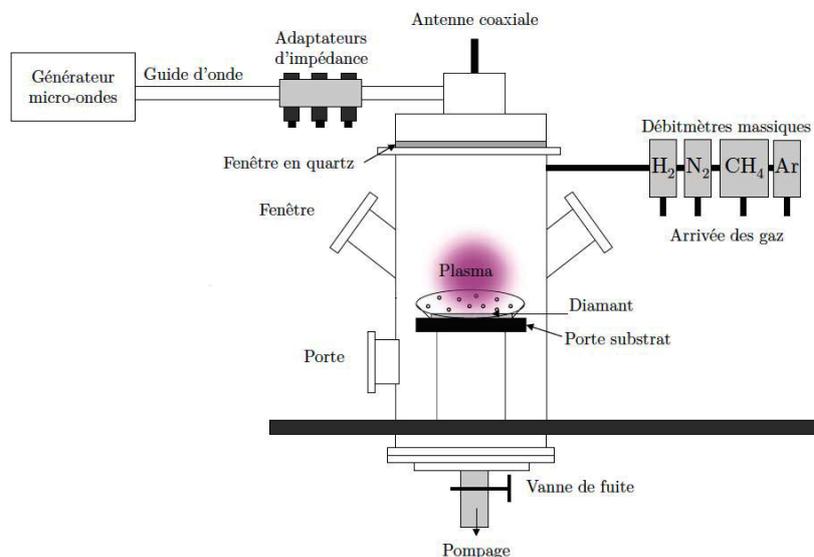


FIGURE 1.18 – Schéma d'un réacteur de croissance de films de diamant MPCVD (adapté de [Tard \[2013\]](#))

Dans cette étude nous allons utiliser ce procédé qui sera combiné aux techniques de micro-fabrication du silicium classiques pour la fabrication de nos structures. Nous décrirons ce procédé plus en détail dans le chapitre 2.

1.5 Conclusion du chapitre 1

Ce chapitre a traité, tout d'abord, de l'état de l'art des systèmes multi-capteurs type nez électronique, pour la détection multi-gaz. Il a abordé les généralités du système ainsi que les caractéristiques des différentes familles de capteurs utilisés afin d'établir un comparatif entre les différentes technologies. Nous avons conclu que le choix des capteurs pour un système multi-capteurs pour la détection multi-gaz implique de considérer des critères différents de ceux envisagés pour la sélection de capteurs pour une application mono-détection. Ce faisant, nous avons répertorié les caractéristiques principales des capteurs observés par les études précédentes. D'abord, une réponse préférentielle à des familles de composés est requise (sans nécessité d'une spécificité très élevée). Leur sensibilité doit être suffisante pour détecter les espèces odorantes. En outre, les spectres de réponse d'un ensemble de capteurs doivent se distinguer, permettant la définition d'un motif caractéristique du stimulus de manière à permettre une discrimination et ce, indépendamment de leur intensité. La réponse à différents stimuli doit être rapide, réversible à température ambiante, monotone et même linéaire. Les capteurs doivent être reproductibles en termes de fabrication et de caractéristiques de réponse. Enfin, les signaux de sortie des capteurs doivent permettre des traitements simples et faciles afin d'utiliser l'électronique la moins complexe.

Le cahier de charge de ce type de système nous a permis d'émettre des hypothèses sur les moyens d'améliorer les performances de ces systèmes, ainsi que de faciliter son emploi. Nous considérons que l'augmentation de la quantité de capteurs et la réduction du volume de l'échantillon, ainsi que de la surface de détection ont un avenir prometteur. Ceci est du, principalement, au fait qu'une redondance des capteurs est nécessaire pour permettre d'augmenter la discrimination du système indépendamment de l'intensité du stimulus et d'autoriser la perte d'éléments individuels sans que les performances globales soient profondément affectées. En outre, l'augmentation du nombre de capteurs va surtout préparer le système à répondre à n'importe quel stimulus. La plupart des appareils actuellement disponibles comprennent des zones de détection de l'ordre de quelques centimètres carrés et des volumes de gaz relativement importants (typiquement de 50 à 1000 cm³) entraînant une réponse relativement longue (typiquement secondes à quelques minutes). Dans ce contexte, nous avons proposé d'investiguer l'utilisation d'un réseau de résonateurs MEMS type micro-poutres.

Dans cette perspective, ce chapitre a abordé l'état de l'art de capteurs MEMS type micro-poutres en tant que transducteur dans les applications de détection multi-gaz. Nous avons déterminé, vis-à-vis des technologies et des matériaux disponibles et de l'expérience de l'équipe le mode de fonctionnement qui sera utilisé dans cette étude. Enfin, ce chapitre a également traité de l'utilisation du diamant comme matériau pour la fabrication de capteurs, ses propriétés physico-chimiques, les différents procédés de synthèse, l'état de l'art des MEMS en diamant et les avantages liés à ses propriétés afin de justifier de son utilisation pour le développement des capteurs pour l'élaboration d'un système type nez électronique pour la détection multi-gaz.

Bibliographie

- Abedinov, N., Popov, C., Yordanov, Z., Ivanov, T., Gotszalk, T., Grabiec, P., Kulisch, W., Rangelow, I., Filenko, D., and Shirshov, Y. (2003). Chemical recognition based on micro-machined silicon cantilever array. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 21(6) :2931–2936.
- Agnès, C., Ruffinatto, S., Delbarre, E., Roget, A., Arnault, J.-C., Omnès, F., and Mailley, P. (2010). New one step functionalization of polycrystalline diamond films using amine derivatives. In *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, volume 16, page 012001. IOP Publishing.
- Albert, K. J., Lewis, N. S., Schauer, C. L., Sotzing, G. A., Stitzel, S. E., Vaid, T. P., and Walt, D. R. (2000). Cross-reactive chemical sensor arrays. *Chemical reviews*, 100(7) :2595–2626.
- Aleksov, A., Kubovic, M., Kaeb, N., Spitzberg, U., Bergmaier, A., Dollinger, G., Bauer, T., Schreck, M., Stritzker, B., and Kohn, E. (2003). Diamond field effect transistors-concepts and challenges. *Diamond and Related Materials*, 12(3) :391–398.
- Amírola, J., Rodríguez, A., Castañer, L., Santos, J., Gutiérrez, J., and Horrillo, M. (2005a). Micromachined silicon microcantilevers for gas sensing applications with capacitive readout. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 111 :247–253.
- Amírola, J., Rodríguez, A., Castaner, L., Santos, J., Gutiérrez, J., and Horrillo, M. (2005b). Micromachined silicon microcantilevers for gas sensing applications with capacitive readout. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 111 :247–253.
- Arshak, K., Moore, E., Lyons, G., Harris, J., and Clifford, S. (2004). A review of gas sensors employed in electronic nose applications. *Sensor Review*, 24(2) :181–198.
- Baller, M., Lang, H., Fritz, J., Gerber, C., Gimzewski, J., Drechsler, U., Rothuizen, H., Despont, M., Vettiger, P., Battiston, F., et al. (2000). A cantilever array-based artificial nose. *Ultramicroscopy*, 82(1) :1–9.
- Barnes, J., Stephenson, R., Welland, M., Gerber, C., Gimzewski, J., et al. (1994). Photo-thermal spectroscopy with femtojoule sensitivity using a micromechanical device. *Nature*, 372(6501) :79–81.
- Battiston, F., Ramseyer, J.-P., Lang, H., Baller, M., Gerber, C., Gimzewski, J., Meyer, E., and Güntherodt, H.-J. (2001). A chemical sensor based on a microfabricated cantilever array with simultaneous resonance-frequency and bending readout. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 77(1) :122–131.
- Bongrain, A. (2011). *Nouvelles technologies de capteurs MEMS en diamant pour applications de transduction*. PhD thesis, Université Paris-Est.

- Bongrain, A., Agnes, C., Rousseau, L., Scorsone, E., Arnault, J.-C., Ruffinatto, S., Omnès, F., Mailley, P., Lissorgues, G., and Bergonzo, P. (2011). High sensitivity of diamond resonant microcantilevers for direct detection in liquids as probed by molecular electrostatic surface interactions. *Langmuir*, 27(19) :12226–12234.
- Boothe, D. D. H. and Arnold, J. W. (2002). Electronic nose analysis of volatile compounds from poultry meat samples, fresh and after refrigerated storage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82(3) :315–322.
- Boudjiet, M.-T., Cuisset, V., Pellet, C., Bertrand, J., and Dufour, I. (2014). Preliminary results of the feasibility of hydrogen detection by the use of uncoated silicon microcantilever-based sensors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(35) :20497–20502.
- Britton, C., Jones, R., Oden, P., Hu, Z., Warmack, R., Smith, S., Bryan, W., and Rochelle, J. (2000). Multiple-input microcantilever sensors. *Ultramicroscopy*, 82(1) :17–21.
- Buck, L. and Axel, R. (1991). A novel multigene family may encode odorant receptors : a molecular basis for odor recognition. *Cell*, 65(1) :175–187.
- Calleja, M., Nordström, M., Álvarez, M., Tamayo, J., Lechuga, L. M., and Boisen, A. (2005). Highly sensitive polymer-based cantilever-sensors for dna detection. *Ultramicroscopy*, 105(1) :215–222.
- Cambridge (2014). Young’s modulus-density interactive charts. *Department of EGINEERING of University of Cambridge*.
- Caylar, B., Pomorski, M., and Bergonzo, P. (2013). Laser-processed three dimensional graphitic electrodes for diamond radiation detectors. *Applied Physics Letters*, 103(4) :043504.
- Coe, S. and Sussmann, R. (2000). Optical, thermal and mechanical properties of cvd diamond. *Diamond and Related Materials*, 9(9) :1726–1729.
- Covington, J., Gardner, J., Briand, D., and De Rooij, N. (2001). A polymer gate fet sensor array for detecting organic vapours. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 77(1) :155–162.
- Cox, R., Josse, F., Wenzel, M. J., Heinrich, S. M., and Dufour, I. (2008). Generalized model of resonant polymer-coated microcantilevers in viscous liquid media. *Analytical chemistry*, 80(15) :5760–5767.
- Davidson, J., Ramesham, R., and Ellis, C. (1990). Synthetic diamond micromechanical membranes, cantilever beams, and bridges. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(10) :3206–3210.
- Davila, A. P., Jang, J., Gupta, A. K., Walter, T., Aronson, A., and Bashir, R. (2007). Microresonator mass sensors for detection of bacillus anthracis spores in air and water. *Biosensors and Bioelectronics*, 22(12) :3028–3035.

- Delpha, C., Siadat, M., and Lumbreras, M. (2001). An electronic nose for the discrimination of forane 134a and carbon dioxide in a humidity controlled atmosphere. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 78(1) :49–56.
- Dickinson, T. A., White, J., Kauer, J. S., and Walt, D. R. (1996). A chemical-detecting system based on a cross-reactive optical sensor array. *Nature*, 382(6593) :697–700.
- Djemia, P., Dugautier, C., Chauveau, T., Dogheche, E., De Barros, M., and Vandembulcke, L. (2001). Mechanical properties of diamond films : A comparative study of polycrystalline and smooth fine-grained diamonds by brillouin light scattering. *Journal of Applied Physics*, 90(8) :3771–3779.
- Dufour, I., Lochon, F., Heinrich, S. M., Josse, F., and Rebière, D. (2007). Effect of coating viscoelasticity on quality factor and limit of detection of microcantilever chemical sensors. *IEEE Sensors Journal*, 7(2) :230–236.
- Ferretti, M. (1996). Capteurs à fibres optiques. *Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle*, 415.
- Gardner, J. W. and Bartlett, P. N. (1992). *Sensors and sensory systems for an electronic nose*. Springer.
- Gardner, J. W. and Bartlett, P. N. (1994). A brief history of electronic noses. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 18(1) :210–211.
- Gardner, J. W. and Bartlett, P. N. (2000). *Electronic noses. principles and applications*.
- Gimzewski, J., Gerber, C., Meyer, E., and Schlittler, R. (1994). Observation of a chemical reaction using a micromechanical sensor. *Chemical Physics Letters*, 217(5) :589–594.
- Grattan, K. and Sun, T. (2000). Fiber optic sensor technology : an overview. *Sensors and Actuators A : Physical*, 82(1) :40–61.
- Gupta, A., Akin, D., and Bashir, R. (2004a). Detection of bacterial cells and antibodies using surface micromachined thin silicon cantilever resonators. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 22(6) :2785–2791.
- Gupta, A., Akin, D., and Bashir, R. (2004b). Single virus particle mass detection using microresonators with nanoscale thickness. *Applied Physics Letters*, 84(11) :1976–1978.
- Gurbuz, Y., Kang, W., Davidson, J., and Kerns, D. (1998). High temperature tolerant diamond-based microelectronic oxygen gas sensor. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 49(1) :115–120.
- Gurbuz, Y., Kang, W. P., Davidson, J. L., and Kerns, D. (1999). Current conduction mechanism and gas adsorption effects on device parameters of the pt/sno x/diamond gas sensor. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 46(5) :914–920.

- Gurbuz, Y., Kang, W. P., Davidson, J. L., and Kerns, D. V. (2004). Diamond microelectronic gas sensor for detection of benzene and toluene. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 99(2) :207–215.
- Hatfield, J., Covington, J., and Gardner, J. (2000). Gasfets incorporating conducting polymers as gate materials. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 65(1) :253–256.
- Hatfield, J., Neaves, P., Hicks, P., Persaud, K., and Travers, P. (1994). Towards an integrated electronic nose using conducting polymer sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 18(1-3) :221–228.
- Hockstein, N. G., Thaler, E. R., Torigian, D., Miller, W. T., Deffenderfer, O., and Hanson, C. W. (2004). Diagnosis of pneumonia with an electronic nose : correlation of vapor signature with chest computed tomography scan findings. *The Laryngoscope*, 114(10) :1701–1705.
- Imboden, M., Mohanty, P., Gaidarzhly, A., Rankin, J., and Sheldon, B. W. (2007). Scaling of dissipation in megahertz-range micromechanical diamond oscillators. *arXiv preprint cond-mat/0703079*.
- Isberg, J., Hammersberg, J., Johansson, E., Wikström, T., Twitchen, D. J., Whitehead, A. J., Coe, S. E., and Scarsbrook, G. A. (2002). High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond. *Science*, 297(5587) :1670–1672.
- Janata, J., Josowicz, M., Vanýsek, P., and DeVaney, D. M. (1998). Chemical sensors. *Analytical Chemistry*, 70(12) :179–208.
- Kania, D., Landstrass, M., Plano, M., Pan, L., and Han, S. (1993). Diamond radiation detectors. *Diamond and Related Materials*, 2(5-7) :1012–1019.
- Kapałka, A., Fóti, G., and Comninellis, C. (2009). The importance of electrode material in environmental electrochemistry : formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, 54(7) :2018–2023.
- Khlebarov, Z. P., Stoyanova, A. I., and Topalova, D. I. (1992). Surface acoustic wave gas sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 8(1) :33–40.
- Kilinc, N., Cakmak, O., Kosemen, A., Ermeke, E., Ozturk, S., Yerli, Y., Ozturk, Z. Z., and Urey, H. (2014). Fabrication of 1d zno nanostructures on mems cantilever for voc sensor application. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 202 :357–364.
- Kohn, E., Adamschik, M., Schmid, P., Ertl, S., and Flöter, A. (2001). Diamond electro-mechanical micro devices-technology and performance. *Diamond and Related Materials*, 10(9) :1684–1691.
- Kooser, A., Gunter, R. L., Delinger, W., Porter, T. L., and Eastman, M. P. (2004). Gas sensing using embedded piezoresistive microcantilever sensors. *Sensors and Actuators B :*

- Chemical*, 99(2) :474–479.
- Kraft, A. (2007). Doped diamond : a compact review on a new, versatile electrode material. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2(5) :355–385.
- Kriele, A., Williams, O. A., Wolfer, M., Brink, D., Müller-Sebert, W., and Nebel, C. E. (2009). Tuneable optical lenses from diamond thin films. *Applied Physics Letters*, 95(3) :031905.
- Lang, H., Baller, M., Berger, R., Gerber, C., Gimzewski, J., Battiston, F., Fornaro, P., Ramseyer, J., Meyer, E., and Güntherodt, H. (1999). An artificial nose based on a micromechanical cantilever array. *Analytica Chimica Acta*, 393(1) :59–65.
- Lang, H. P., Hegner, M., and Gerber, C. (2005). Cantilever array sensors. *Materials today*, 8(4) :30–36.
- Lange, D., Hagleitner, C., Hierlemann, A., Brand, O., and Baltes, H. (2002). Complementary metal oxide semiconductor cantilever arrays on a single chip : mass-sensitive detection of volatile organic compounds. *Analytical Chemistry*, 74(13) :3084–3095.
- Lavrik, N. V., Sepaniak, M. J., and Datskos, P. G. (2004). Cantilever transducers as a platform for chemical and biological sensors. *Review of scientific instruments*, 75(7) :2229–2253.
- Lochon, F. (2007). *Développement de microcapteurs chimiques à base de micropoutres dédiés au contrôle de la qualité de l'air- détection temps réel de Composés Organiques Volatils (COV)*. PhD thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
- Lu, C.-S. and Lewis, O. (1972). Investigation of film-thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load. *Journal of Applied Physics*, 43(11) :4385–4390.
- Maali, A., Hurth, C., Boisgard, R., Jai, C., Cohen-Bouhacina, T., and Aimé, J.-P. (2005). Hydrodynamics of oscillating atomic force microscopy cantilevers in viscous fluids. *Journal of Applied Physics*, 97(7) :074907.
- Manai, R. (2014). *Réseaux de biocapteurs de type MEMS en diamant pour la reconnaissance d'odeurs*. PhD thesis, Paris 6.
- Manai, R., Scorsone, E., Rousseau, L., Ghassemi, F., Abreu, M. P., Lissorgues, G., Tremillon, N., Ginisty, H., Arnault, J., Tuccori, E., et al. (2014). Grafting odorant binding proteins on diamond bio-mems. *Biosensors and Bioelectronics*, 60 :311–317.
- Maute, M., Raible, S., Prins, F., Kern, D., Ulmer, H., Weimar, U., and Göpel, W. (1999). Detection of volatile organic compounds (voc) with polymer-coated cantilevers. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 58(1) :505–511.
- McDonagh, C., Burke, C. S., and MacCraith, B. D. (2008). Optical chemical sensors. *Chemical reviews*, 108(2) :400–422.
- Meixner, H. and Lampe, U. (1996). Metal oxide sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*,

- 33(1) :198–202.
- Men, H., Li, X., Wang, J., and Gao, J. (2007). Applies of neural networks to identify gases based on electronic nose. In *Control and Automation, 2007. ICCA 2007. IEEE International Conference on*, pages 2699–2704. IEEE.
- Moncrieff, R. (1961). An instrument for measuring and classifying odors. *Journal of applied physiology*, 16(4) :742–749.
- Nagle, H. T., Gutierrez-Osuna, R., and Schiffman, S. S. (1998). The how and why of electronic noses. *Spectrum, IEEE*, 35(9) :22–31.
- Nichols, B. M., Butler, J. E., Russell, J. N., and Hamers, R. J. (2005). Photochemical functionalization of hydrogen-terminated diamond surfaces : a structural and mechanistic study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(44) :20938–20947.
- Nugaeva, N., Gfeller, K. Y., Backmann, N., Duggelin, M., Lang, H. P., Guntherodt, H.-J., and Hegner, M. (2007). An antibody-sensitized microfabricated cantilever for the growth detection of aspergillus niger spores. *Microscopy and Microanalysis*, 13(1) :13–17.
- Nugaeva, N., Gfeller, K. Y., Backmann, N., Lang, H. P., Duggelin, M., and Hegner, M. (2005). Micromechanical cantilever array sensors for selective fungal immobilization and fast growth detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 21(6) :849–856.
- Okuyama, S., Mitobe, Y., Okuyama, K., and Matsushita, K. (2000). Hydrogen gas sensing using a pd-coated cantilever. *Japanese Journal of Applied Physics*, 39(6R) :3584.
- Patel, S., Mlsna, T., Fruhberger, B., Klaassen, E., Cemalovic, S., and Baselt, D. (2003). Chemicapacitive microsensors for volatile organic compound detection. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 96(3) :541–553.
- Pearce, T. C., Schiffman, S. S., Nagle, H. T., and Gardner, J. W. (2006). *Handbook of machine olfaction : electronic nose technology*. John Wiley & Sons.
- Persaud, K. and Dodd, G. (1982). Analysis of discrimination mechanisms in the mammalian olfactory system using a model nose.
- Pinnaduwege, L., Boiadjev, V., Hawk, J., and Thundat, T. (2003). Sensitive detection of plastic explosives with self-assembled monolayer-coated microcantilevers. *Applied Physics Letters*, 83(7) :1471–1473.
- Pinnaduwege, L. A., Ji, H.-F., and Thundat, T. (2005). Moore’s law in homeland defense : an integrated sensor platform based on silicon microcantilevers. *Sensors Journal, IEEE*, 5(4) :774–785.
- Raiteri, R. and Butt, H.-J. (1995). Measuring electrochemically induced surface stress with an atomic force microscope. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(43) :15728–15732.

- Sader, J. E. (1998). Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope. *Journal of applied physics*, 84(1) :64–76.
- Sahli, S. (1997). *Electronic characterization and fabrication of CVD diamond piezoresistive pressure sensors*.
- Sampath, U., Heinrich, S. M., Josse, F., Lochon, F., Dufour, I., and Rebiere, D. (2006). Study of viscoelastic effect on the frequency shift of microcantilever chemical sensors. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 53(11) :2166–2173.
- Sandberg, R., Mølhave, K., Boisen, A., and Svendsen, W. (2005). Effect of gold coating on the q-factor of a resonant cantilever. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15(12) :2249.
- Schaller, E., Bosset, J. O., and Escher, F. (1998). 'electronic noses' and their application to food. *LWT-Food Science and Technology*, 31(4) :305–316.
- Schmid, P., Hernandez-Guillen, F., and Kohn, E. (2003). Diamond switch using new thermal actuation principle. *Diamond and related materials*, 12(3) :418–421.
- Seiyama, T. (2013). *Chemical sensor technology*, volume 2. Elsevier.
- Sepulveda, N., Aslam, D., and Sullivan, J. P. (2006). Polycrystalline diamond mems resonator technology for sensor applications. *Diamond and related materials*, 15(2) :398–403.
- Shenderova, O., Zhirnov, V., and Brenner, D. (2002). Carbon nanostructures. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 27(3-4) :227–356.
- Sillero, E., Williams, O. A., Lebedev, V., Cimalla, V., Röhlig, C., Nebel, C., and Calle, F. (2009). Static and dynamic determination of the mechanical properties of nanocrystalline diamond micromachined structures. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(11) :115016.
- Stoney, G. G. (1909). The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 82(553) :172–175.
- Su, M., Li, S., and Dravid, V. P. (2003). Microcantilever resonance-based dna detection with nanoparticle probes. *Applied Physics Letters*, 82(20) :3562–3564.
- Swain, G. M. (1994). The susceptibility to surface corrosion in acidic fluoride media : a comparison of diamond, hopg, and glassy carbon electrodes. *Journal of the electrochemical society*, 141(12) :3382–3393.
- Szunerits, S. and Boukherroub, R. (2008). Different strategies for functionalization of diamond surfaces. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12(10) :1205–1218.
- Takahashi, H., Ono, T., Onoe, A., Cho, Y., and Esashi, M. (2006). A diamond-tip probe with

- silicon-based piezoresistive strain gauge for high-density data storage using scanning nonlinear dielectric microscopy. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16(8) :1620.
- Tard, B. (2013). *Etudes des interactions gaz-surfaces diamant par gravimétrie sur résonateur à onde acoustique*. PhD thesis, Paris 6.
- Thaler, E. R. and Hanson, C. W. (2005). Medical applications of electronic nose technology.
- Thaler, E. R. and Hanson, C. W. (2006). Use of an electronic nose to diagnose bacterial sinusitis. *American journal of rhinology*, 20(2) :170–172.
- Thundat, T., Chen, G., Warmack, R., Allison, D., and Wachter, E. (1995a). Vapor detection using resonating microcantilevers. *Analytical Chemistry*, 67(3) :519–521.
- Thundat, T., Oden, P., and Warmack, R. (1997). Microcantilever sensors. *Microscale Thermophysical Engineering*, 1(3) :185–199.
- Thundat, T., Wachter, E., Sharp, S., and Warmack, R. (1995b). Detection of mercury vapor using resonating microcantilevers. *Applied Physics Letters*, 66(13) :1695–1697.
- Thundat, T., Warmack, R. J., Chen, G., and Allison, D. (1994). Thermal and ambient-induced deflections of scanning force microscope cantilevers. *Applied Physics Letters*, 64(21) :2894–2896.
- Tománková, J., Borilova, G., Steinhauserova, I., and Las, L. (2012). Volatile organic compounds as biomarkers of the freshness of poultry meat packaged in a modified atmosphere. *Czech J. Food Sci*, 30 :395–403.
- Unno, K., Shibata, T., and Makino, E. (2001). Micromachining of diamond probes for atomic force microscopy applications. *Sensors and Actuators A : Physical*, 88(3) :247–255.
- Wang, J., Butler, J. E., Feygelson, T., and Nguyen, C.-C. (2004). 1.51-ghz nanocrystalline diamond micromechanical disk resonator with material-mismatched isolating support. In *Micro Electro Mechanical Systems, 2004. 17th IEEE International Conference on. (MEMS)*, pages 641–644. IEEE.
- Wang, J., Butler, J. E., Hsu, D., and Nguyen, C. T.-C. (2002). High-q micromechanical resonators in ch₄-reactant-optimized high acoustic velocity cvd polydiamond. In *Solid State Sensor, Actuator, and Microsystems Workshop Proceedings, Hilton Head Island, SC*, pages 61–62.
- Weeks, B., Camarero, J., Noy, A., Miller, A., De Yoreo, J., and Stanker, L. (2003). A microcantilever-based pathogen detector. *Scanning*, 25(6) :297–299.
- Williams, O. A. (2011). Nanocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials*, 20(5) :621–640.
- Wilson, A. D. and Baietto, M. (2011). Advances in electronic-nose technologies developed

- for biomedical applications. *Sensors*, 11(1) :1105–1176.
- Wingbrant, H., Lundström, I., and Spetz, A. L. (2003). The speed of response of misicfet devices. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 93(1) :286–294.
- Yang, W., Baker, S. E., Butler, J. E., Lee, C.-s., Russell, J. N., Shang, L., Sun, B., and Hamers, R. J. (2005). Electrically addressable biomolecular functionalization of conductive nanocrystalline diamond thin films. *Chemistry of materials*, 17(5) :938–940.
- Yeap, W. S., Murib, M. S., Cuypers, W., Liu, X., van Grinsven, B., Ameloot, M., Fahlman, M., Wagner, P., Maes, W., and Haenen, K. (2014). Boron-doped diamond functionalization by an electrografting/alkyne–azide click chemistry sequence. *ChemElectroChem*, 1(7) :1145–1154.
- Yoshikawa, G., Lang, H.-P., Akiyama, T., Aeschimann, L., Staufer, U., Vettiger, P., Aono, M., Sakurai, T., and Gerber, C. (2008). Sub-ppm detection of vapors using piezoresistive microcantilever array sensors. *Nanotechnology*, 20(1) :015501.
- Zhang, J., Zimmer, J. W., Howe, R. T., and Maboudian, R. (2008). Characterization of boron-doped micro-and nanocrystalline diamond films deposited by wafer-scale hot filament chemical vapor deposition for mems applications. *Diamond and Related Materials*, 17(1) :23–28.
- Zhao, W., Pinnaduwege, L. A., Leis, J. W., Gehl, A. C., Allman, S. L., Shepp, A., and Mahmud, K. K. (2008). Identification and quantification of components in ternary vapor mixtures using a microelectromechanical-system-based electronic nose. *Journal of Applied Physics*, 103(10) :104902.
- Zhu, X. and Aslam, D. M. (2006). Cvd diamond thin film technology for mems packaging. *Diamond and related materials*, 15(2) :254–258.

Développement de procédés de fabrication des micro-poutres

Sommaire

2.1 Introduction du chapitre 2	59
2.2 Description des micro-poutres	60
2.2.1 Méthode d'actionnement	60
2.2.2 Méthode de détection	63
2.2.3 Dimensionnement des micro-poutres	64
2.2.3.1 Sensibilité au gaz	65
2.2.3.2 Choix des géométries	74
2.3 Fabrication de micro-poutres	77
2.3.1 Procédé de fabrication de micro-poutres en silicium	78
2.3.2 Structuration de films de diamant	82
2.3.2.1 Description des réacteurs	83
2.3.2.2 Structuration par Nucléation sélective (BEN)	84
2.3.2.3 Ensemencement sélectif de nano-particules	85
2.3.3 Procédé de fabrication de micro-poutres en diamant polycristallin	86
2.3.3.1 Fabrication de poutres par ensemencement sélectif - Méthode 1	86
2.3.3.2 Fabrication de poutres par ensemencement sélectif - Méthode 2	95
2.4 Conclusion du chapitre 2	102
Bibliographie	104

2.1 Introduction du chapitre 2

Le développement de micro-poutres en silicium adopte un ensemble de techniques de micro-fabrication bien connues dans l'industrie. D'autre part la fabrication de MEMS en diamant, notamment de micro-poutres, reste une thématique de recherche très peu investiguée. Les travaux antérieurs sur le développement de procédés de micro-structuration de films de diamant polycristallin [Bongrain \[2011\]](#) ont fourni la base pour le développement des travaux ici

décrits. Dans ce chapitre, une nouvelle technique de micro-structuration de motifs en diamant polycristallin est présentée. Grâce à cette technique il a été possible de concevoir des poutres en diamant polycristallin dans lesquelles des jauges piezo-résistives en polysilicium ont été intégrées, à notre connaissance, pour la première fois dans la littérature. De ce fait, ces structures peuvent être intégrées à des systèmes électroniques permettant la détection du signal électrique de transduction de la déformation mécanique.

Dans ce chapitre nous décrirons en détail l'ensemble de techniques employées pour la fabrication de poutres en silicium et de poutres en diamant avec jauges intégrées. Nous avons choisi de fabriquer des poutres en silicium et en diamant pour comparer les deux matériaux vis-à-vis de la performance des micro-poutres en tant que capteurs. Comme évoqué dans le chapitre 1, plusieurs types de fonctionnalisation sont possibles pour les transducteurs de type micro-poutre. Dans le contexte du Projet Européen SNIFFER, deux possibilités se sont présentées : le greffage de bio-récepteurs (comme par exemple, les protéines olfactives odorantes, OBPs) et le dépôt de polymères. Pour le greffage de protéines olfactives, une technique spécifique sur poutre en diamant a été mise en place. Pour le dépôt de polymères les deux matériaux, diamant et silicium, peuvent être considérés. Cela ouvre une perspective d'étude comparative des deux matériaux pour la fabrication de capteurs résonants en termes de sensibilité et stabilité. Enfin, puisque le silicium est un des matériaux le plus utilisé pour la fabrication de micro-poutres cela nous permettra d'accéder à de nombreuses données disponibles dans la littérature et de mieux comprendre nos résultats.

2.2 Description des micro-poutres

2.2.1 Méthode d'actionnement

Dans le cas de l'utilisation des capteurs en mode dynamique, une force d'excitation est nécessaire. Il existe des nombreuses méthodes pour actionner une micro-poutre. Parmi les méthodes d'actionnement le plus courants on peut citer :

- Actionnement piézoélectrique [Yi et al., 2002, Rogers et al., 2003] : la micro-poutre est fabriquée entièrement ou en partie (une couche) avec un matériau piézoélectrique. Cette méthode a l'avantage de provoquer de grands déplacements et l'inconvénient d'être la plus complexe à fabriquer.
- Actionnement par céramique piézoélectrique [Oh et al., 1998, Seena et al., 2011] : les micro-poutres sont placées sur une céramique piézoélectrique et l'actuation consiste à faire vibrer le support de la poutre, induisant une déformation de la structure de par son inertie. Il s'agit de la méthode la plus simple à mettre en œuvre avec la possibilité de provoquer de grands déplacements. Cependant, c'est une actuation non-intégrée et pas miniaturisable.
- Actionnement électromagnétique [Vancura et al., 2005, Urbiztondo et al., 2009] : consiste à générer une force de Laplace sur l'extrémité de la poutre en y déposant une piste mé-

tallique parcourue par un courant électrique et en appliquant un champ magnétique orthogonal. Du fait de l'utilisation d'aimants ou bobines pour générer le champ magnétique, cette méthode ne favorise pas la miniaturisation des dispositifs. En outre, la présence de pistes métalliques pour l'actionnement modifie les propriétés de résonance de la structure.

- Actionnement électrostatique [Davis et al., 2000, Jiang et al., 2005] : dans cette méthode, une tension est appliquée entre deux électrodes placées l'une sur la poutre et l'autre en vis-à-vis, sur une partie fixe du dispositif. La déformation de la micro-poutre est contrôlée par l'amplitude et la fréquence de cette tension. L'avantage de cette méthode réside dans la simplicité de la fabrication et la possibilité de miniaturiser le dispositif. Cependant, il existe des limitations liées à l'effet de *pull-in* et à la forte tension qui doit être appliquée entre les deux électrodes.
- Actionnement électrothermique [Volklein et al., 1999, Grigorov et al., 2004] : consiste à induire des contraintes mécaniques dans le matériau par un échauffement localisé contrôlé par effet Joule. En pratique, le passage d'un courant électrique dans les pistes placées à l'extrémité de la micro-poutre provoque un échauffement et, à l'image de l'effet bilame, l'expansion thermique induit un déplacement de la structure. Cette méthode peut provoquer de grands déplacements mais avec une consommation énergétique relativement importante par rapport aux autres méthodes. En outre, son efficacité dépend de la température ambiante.

Dans le cas des micro-poutres résonantes en silicium et en diamant, nous cherchons la méthode d'actionnement qui correspond le mieux à notre application (détection multi-capteurs en milieu gazeux) pour les deux matériaux et compatible avec le type de fonctionnalisation.

Précédemment, Bongrain [2011] a évalué expérimentalement une méthode d'actionnement pour poutres en diamant compatible avec leur utilisation en milieu liquide : l'actionnement par forces de Laplace. Dans ces travaux Bongrain [2011] a observé que l'ajout de pistes d'actionnement dégradait la fréquence de résonance des poutres en diamant par rapport à des structures mono-couche. Cet effet peut être atténué en augmentant l'épaisseur des poutres en diamant ou en diminuant l'épaisseur des pistes d'actionnement. Ces deux possibilités présentaient des inconvénients : augmenter l'épaisseur des poutres rend leurs oscillations plus difficiles à détecter et diminuer l'épaisseur des pistes augmente la dissipation de chaleur par effet Joule et limite la sensibilité des poutres aux phénomènes surfaciques. En plus, en diminuant l'épaisseur des pistes, une dérive de la fréquence de résonance a été observée.

En conclusion, la méthode présentait un inconvénient majeur concernant l'échauffement des structures par dissipation de la puissance électrique par effet Joule dans les pistes qui engendrait des dérives des propriétés de résonance. La Figure 2.1 montre les résultats de Bongrain [2011] sur l'influence des pistes d'actionnement et de l'échauffement des structures sur la fréquence de résonance des micro-poutres en diamant.

Suite à cette étude antérieure et également à cause des difficultés de miniaturisation dues à la présence de bobines ou aimants, le choix de l'actionnement électromagnétique a été écarté.

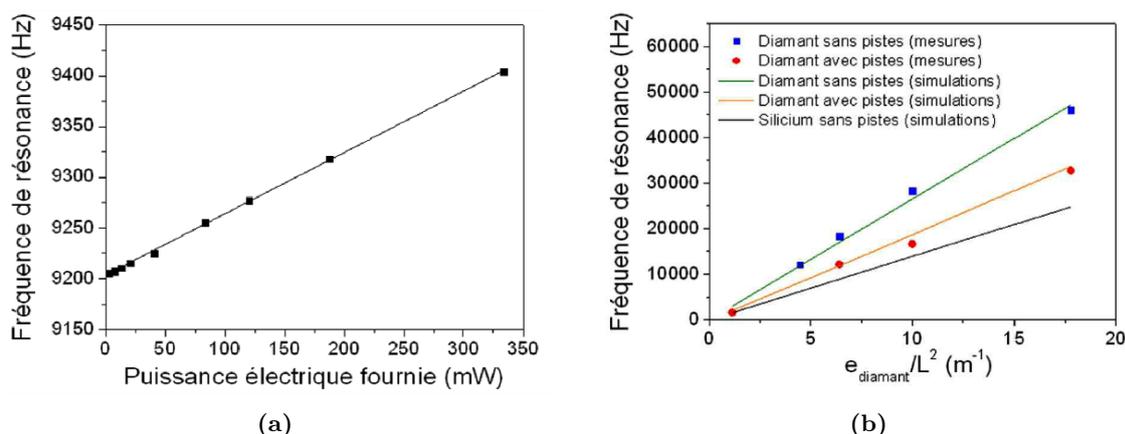


FIGURE 2.1 – (a) Fréquence de résonance de poutres en diamant avec et sans pistes d'actionnement. Comparaison des mesures avec des simulations par éléments finis effectuées sur des structures identiques [Bongrain, 2011] (b) Influence de la puissance électrique fournie dans la piste d'actionnement d'une poutre de longueur $700 \mu\text{m}$ sur sa fréquence de résonance [Bongrain, 2011]

L'effet de la dégradation de la fréquence de résonance des poutres par l'ajout d'une couche est également un inconvénient de l'actionnement piézoélectrique intégré, de l'actionnement électrostatique et thermoélectrique. Dans le cas de l'actionnement piézoélectrique, cela implique de un empilement de trois couches : électrode-matériau piézoélectrique-électrode sur la structure. De manière générale, un actionnement efficace nécessite que la structure soit la plus mince possible. De ce fait, l'épaisseur de l'empilement électrode-piézoélectrique-électrode n'est pas négligeable par rapport à l'épaisseur totale de la structure et impacte de manière importante ses propriétés mécaniques.

L'actionnement par cellule piézoélectrique externe a été envisagé pour l'actionnement des micro-poutres due à la facilité d'utilisation, à l'absence d'influence sur les propriétés mécaniques des structures, absence d'échauffement et également pour éviter des étapes de fabrication complexes. Cette méthode ne semble pas, à première vue, un choix favorable pour des applications portables, du fait d'être une méthode non-intégrée. Cependant, pour les applications multi-capteurs et détection en milieu gazeux, une chambre hermétique contenant les capteurs se fait nécessaire. Cela permet donc d'envisager l'utilisation d'un moyen d'actionnement externe, commun à toutes les micro-poutres. Par ailleurs, l'actionnement par cellule piézoélectrique présente une faible consommation électrique, favorisant ainsi les applications portables. Pour ces raisons, dans ce travail, un actionnement par cellule piézoélectrique externe a été privilégié. Par conséquent, les parties mécaniques du système de détection (cellule gaz, etc) ont été conçues pour répondre aux spécifications de ce type d'actuation.

2.2.2 Méthode de détection

Tout comme il existe différentes méthodes pour actionner une poutre, il existe également plusieurs moyens de détecter son mouvement. Parmi elles figurent la détection capacitive, optique, piézorésistive et les méthodes de détections et actuation combinées, à savoir, piézoélectrique et électromagnétique [Gad-el Hak, 2005]. Dans la perspective d'intégration et de miniaturisation, nous avons choisi d'utiliser la méthode de détection piézorésistive qui est d'ailleurs, la méthode choisie au laboratoire pour les travaux qui précèdent cette thèse.

La détection piézorésistive repose sur l'effet éponyme, observé pour la première fois comme une variation de la conductivité de certains métaux en présence d'une contrainte mécanique [Barlian et al., 2009]. Les premières jauges de contraintes en silicium dopé [Mason and Thurston, 1957] développées en 1957 présentaient un facteur de jauge d'au moins 50 fois supérieure à ceux des jauges métalliques. Depuis, les MEMS et les jauges piézorésistives en silicium dopé n'ont pas tardé à se combiner pour la détection de déplacements provoquant des déformations mécaniques. Pour quantifier cette déformation, les piézorésistances doivent être placées à l'endroit où les contraintes sont maximales et un courant électrique doit être établi de sorte à pouvoir mesurer la variation de la conductivité. Dans le cas des micro-poutres, les jauges sont normalement placées à l'encastrement en surface de la structure. Généralement, une seconde jauge géométriquement identique est placée sur le substrat fixe et sert comme jauge de référence, comme présenté dans le schéma de la Figure 2.2.

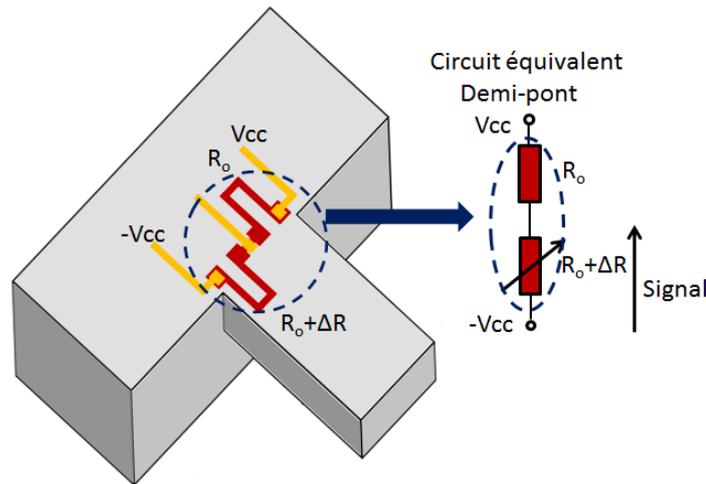


FIGURE 2.2 – Schéma du placement des jauges piézorésistives à l'encastrement d'une micro-poutre et son circuit équivalent (demi-pont résistif)

La variation de la résistance d'une jauge soumise à une contrainte appliquée le long de la longueur est due en partie à des changements de la géométrie de la structure et en partie à des changements des propriétés physiques du matériau. Ainsi, la variation de la résistance s'écrit :

$$\frac{\Delta R_o}{R_o} = \frac{\Delta \rho_{jauge}}{\rho_{jauge}} + (1 + 2\nu) \epsilon \quad (2.1)$$

où ρ_{jauge} est la résistivité du matériau, ϵ est la déformation, $\epsilon = \Delta L_{jauge}/L_{jauge}$ où L_{jauge} est la longueur de la résistance et ν est le coefficient de Poisson. Dans le cas des matériaux semi-conducteurs, une déformation provoque principalement un changement de la résistivité et dans l'équation 2.1 les termes représentant la variation géométrique deviennent négligeables devant le terme $\Delta\rho_{jauge}/\rho_{jauge}$. Indépendamment du matériau, l'effet piézorésistif est quantifié par le facteur de jauge G qui est le rapport entre la variation relative de la résistance électrique et la déformation relative, à savoir :

$$G = \frac{\Delta R_o/R_o}{\Delta L_{jauge}/L_{jauge}} \quad (2.2)$$

Pour la fabrication de micro-poutres avec jauges piézorésistives, nous avons choisi de travailler avec du silicium polycristallin. Ce choix est motivé surtout par la disponibilité de la technologie de dépôt de polysilicium dans nos salles blanches. Même si les facteurs de jauge rapportés dans la littérature du polysilicium (± 30) [Seto, 1976, French and Evans, 1986, Beeby, 2004] sont inférieurs par rapport au silicium monocristallin (-125 à 200) [Middelhoek and Audet, 1989, Beeby, 2004] le polysilicium a pour avantage de pouvoir être déposé et encapsulé dans des couches isolantes et est, pour cette raison, le meilleur choix pour l'adoption d'un procédé identique pour la fabrication de micro-poutres en diamant et en silicium.

2.2.3 Dimensionnement des micro-poutres

Le dimensionnement d'un transducteur pour la conception d'un capteur chimique doit tenir compte de l'influence de la couche sensible sur les propriétés mécaniques de la structure. En outre, quand il s'agit d'intégrer ces capteurs dans un système autonome conçu pour gérer l'actionnement, la détection et le traitement des données, d'autres facteurs doivent être également pris en compte, comme la taille des supports, les limites des tensions d'alimentation, la fréquence maximale de travail, etc.

Dans le cadre du projet SNIFFER, les capteurs ont tout d'abord été dimensionnés pour accueillir une fonctionnalisation avec des bio-récepteurs greffés à la surface des poutres. Celle-ci sera décrite en détail dans le chapitre 4. Ce greffage a pour objectif de rendre les capteurs sensibles à certains explosifs et certains composés organiques volatils. En parallèle, dans une démarche interne au laboratoire, nous avons choisi de déposer sur les mêmes micro-poutres des couches de polymère afin de les rendre sensibles à certains COVs pour d'autres applications.

Les couches sensibles considérées n'impactent pas de la même manière les propriétés mécaniques des micro-poutres. Dans le cas d'une poutre greffée avec des bio-récepteurs, la couche sensible peut être considérée comme une faible masse ajoutée homogène, impactant principalement sur la fréquence de résonance, tandis que pour une fonctionnalisation avec des polymères, leurs propriétés viscoélastiques ont un impact important sur les autres propriétés de résonance. En effet, l'ajout d'un polymère engendre des pertes et donc, une dégradation du facteur de qualité et de la limite de détection. Pour tenir compte de ces effets, un modèle utilisé pour déterminer la géométrie des micro-poutres est présenté dans cette section.

2.2.3.1 Sensibilité au gaz

En présence d'un gaz, des phénomènes de sorption dans la couche sensible entraînent principalement un changement de la masse de la micro-poutre. En effet, cette approximation convient dans le cas d'une fonctionnalisation avec des bio-récepteurs immobilisés à la surface du capteur. En revanche, certaines études ont démontré que, dans le cas des polymères, la sorption d'un gaz peut également provoquer des changements des propriétés viscoélastiques de la couche sensible et donc, changer son élasticité équivalente et également provoquer des pertes [Lochon et al., 2005, Sampath et al., 2006, Dufour et al., 2007].

La sensibilité d'un capteur est définie comme le rapport entre la variation d'une grandeur mesurée pour une variation de la mesurande. Dans le cas où la mesurande est une concentration de gaz, C_g , la sensibilité d'une micro-poutre en régime dynamique, pour une concentration de gaz, est :

$$S = \left| \frac{\partial f}{\partial C_g} \right| \quad (2.3)$$

Dans cette sous-section les modèles utilisées pour l'analyse de la sensibilité des micro-poutres au gaz dans les deux cas de notre étude sont présentés.

Cas d'une micro-poutre recouverte de bio-récepteurs

Bien que certaines études sur des poutres recouvertes d'espèces immobilisées [Cherian and Thundat, 2002, Hwang et al., 2006, Kwon et al., 2007] aient rapporté des changements de fréquence de résonance (en liquide) ne pouvant être expliqués par la seule augmentation de la masse de la poutre, ce phénomène reste encore mal explicité dans la littérature. Dans ce contexte, pour raisons de simplicité et du fait de l'utilisation des poutres dans l'air, le modèle utilisé tient compte uniquement de l'effet gravimétrique. En outre, dans l'objectif de dimensionner les poutres, cette considération peut être vue comme la condition minimale à atteindre, en termes de sensibilité. Les effets liés aux interactions de surface, s'ajoutant à la réponse gravimétrique représentent, dans notre cas, un gain de sensibilité et pas une contrainte.

Ainsi, en négligeant les pertes, la fréquence de résonance au premier mode de vibration hors plan, s'écrit :

$$f_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{3EI}{0.24m_{poutre}L^3}} \quad (2.4)$$

où m_{poutre} est la masse de la micro-poutre. Pour un greffage de bio-récepteurs à la surface, la fréquence de résonance pour l'ajout de masse est :

$$f_o^{bio} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{3EI}{(0.24(m_{poutre} + m_{bio}))L^3}} = f_o \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{m_{bio}}{m_{poutre}}}} \quad (2.5)$$

A partir de l'équation 2.5 on peut noter que, pour un ajout de masse donnée, la variation de la fréquence de résonance est proportionnelle à la fréquence de résonance sans couche sensible et est d'autant plus élevée que le rapport masse de la couche-masse de la poutre est petit.

Le dimensionnement des poutres pour une fonctionnalisation des micro-poutres par bio-récepteurs (projet SNIFFER) implique de considérer un modèle de détection reposant sur les interactions ligand-récepteur. En effet, la cinétique de liaison des bio-récepteurs est gouvernée par la reconnaissance moléculaire entre un récepteur et un ligand. On suppose, tout d'abord, la réaction d'association entre un ligand L et un récepteur R, donnant un complexe C, avec k_+ la constante cinétique d'association, k_- la constante cinétique de dissociation, décrivant l'équilibre [Jovanovic, 1969] :

$$K_+LR = k_-C \quad (2.6)$$

où L, R et C sont les concentrations exprimées en $mol.L^{-1}$. A l'équilibre les concentrations deviennent :

$$\frac{L_{eq}R_{eq}}{C_{eq}} = \frac{k_-}{k_+} = K_d \quad (2.7)$$

où K_d est la constante thermodynamique de dissociation. Dans notre cas, la substance à détecter est abondante, avec une très grande quantité de molécules par rapport à la quantité relative de bio-récepteurs immobilisés. On peut donc considérer que la concentration de ligands avant et après l'équilibre reste inchangée :

$$L_{eq} = L \quad (2.8)$$

Aussi, à l'équilibre la concentration de récepteurs vaut la différence entre la concentration initiale et la concentration du complexe originé de l'interaction :

$$R_{eq} = R - C_{eq} \quad (2.9)$$

Les expressions 2.8 et 2.9 permettent de réécrire l'équation 2.7. Ainsi, la concentration de récepteurs liés à l'équilibre peut être finalement définie par :

$$C_{eq} = \frac{RL}{K_d + L} \quad (2.10)$$

Il est possible, dans certains cas d'étude, de réarranger les équations à l'équilibre en supposant qu'elles respectent la théorie fondamentale de l'isotherme de Langmuir [Langmuir, 1918].

$$\nu = \frac{L}{K_d + L} \quad (2.11)$$

avec ν la saturation fractionnelle des liaisons pouvant être défini comme la masse absorbée sur la masse totale absorbable ou le volume absorbé sur le volume total absorbable. En pratique, il s'agit de la fraction de molécules réceptrices saturées avec un ligand à l'intérieur de sa structure de liaison. Bien que toutes les hypothèses du modèle de Langmuir ne soient

pas toujours vérifiées dans notre cas (interactions latérales entre les récepteurs et molécules adsorbées ne peuvent pas être totalement exclues, hypothèse d'adsorption en mono-couche, etc.), il reste le modèle le plus couramment utilisé pour ce type de détection et il a donc été choisi pour la modélisation des interactions.

La caractérisation de la cinétique de la réponse des bio-récepteur utilisées pour certaines molécules à détecter a été menée par l'équipe partenaire à l'Université de Manchester et a fait l'objet d'étude d'une thèse [Manai, 2014]. La cinétique de réponse des capteurs a été exprimée à partir de l'évaluation de la constante de temps et de la constante d'association $K_a = 1/K_d$. Ainsi, les constantes ont été calculées pour les réponses de plusieurs capteurs à ondes acoustiques de surface (SAW) fonctionnalisés avec différents récepteurs à différentes concentrations d'IBMP, 2,4-DNT et 4-NT. Dans son travail, Manai [2014] a également évalué la densité de greffage à partir de la variation de la fréquence de résonance des capteurs SAW comportant une couche de nanodiamants en surface. Cette étude préliminaire est essentielle pour la compréhension des aspects de la sensibilité des micro-poutres greffées. La Figure 2.3 présente quelques résultats obtenus pour ce travail.

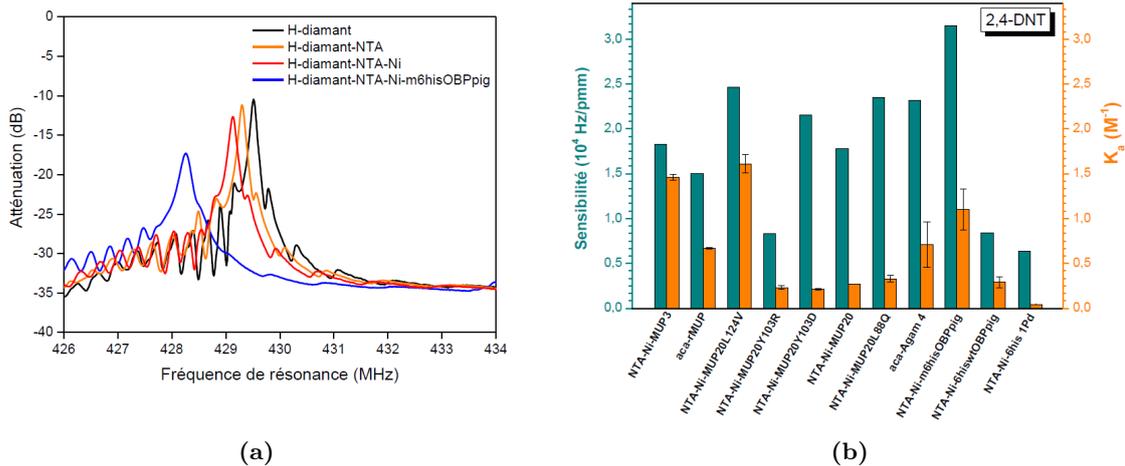


FIGURE 2.3 – (a)Évolution de la fréquence de résonance d'un capteur à ondes acoustiques de surface après chaque étape de fonctionnalisation : après greffage NTA(orange), du Ni (rouge) et après immobilisation du m6hisOBPpig(bleu) (b)Comparaison des sensibilités obtenues avec les capteurs SAW fonctionnalisés avec différents récepteurs et les constantes d'affinités respectives pour le 2,4-DNT [Manai, 2014]

A partir des résultats obtenus par l'équipe du Laboratoire Capteur Diamant (LCD-CEA), il est possible de sélectionner les conditions de travail des micro-poutres. Le bio-récepteur "m6hisOBPpig" a été le choix du laboratoire partenaire pour la fonctionnalisation des micro-poutres et sera dorénavant, appelée simplement "OBP". Dans le but de dimensionner les micro-poutres, des essais préliminaires sur les SAW ont évalué la densité de greffage de la couche d'accroche des OBPs (complexe NTA-Ni) dans l'ordre de 10^7 molécules/ μm . La constante de dissociation, K_d a été évaluée par l'équipe de l'Université de Manchester pour plusieurs composés dans l'intérêt du projet SNIFFER. Le Tableau 2.1 résume ces résultats.

TABLEAU 2.1 – Valeurs de K_d , masse molaire pour différents composés (explosifs) pour l’OBP et masses ajoutées calculés à $10\mu M$ et $100\mu M$

Composés	Constantes de dissociation $K_d(\mu M)$	Masse Molaire (g/mol)	Masse ajoutée [$fg/\mu m^2$]	
			L : $10\mu M$	L : $100\mu M$
1-aminoanthracene	0,66	193.24	3.0102	3.1878
2-amino-4,6-dinitrotoluène	4,76	197.15	2.2180	3.1250
4-amino-2,6-dinitrotoluène	5,31	197.14	2.1383	3.1087
1,3-dinitrobenzène	4,12	168.10	1.9770	2.6810
2,4-dinitrotoluène	1,06	182.13	2.7345	2.9927
2,6-dinitrotoluène	4,20	182.13	2.1299	2.9025
nitrobenzène	4,49	123.06	1.4103	1.9557
3-nitrotoluène	3,59	137.13	1.6756	2.1983
4-nitrotoluène	2,81	137.13	1.7777	2.2150
1,3,5-trinitrobenzène	3,97	213.10	2.5331	3.4036

A partir de l’évaluation expérimentale de la densité de greffage et des constantes de dissociation il est possible d’estimer la masse ajoutée à l’équilibre pour une concentration donnée d’un composé. Le tableau 2.1 présente l’estimation des masses ajoutées pour deux concentrations. Comme on peut l’observer sur le tableau, la masse ajoutée pour une concentration de $100\mu M$ est faiblement supérieure à la masse ajoutée dans la condition d’une détection à $10\mu M$. Afin de connaître la valeur de la masse ajoutée en régime permanent (équilibre), nous avons évalué le modèle sur une plage de concentrations entre 0 et $100\mu M$. En effet, comme montre la Figure 2.4, à $100\mu M$ les récepteurs sont proches de la saturation (taux de remplissage = 1) pour tous les ligands. Pour dimensionner les micro-poutres, la concentration sera fixée à $10\mu M$. Pour la majorité des composés d’intérêt, cette valeur équivaut à une concentration de l’ordre du ppm.

En utilisant l’équation 2.5 qui décrit la fréquence de résonance de la micro-poutre avec une masse ajoutée, la variation de fréquence s’écrit :

$$\Delta f = f_{o+obp} \left(\sqrt{\frac{1}{1 + \frac{m_{add}}{m_{poutre+obp}}}} - 1 \right) \quad (2.12)$$

où f_{o+obp} est la fréquence de résonance de la structure greffée avec OBPs, m_{add} est la masse ajoutée par l’adsorption des ligands par les récepteurs et $m_{poutre+obp}$ la masse totale de la micro-poutre fonctionnalisée. En considérant que la masse des OBPs est très inférieure à la masse de la poutre ($m_{poutre+obp} \approx m_{poutre}$), en négligeant le déplacement en fréquence dû à l’ajout des OBPs et en tentant compte de l’équation 1.2, on peut écrire :

$$\Delta f = \frac{\lambda_n^2}{2\pi} \frac{e}{L^2} \sqrt{\frac{E}{12\rho}} \left(\sqrt{\frac{1}{1 + \frac{m_{add}}{m_{poutre}}}} - 1 \right) \quad (2.13)$$

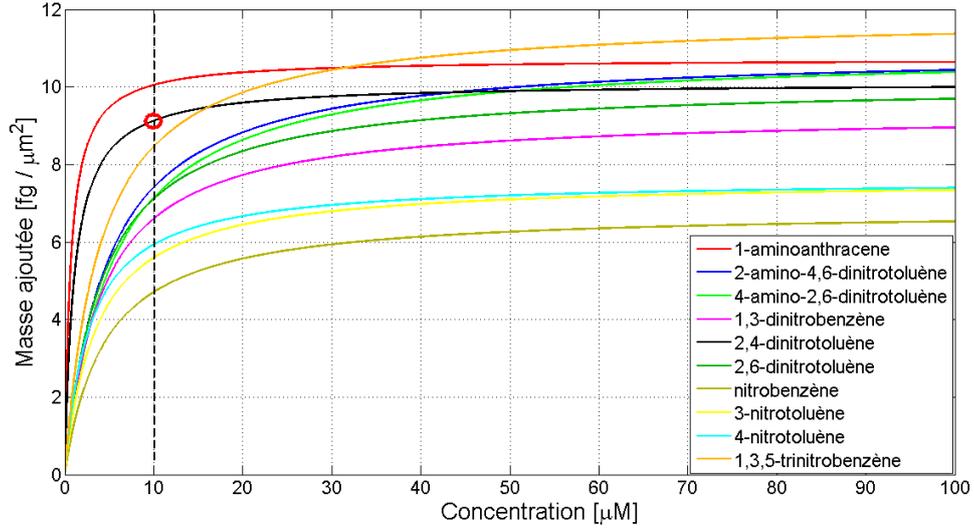


FIGURE 2.4 – Estimation de la masse ajoutée par μm^2 pour la détection de divers composés avec capteur OBP à densité de greffage de l'ordre de 10^7 en fonction de la concentration.

On considère que la masse ajoutée par l'interaction entre ligand et récepteur, exprimée en $g/\mu m^2$, s'applique de façon homogène à la surface de la poutre. De ce fait, la masse totale ajoutée, m_{add} est une fonction de la largeur (l) et de la longueur (L) de la poutre réduisant la fraction à m'_{add}/ep . Le développement limité en 0 de la racine de l'équation 2.13 permet de linéariser l'expression de la variation de la fréquence de résonance.

$$\Delta f = \frac{\lambda_n^2}{4\pi\sqrt{3}} \frac{e}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \left(1 - \frac{m'_{add}}{2e\rho} - 1 \right) \quad (2.14)$$

si A est une constante et vaut $A = \frac{\lambda_n^2}{4\pi\sqrt{3}}$, on obtient :

$$\Delta f = A \frac{1}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \left(-\frac{m'_{add}}{2\rho} \right) \quad (2.15)$$

La variation de la fréquence de résonance ne dépend donc pas de manière significative de l'épaisseur de la poutre pour des épaisseurs supérieures à $1\mu m$ et ne dépend pas de la largeur. Elle est, cependant, déterminée par la longueur de la poutre et les paramètres du matériau pour une masse ajoutée constante. La Figure 2.5 présente l'évolution de la variation de fréquence de résonance en fonction de la longueur de la micro-poutre évaluée pour le diamant et le silicium pour la détection du 2,4-dinitrotoluène à $10\mu M$.

Sur cette figure, nous pouvons noter que la variation de la fréquence de résonance estimée est toujours plus élevée pour des micro-poutres en diamant, pour une même géométrie et même masse ajoutée. En effet, cette valeur dépend d'un facteur $\sqrt{(E/\rho^3)}$ où E est le module d'élasticité et ρ est la masse volumique du matériau. Comme la variation de fréquence dépend de la fréquence de résonance, il est possible de fabriquer des micro-poutres en silicium présentant une même performance en termes de déplacement de fréquence que les poutres en diamant. Pour cela, pour une même épaisseur, la poutre en silicium doit avoir une longueur

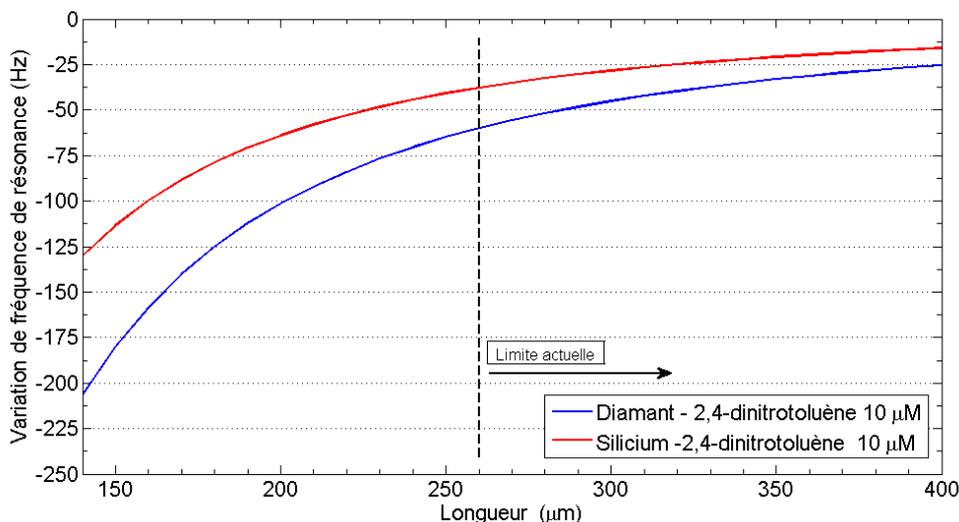


FIGURE 2.5 – Estimation de l'évolution de la fréquence de résonance en fonction de la longueur pour une micro-poutre avec $e = 3 \mu m$ et $l = 140 \mu m$ en diamant et en silicium pour le détection d'une concentration à $10 \mu M$ de 2,4-DNT (dans le vide)

de 81.40% par rapport à la poutre en diamant. Cela équivaut à une fréquence d'environ 1.5 fois plus élevée. Nous indiquons sur la [Figure 2.5](#) la réponse estimée pour la poutre la plus courte jamais réalisé au sein de notre laboratoire ($260 \mu m$). En effet, une diminution de la longueur entraîne une augmentation de la rigidité. Le risque de cette démarche est de ne pas parvenir à actionner les structures.

Comme nous avons pu observer, la sensibilité massique des micro-poutres en diamant et en silicium pour les dimensions micrométriques en termes d'épaisseur et pour les dimensions dans la centaine de micromètre pour la longueur semblent être suffisantes pour la réalisation d'un transducteur bio-chimique. A part les avantages en termes de sensibilité gravimétrique, le diamant est le choix idéal pour le greffage des bio-récepteurs car il ne nécessite aucune couche d'accroche, permettant ainsi de conserver les performances en termes de facteur de qualité et réponse en fréquence après le greffage.

La sensibilité des poutres aux gaz va dépendre, notamment, de l'affinité entre les bio-récepteurs et les ligands. Les aspects liés au greffage sont cruciaux pour la conception des capteurs. A l'heure du dimensionnement des poutres, dans le déroulement dans le temps du projet SNIFFER, les hypothèses sur la densité de greffage et les estimations d'ajout de masse ne sont pas démontrées pour les OBPs; ce qui nous conduit à émettre des réserves quant à la sensibilité des transducteurs au gaz et nous amène à travailler, en parallèle, sur un autre type de transduction chimique, à l'aide de polymères.

Cas d'une micro-poutre recouverte d'un polymère

Les polymères sont largement utilisés en tant que couche sensible pour la détection chi-

mique. Comme nous avons vu dans la section 1.3.4.2, l'ajout d'un matériau viscoélastique sur une micro-poutre ne peut pas être modélisé simplement en tant qu'un ajout de masse sur la structure. En effet, pour des couches épaisses de polymère déposée sur toute la surface de la poutre, il est nécessaire de considérer le changement de la raideur de la poutre ainsi que les pertes qui apparaissent lorsque la poutre est mise en mouvement dues à la nature viscoélastique du polymère (amortissement visqueux est proportionnel à la vitesse). Nous utiliserons le modèle présenté dans la section 1.3.4.2 pour étudier l'impact du dépôt d'un polymère et l'effet de la sorption d'un gaz sur les propriétés de résonance d'une micro-poutre.

En combinant les équations 1.18 et 1.17 la fréquence de résonance d'une poutre recouverte d'une couche de polymère d'épaisseur e_c s'exprime par :

$$f_{n,p,c} = \frac{\lambda_n^2}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{E_p I_p + E'_c I_c}{\rho_1 b e_p + \rho_2 b e_c}} \quad (2.16)$$

Avec la lettre "p" pour les paramètres de la poutre et "c" pour la couche sensible. Les moments d'inertie, I_p et I_c sont donnés par les équations 1.19 et 1.20 respectivement.

La détermination de la variation de fréquence due à la sorption d'un gaz par la couche sensible implique de déterminer la variation de la masse de la structure, la variation du module d'Young de la couche sensible et la variation de l'axe neutre. En utilisant le coefficient de partage polymère-gaz, il est possible d'estimer le changement de masse. Les changements induits sur le module de Young sont typiquement plus difficiles à caractériser. A partir de l'équation 2.16, l'équation pour le déplacement de la fréquence de résonance peut être dérivée [Sampath et al., 2006] :

$$\frac{\Delta f_{n,p,c}}{f_{n,p,c}} = -\frac{\mu_{add}}{2\mu_{p,c}} + \frac{\Delta E'_c I_c}{2(E_p I_p + E'_c I_c)} + \frac{E_p \Delta I_p + E'_c \Delta I_c}{2(E_p I_p + E'_c I_c)} \quad (2.17)$$

Avec $\mu_{add} = KC_g e_c b$ la masse linéique ajoutée à la micro-poutre par sorption d'un gaz présent à concentration C_g et K le coefficient de partage polymère/gaz. Comme nous pouvons noter dans l'équation 2.17, seul le premier terme représente le déplacement de fréquence dû à l'ajout de masse. Malheureusement, nous ne disposons pas de données caractérisant les variations du module d'Young des polymères en fonction de la concentration d'un gaz. Pour le dimensionnement des poutres, nous devons nous contenter de considérer seulement l'effet de l'ajout de masse combiné avec le changement du module de Young équivalent provoqué par la présence de la couche sensible.

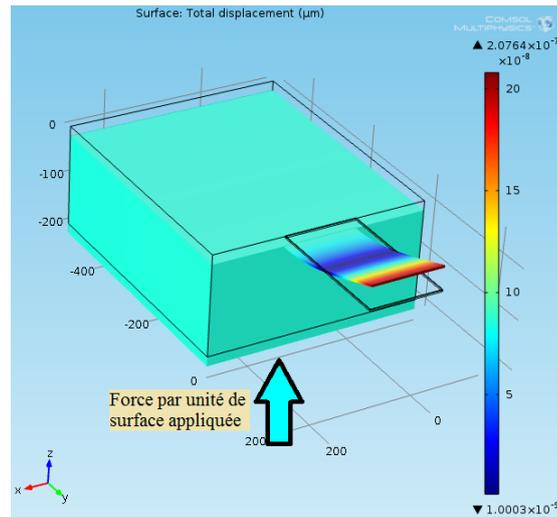
Pour ce faire, nous allons utiliser les géométries étudiées pour la fonctionnalisation avec bio-récepteur pour vérifier le cas d'une fonctionnalisation avec polymères. L'objectif est d'utiliser le même jeu de masques pour fabriquer des poutres en silicium et en diamant pour les deux types de fonctionnalisation. Pour les simulations, nous proposons de nous placer sur le cas d'une détection du toluène par le polymère Poly-sobutylene (PIB). Ce choix est motivé principalement par des études sur le PIB présentes dans la littérature [Sampath et al., 2006, Lochon, 2007, Ayela et al., 2011] pouvant fournir suffisamment de données pour notre simulation. En outre, comme nous allons voir dans le chapitre 4 et 5, le PIB sera un des polymères qui nous allons utiliser et le toluène est également une des vapeurs à détecter.

En ce qui concerne les outils informatiques de simulation utilisés dans cette section, nous avons fait le choix d'utiliser COMSOL Multiphysics pour l'étude de la réponse fréquentielle des poutres. La simulation par éléments finis permet d'intégrer l'actuation des structures et également de considérer la réponse fréquentielle et le facteur de qualité (la limite supérieure) pour les pertes dans le matériau. Les pertes liées aux propriétés viscoélastique ont été injectées sur le modèle *via* la partie imaginaire du module d'Young de la couche de PIB.

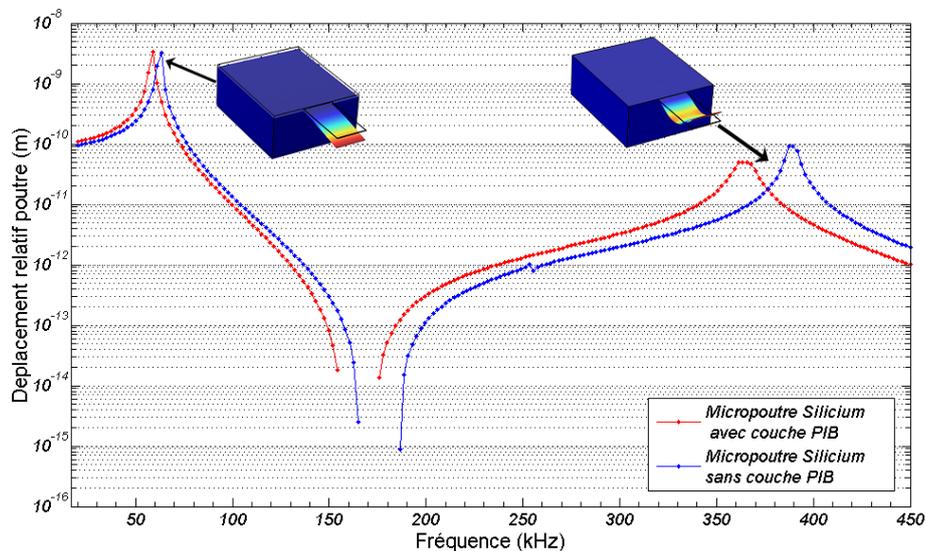
Les propriétés mécaniques des matériaux et les paramètres de simulation sont :

- Longueur de la poutre = paramètre à varier
- Largeur de la poutre = $140 \mu\text{m}$
- Épaisseur de la poutre = $3 \mu\text{m}$
- Module de Young du diamant : $1000 \cdot 10^9 \text{ Pa}$
- Masse volumique du diamant : 3517 Kg/m^3
- Module de Young du silicium : $129 \cdot 10^9 \text{ Pa}$
- Masse volumique du silicium : 2330 Kg/m^3
- Module de Young complexe du PIB : $(429 + i650) \cdot 10^6 \text{ Pa}$
- Masse volumique du PIB : 920 Kg/m^3
- Coefficient de poisson du PIB : 0.49
- Coefficient de partage toluène-PIB (K) : 570

Le modèle établi sur COMSOL, représenté dans la [Figure 2.6](#) (a) a été élaboré en 3 dimensions et consiste en une micro-poutre attachée à un corps dont la masse est beaucoup plus importante. Une force par unité de surface d'amplitude de l'ordre de $\mu\text{N/m}^2$ sinusoïdale est appliquée à la base du dispositif afin de simuler l'actionnement par cellule piézoélectrique. Le milieu est le vide. La figure (b) est un exemple d'une réponse fréquentielle sans et avec couche sensible ($e_c = 1 \mu\text{m}$).



(a)



(b)

FIGURE 2.6 – (a) Déplacement d’une micro-poutre en silicium $L_p = 260\mu\text{m}$, $e_p = 3\mu\text{m}$ à sa fréquence de résonance (premier mode de flexion). La poutre est actionnée par une force appliquée à la base de la puce. La lecture du déplacement est relative (déplacement par rapport à l’encastrement) (b) Réponse fréquentielle de la poutre en (a) sans et avec couche sensible (PIB, $e_c = 1\mu\text{m}$) et pour les deux premiers modes.

La Figure 2.6 (b) montre qu’un ajout d’une couche sensible (épaisseur = $1\mu\text{m}$, choix arbitraire) provoque un déplacement de la fréquence de résonance et une détérioration du facteur de qualité. Une augmentation de l’amplitude du déplacement est observée à l’ajout de la couche de polymère pour cette simulation. Cet effet est dû à l’augmentation de l’énergie cinétique de la poutre. Étant donné que l’ensemble des pertes n’est pas modélisé, la valeur du déplacement n’est pas amortie pour ce cas.

Cette simulation a été reproduite pour trois valeurs de longueurs pour chaque matériau. Le tableau 2.2 présente la liste des structures simulées ainsi que les valeurs de la fréquence de résonance du premier mode pour les poutres sans et avec couche sensible ($e_c = 1 \mu m$).

TABEAU 2.2 – Fréquences de résonance estimées à partir des simulations FEM pour des poutres en Silicium et en Diamant avec $l_p = l_c = 140 \mu m$ et $e_p = 3 \mu m$ et $e_c = 1 \mu m$

Poutre	$F_{1,p}$ (kHz)	$F_{1,p,c}$ (kHz)	ΔF_1 (kHz)
	Sans couche sensible	Avec couche sensible	
Silicium L=260 μm	62.734	59.102	4.114
Silicium L=360 μm	32.759	30.698	2.061
Silicium L=460 μm	19.895	18.746	1.149
Diamant L=260 μm	121.533	116.588	4.945
Diamant L=360 μm	63.361	60.785	2.576
Diamant L=460 μm	38.793	37.217	1.576

Pour prendre en compte l'effet de la sorption du gaz à détecter pour des fins de dimensionnement (estimations), nous avons décidé de considérer l'effet de la masse de l'analyte sorbée par la couche sensible sur la masse volumique de cette dernière. Il ne faut pas oublier, toutefois, qu'en réalité la sorption d'un gaz engendre des modifications sur le module de Young de la couche sensible et sur la position de l'axe neutre (en considérant le modèle de l'équation 1.21).

Ainsi, la sorption de l'analyte sur la couche sensible modifiera sa masse volumique selon l'expression :

$$\rho_{PIB}(C) = \rho_{PIB} + KC_g \quad (2.18)$$

Cette expression a été intégrée au modèle numérique implémenté et la variation de la fréquence de résonance a été évaluée pour une série de valeur d'épaisseur de PIB et pour différentes concentration de Toluène. En ce qui concerne les paramètres de la poutre, nous avons considéré $l=140 \mu m$, $L=260 \mu m$ et $e=3 \mu m$ pour le silicium et pour le diamant.

Comme on peut observer à partir des résultats de simulation (Figure 2.7), les poutres en silicium et en diamant dimensionnées pour la détection de vapeurs d'explosifs avec des bio-récepteurs peuvent également détecter des vapeurs de toluène dans la centaine de ppm à l'aide d'une fonctionnalisation par polymère. Cette conclusion est valable à condition que le niveau de bruit ne soit pas du même ordre de grandeur que le signal à la concentration souhaitée.

2.2.3.2 Choix des géométries

Dans la section précédente nous avons présenté quelques considérations en termes de sensibilité au gaz pour la détermination de la géométrie des micro-poutres. Quelques exemples de

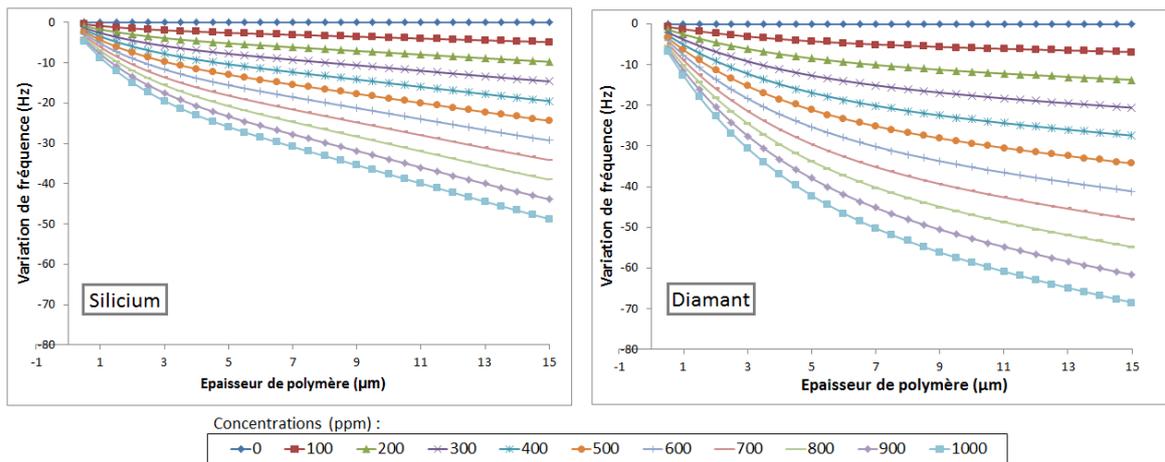


FIGURE 2.7 – Variation de la fréquence de résonance en fonction de l'épaisseur du polymère pour une micro-poutre en silicium (gauche) et en diamant (droite) pour différentes concentrations de Toluène

détection ont été simulés pour des micro-poutres mesurant quelques centaines de micromètres avec des épaisseurs de l'ordre de quelques micromètres. Nous pouvons conclure que, dans le cas de la détection de faibles ajout de masse (bio-récepteurs) pour obtenir un déplacement de fréquence élevée il est nécessaire d'augmenter la fréquence de résonance en jouant sur la longueur de la poutre.

Cependant, la fréquence de résonance n'est pas l'unique paramètre à considérer. Le matériau de la poutre est également un choix important dans le dimensionnement des capteurs. Si deux poutres en silicium et en diamant présentent la même fréquence de résonance et la même longueur (la poutre en silicium est plus épaisse que la poutre en diamant), la poutre en diamant présentera tout de même un déplacement de la fréquence de résonance plus élevée.

Les dimensions de la micro-poutre sont limités en termes d'actuation et de fabrication. Ces limitations se résument à :

- Fabrication : Les limites pour les épaisseurs des poutres en diamant sont comprises entre $1 \mu m$ et $3 \mu m$.
- Actuation : La fréquence de résonance maximale est de $250 kHz$, limite donnée par la réponse fréquentielle de la méthode d'actuation choisie.
- Détection : Le placement des jauges piézorésistives et les contraintes d'alignement limitent la largeur à $140 \mu m$

Par conséquent, le choix a été de réaliser cinq types de géométries en vue de pouvoir étudier l'effet de la longueur sur la sensibilité des poutres. La première géométrie est celle considérée lors des simulations, la poutre la plus courte, mesurant $260 \mu m$ de long et $140 \mu m$ de large. Les autres géométries sont : $L=360 \mu m$, $460 \mu m$, $560 \mu m$ et $660 \mu m$ (largeur identique).

En ce qui concerne les épaisseurs, nous avons fait le choix de fabriquer des poutres en

silicium présentant la même fréquence de résonance que les poutres en diamant pour une même longueur (dû à l'utilisation d'un même jeu de masques pour le diamant et pour le silicium). Ainsi, le rapport entre l'épaisseur des poutres en diamant et des poutres en silicium est :

$$e_{Si} = e_{C^*} \sqrt{\frac{E_{C^*} \rho_{Si}}{E_{Si} \rho_{C^*}}} \quad (2.19)$$

avec C^* la notation qui indique les paramètres du diamant et Si la notation pour le silicium. Ainsi, si on considère une épaisseur maximale de $3\mu m$ pour le diamant, l'épaisseur maximale des poutres en silicium est de $7.2\mu m$.

Les dispositifs en silicium ont été fabriqués entièrement en salle blanche à ESIEE-Paris en utilisant des substrats de type SOI (en anglais, Silicon On Insulator) quatre pouces et un jeu de quatre masques (voir annexe A). Pour le développement de poutres en diamant, nous collaborons avec le laboratoire de capteurs en diamant (LCD) du CEA pour la fabrication et le dépôt de nanoparticules de diamant ainsi que pour la synthèse (croissance) de couches minces de diamant polycristallin.

En ce qui concerne les dimensions de la puce, nous avons pris en considération les spécifications imposées par le dimensionnement de la cellule gaz (voir section 4.3.2). La figure 2.8 est un exemple du dessin d'une puce. Le corps du dispositif fait 2.2 mm de largeur par 5.2 mm de longueur et une épaisseur d'environ $550\mu m$ (épaisseur d'un substrat en silicium classique). Les dimensions de l'ouverture où se situe la poutre sont $700\mu m$ de largeur par 1.1 mm de longueur. Chaque puce contient trois contacts métalliques ($900\mu m \times 900\mu m$) connectés aux jauges piezo-résistives par des pistes métalliques de section $40\mu m$ et longueur maximale $2300\mu m$. Les jauges (en bleu dans la figure 2.8 (a)) forment un pont résistif de géométrie identique avec une des résistances placée sur la poutre et l'autre placée sur le substrat. Le contact entre les jauges et la couche métallique est fait par quatre plots de $40\mu m \times 40\mu m$.

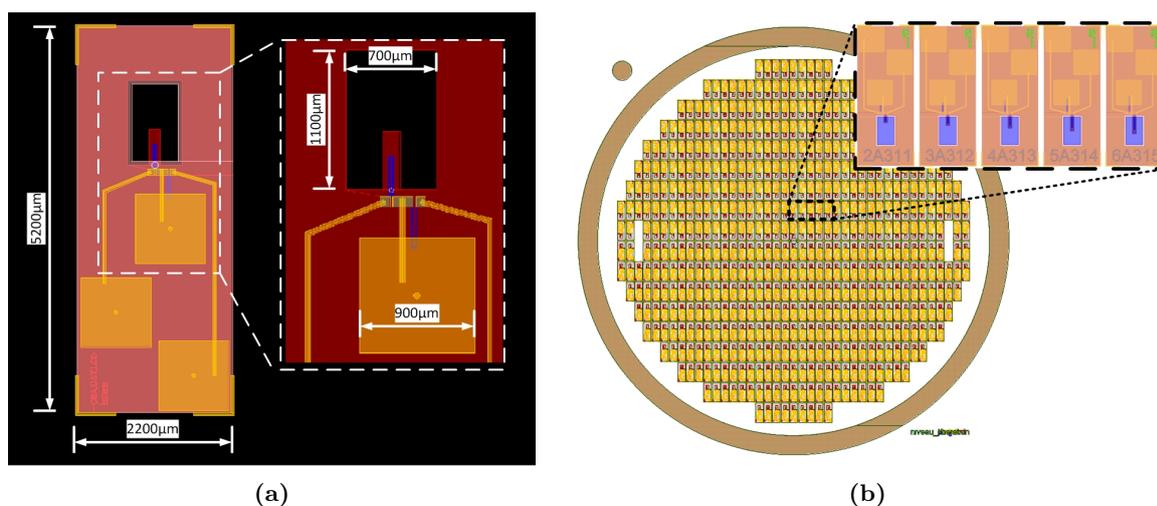


FIGURE 2.8 – (a) Vue du dessin de masque d'une poutre de géométrie 4 (b) Vue d'ensemble des masques pour la fabrication de poutres de cinq différentes géométries

Les masques ont été conçus à partir de cinq géométries différentes de poutre et disposent de 544 puces sur le substrat. Dans chaque rangée, les puces sont placées par ordre croissant de longueur de poutre et ce standard se répète jusqu'à la fin de la rangée. Chaque colonne présente les poutres de même géométrie comme illustre la figure 2.8.

Chaque poutre est désignée par un code placé sur la partie supérieure de la puce permettant de connaître sa position exacte dans le substrat ainsi que sa géométrie. La figure 2.9 détaille la méthode d'identification de la puce à partir de son code.

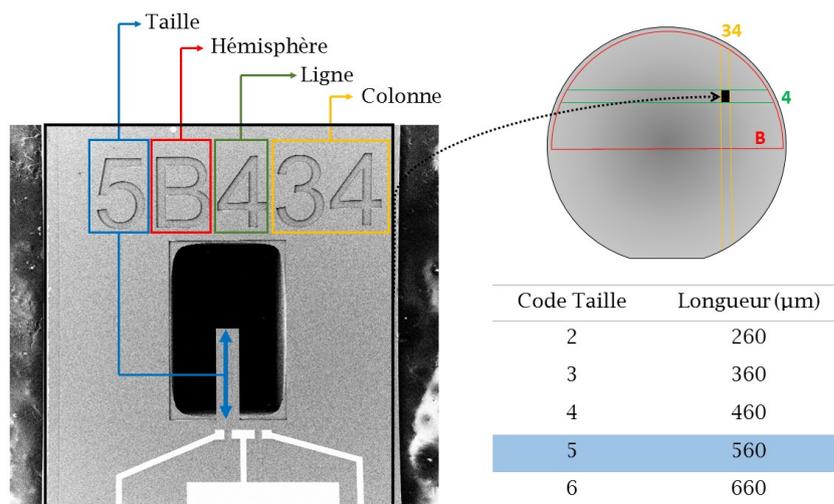


FIGURE 2.9 – Photographie d'une puce avec son code unique et sa méthode respective de localisation sur la plaquette

2.3 Fabrication de micro-poutres

L'utilisation du diamant comme matériau pour la fabrication de MEMS est une thématique de recherche récente au sein de notre laboratoire. Un procédé de micro-structuration a été développé et des structures à base de diamant polycristallin ont été fabriquées et caractérisées au laboratoire lors d'une précédente thèse [Bongrain \[2011\]](#) pour la détection bio-chimique en milieu liquide. Toutefois, la réalisation de capteurs dépendait fortement des étapes du procédé de croissance du diamant. La reproductibilité de fabrication et la présence d'excroissances latérales étaient quelques unes des principales contraintes.

Dans cette perspective, ce chapitre décrit les travaux sur le développement de procédés de micro-structuration de motifs en diamant polycristallin, effectués au cours de cette thèse, permettant la réalisation reproductible de poutres. Des solutions permettant l'intégration des poutres dans un système électronique portable sont également proposées. En parallèle nous avons fabriqué des poutres en silicium afin de comparer les performances et de contribuer à l'aboutissement d'une solution multi-capteur fonctionnelle.

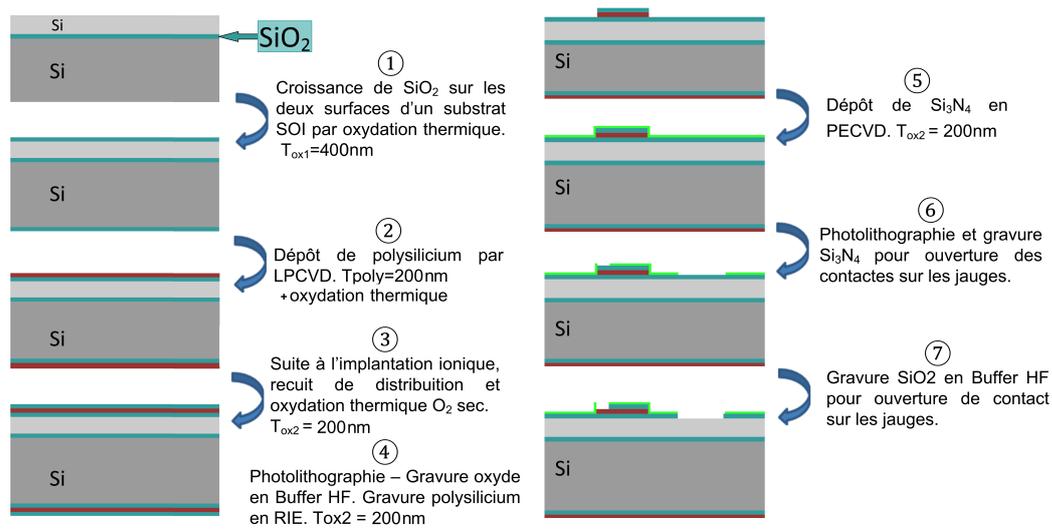


FIGURE 2.10 – Sept premières étapes du procédé de fabrication de micro-poutres en silicium

2.3.1 Procédé de fabrication de micro-poutres en silicium

La fabrication de poutres en silicium à partir d'un substrat *Silicon on Insulator* (SOI) est un procédé classique utilisé principalement pour obtenir des valeurs d'épaisseur identiques. La plaquette est composée de trois couches : le substrat en silicium, une couche d'oxyde d'épaisseur donnée et une couche de silicium dont l'épaisseur correspondra à l'épaisseur de la micro-poutre. Nous avons choisi de travailler avec une épaisseur de $6.5 \mu\text{m}$ compte tenu de l'équation 2.19 de façon à ce que, avec les couches d'oxyde, l'épaisseur soit aux alentours de $7.0 \mu\text{m}$.

Tout d'abord, la plaquette SOI est oxydée thermiquement pour créer une couche de dioxyde de silicium (SiO_2) sur les deux surfaces (étape 1 de la Figure 2.10). Cette couche fait environ 400 nm d'épaisseur et sert à isoler électriquement la poutre du reste du dispositif. La deuxième étape consiste à déposer 200 nm de silicium polycristallin (polysilicium) en phase vapeur à pression sous-atmosphérique (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*-LPCVD) et soumettre le substrat à une seconde oxydation thermique de façon à obtenir une couche d'oxyde sur le polysilicium. Ensuite la plaquette est envoyée à un prestataire externe pour l'implantation ionique. Dans cette étape la couche de polysilicium est dopé au bore et acquiert des propriétés piezo-résistives. A l'étape "trois" du procédé décrit par la Figure 2.10, la plaquette est à nouveau thermiquement oxydée afin de redistribuer les ions dans le réseau cristallin du polysilicium. Cette étape est nommée "recuit de distribution" et l'oxyde généré fait environ 200 nm d'épaisseur au total.

La forme de la jauge est établie lors de la quatrième étape, par photolithographie réalisée avec une résine positive (PFR9077G). Une photolithographie consiste à transférer les motifs d'un masque en verre sur une couche photosensible, et, dans notre cas, à transférer la forme de la jauge permettant de protéger certaines zones. Les zones non-masquées subissent la gravure humide de l'oxyde en "Buffer HF" (*Buffered-Oxide-Etch*) et la gravure du polysilicium en

plasma hexafluorure de soufre (SF_6) en *Reactive Ion Etching* (RIE). Ensuite, à l'étape 5 on dépose une couche de 100 nm de nitrure de silicium (Si_3N_4) sous plasma *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD) pour la passivation de la jauge.

À l'étape 6 (Figure 2.10), on réalise à nouveau une photolithographie (résine positive PFR9077G) pour définir les ouvertures sur la jauge pour la prise de contact. Le masque utilisé dans cette photolithographie correspond à la zone en rouge dans la Figure 2.8. Pour graver le nitrure de silicium on procède à une gravure RIE en plasma SF_6 . Ensuite, tout en gardant la résine sur la couche de nitrure de silicium, on grave la couche de dioxyde de silicium en "Buffer HF". On définit lors de cette étape également la forme de la micro-poutre dans la couche d'oxyde et de nitrure.

À partir de l'étape 7, deux types de dispositifs avec poutres en silicium ont été fabriqués : une plaquette avec métallisation couche-mince en or et une plaquette en titane-platine (Ti/Pt) pour les contacts et pistes. Si l'or a l'avantage d'être le meilleur conducteur électrique, le titane-platine est un excellent matériau pour réaliser des contacts résistants à températures élevées et à l'oxydation, ce qui convient, dans le cas des poutres en diamant, aux étapes de reprise de croissance, après fabrication, afin de préparer au greffage (voir chapitre 4).

Jusqu'à l'étape 7, le procédé reste identique pour les deux types de puces, donnant la structure de la Figure 2.11 (a), une photo au microscope de la vue de dessus d'une poutre. Les étapes 8 à 12 diffèrent par rapport à la gravure du métal. Comme le Titane-Platine ne peut pas être gravé par les moyens disponibles en salle blanche, la solution consiste à procéder à un *lift-off* des structures comme montré dans la figure 2.12 dans le chemin de droite.

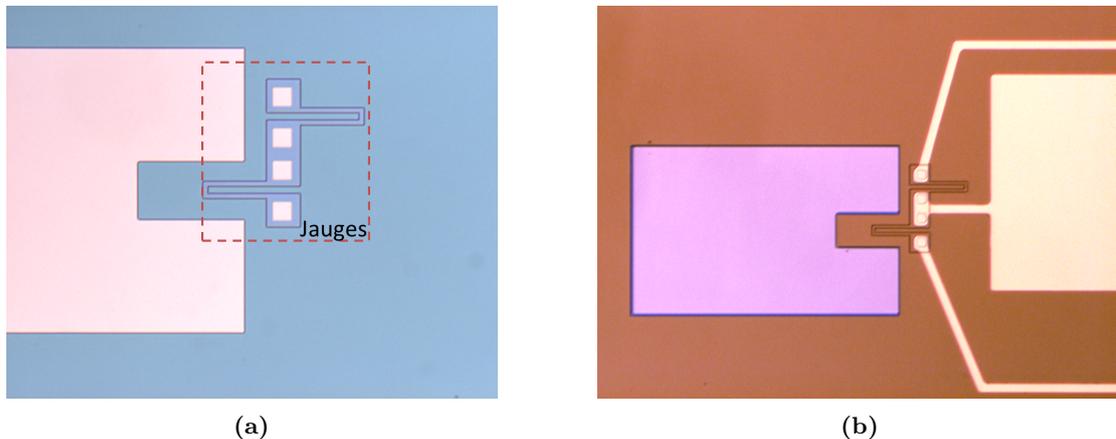


FIGURE 2.11 – (a) Photographie vue de dessus d'une puce à l'étape 7 du schéma 2.10 où l'on peut voir les jauges (b) Photographie vue de dessus d'une puce après métallisation en or

La métallisation et photolithographie pour établir la forme des contacts métalliques est réalisée immédiatement après l'ouverture de contact sur les jauges pour éviter que la surface du polysilicium se réoxyde.

Pour la métallisation en or : une couche d'accroche de TiW (titane-tungstène) de 100

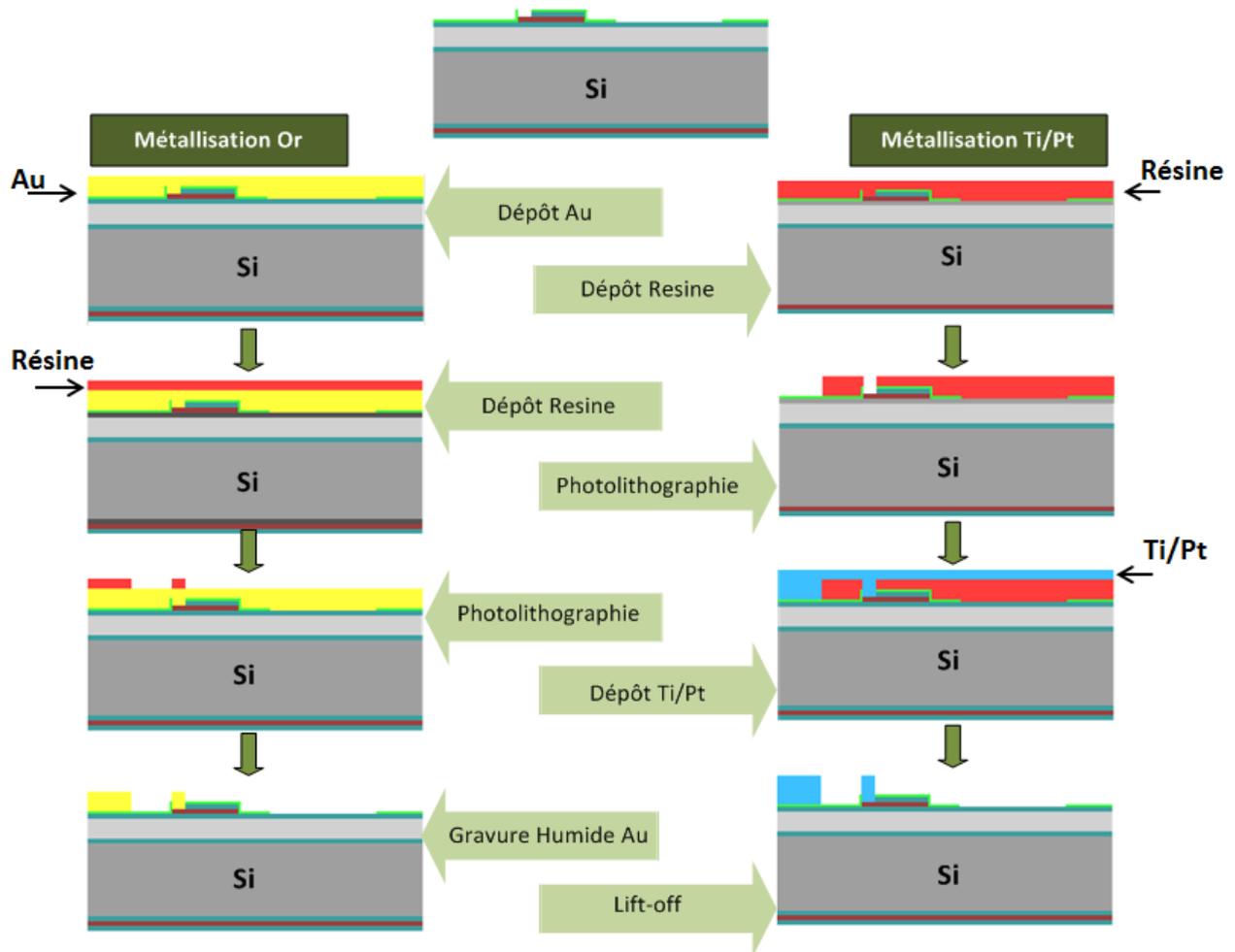


FIGURE 2.12 – Procédés de fabrication de micro-poutres avec contacts en or (gauche) ou en titane-platine (droite)

nm à été déposée par pulvérisation cathodique. Ensuite, dans le même procédé, nous avons déposé une couche de 700 nm d'or, les deux couches représentées par la couleur jaune dans la figure 2.12. Le TiW a été utilisé pour apporter une meilleure adhésion entre la couche de Si_3N_4 et l'or. Dans la séquence, on réalise une photolithographie en utilisant la résine positive AZ4562 ($6\ \mu\text{m}$). La couche d'or est gravée dans une solution d'attaque chimique commerciale (*Gold Etchant*) et la couche TiW en solution de peroxyde d'hydrogène. En retirant la résine on obtient des structures observées dans la figure 2.11b.

Pour la métallisation en Ti-Pt : pour fabriquer des contacts en titane-platine on commence par étaler une couche d'épaisseur $2\ \mu\text{m}$ de résine négative "Nlof2020" sur laquelle on réalise une photolithographie. Ensuite, on dépose 50 nm de titane suivi de 160 nm de platine par pulvérisation cathodique. Le titane est utilisé ici également en tant que couche d'accroche. La plaquette est alors mise dans un bain d'acétone sous ultrasons pour retirer la résine et la couche de métal au dessus (*lift-off*) permettant de révéler les pistes, contacts et *pads* métalliques.

A ce stade de la fabrication il est déjà possible de mesurer la valeur des résistances des jauges piezo-résistives. Nous avons intérêt à réaliser ces mesures avant les prochaines phases de la fabrication puisque la mesure "sous pointe" des résistances peut être automatisée et donc, peut être effectuée plus rapidement. On va également pouvoir mesurer la valeur de la résistance de toutes les puces tandis qu'en faisant la mesure à la fin de fabrication on perd l'information des poutres abîmées pendant les étapes de découpe et de nettoyage.

En outre, la mesure de toutes les poutres de la plaquette permet d'élaborer une cartographie qui nous aidera à investiguer la cause des éventuelles variations des valeurs des jauges. Cela est important surtout lors du développement des poutres en diamant avec jauges intégrées d'établir un suivi de la valeur des jauges avant et après croissance de la couche de diamant (voir chapitre 3).

La figure 2.13 (a) est une photographie prise lors de la mesure sous pointe des structures après l'étape de métallisation. Le traitement des résultats a permis de générer la carte des valeurs des résistances de l'exemple de la figure 2.13 (b). Nous pouvons noter dans cet exemple que pour une partie du substrat (en bas, à droite) les valeurs de jauges sont très différentes. Cette analyse nous a permis d'investiguer le problème et trouver la cause : un problème technique avec le réacteur PECVD lors du dépôt de la couche de Si_3N_4 a occasionné un mauvais recouvrement et passivation de la jauge. Lors de l'étape de métallisation, dans cette zone non passivée, les jauges ont été court-circuitées par la couche métallique. La caractérisation complète de la plaquette pendant le procédé a permis d'identifier et puis de corriger ce problème.

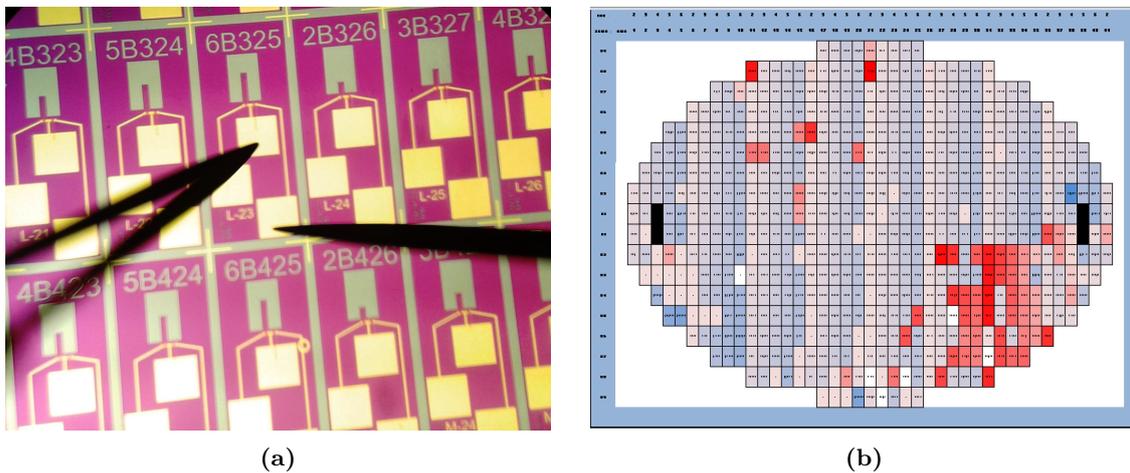


FIGURE 2.13 – (a) Image de la mesure sous pointe des résistances (b) Cartographie des valeurs correspondant à la résistance d'une des branches du pont résistif

Après les étapes de métallisation, on passe à la préparation de la plaquette pour la libération de la structure mobile. Les étapes de fabrication sont présentées dans la Figure 2.14. On commence par déposer, par pulvérisation cathodique, une couche de 500 nm d'Aluminium en face arrière qui servira de masque pour la gravure profonde, dite DRIE (*Deep Reactive Ion*

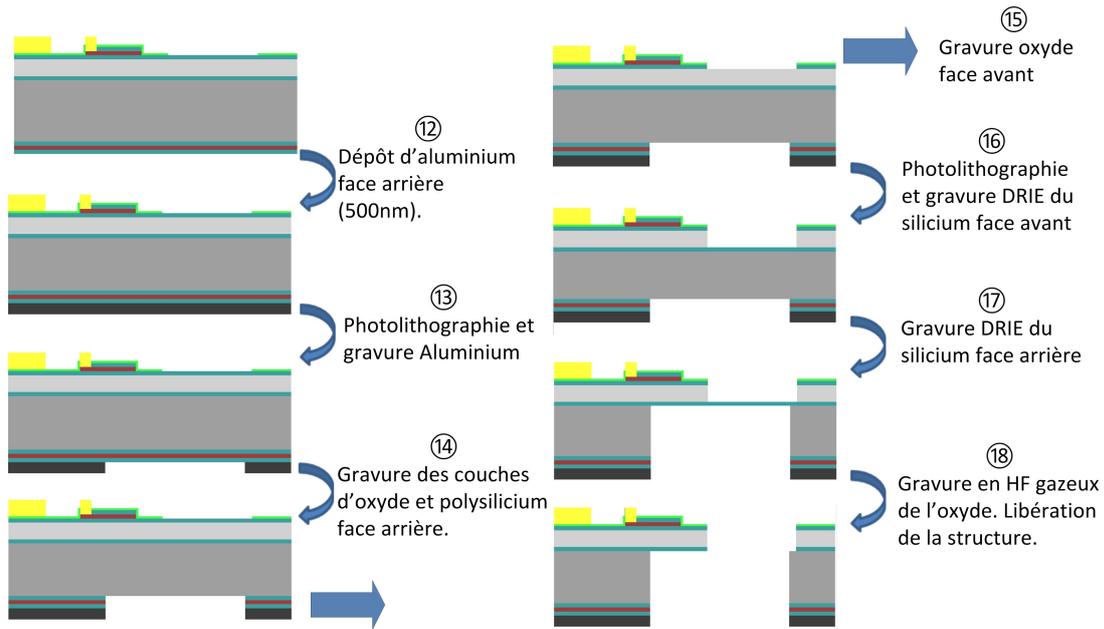


FIGURE 2.14 – Sept dernières étapes du procédé de fabrication de micro-poutres en silicium

Etching). Ensuite on réalise une photolithographie et la gravure de la couche d'aluminium pour donner la forme des ouvertures en face arrière comme montre l'étape 13 de la figure 2.14. Dans les étapes 14 et 15, on grave en RIE le polysilicium (face arrière) et on réalise une photolithographie face avant pour protéger les structures et graver la couche résiduelle de SiO_2 en solution Buffer HF, ce qui élimine également la couche d'oxyde en face arrière. Finalement, on grave le silicium en DRIE en face avant (16), puis en face arrière (17). Une couche d'environ $1\mu\text{m}$ de SiO_2 retient les structures mobiles. Cette étape est critique dans la fabrication des poutres car une libération en gravure humide peut provoquer une rupture des structures ou bien provoquer une déformation permanente (contrainte résiduelle). Pour pallier à cette éventualité nous avons choisi de graver l'oxyde de silicium en HF gazeux (HF à concentration 50%).

A la fin de l'étape 18 la plaquette est prête à être découpée et les poutres sont individuellement nettoyées dans bain d'éthanol pendant 48 heures (2 fois 24), suivi d'un rinçage à l'eau déionisée (EDI).

2.3.2 Structuration de films de diamant

Le diamant est un matériau de très grande dureté mécanique et présente une très grande inertie chimique. Par conséquent, il est très difficile d'envisager un micro-usinage d'une couche de diamant car il n'existe aucune solution chimique pouvant l'attaquer ni aucune méthode physique efficace¹. Par ailleurs, du fait de sa dureté, le bombardement ionique lors d'une

1. La gravure par plasma de haute densité de type ICP (*Inductively Coupled Plasma*) est une solution possible, cependant, les temps de gravure sont très longs et donc, pas envisageables pour des couches épaisses de diamant

gravure plasma est dans le meilleur des cas, dix fois moins efficace que pour la gravure du silicium en conditions standard [Zhang et al., 2008, Misu et al., 2004]. De ce fait, la structuration du diamant est le chemin le plus adapté pour réaliser des résonateurs. Toutefois, le diamant ne croit pas naturellement sur un substrat autre que le diamant. Il est nécessaire d’avoir recours à des techniques de pré-traitement afin d’augmenter la densité de nucléation au point où des films minces peuvent se former par coalitions des cristaux.

De nombreuses approches ont été développées dans les dernières 30 années pour améliorer la densité de nucléation. Nous pouvons citer brièvement, l’abrasion des substrats, la méthode *Bias Enhanced Nucleation* (BEN) et l’application des mono-couches de nano-particules de diamant (ensemencement) sur la surface des substrats.

Dans les travaux réalisés précédemment au laboratoire LCD Arnault et al. [2007], Saada et al. [2007], Bongrain et al. [2009], plusieurs méthodes pour la micro-structuration du diamant polycristallin ont été développées, notamment de nombreuses variantes de la méthode de nucléation sélective, BEN et la méthode d’ensemencement sélectif de nano-particules.

Dans cette section, nous allons présenter les techniques pour la fabrication de micro-poutres en diamant développées à ESIEE-Paris conjointement avec le laboratoire LCD du CEA. Les capteurs en diamant sont fabriqués en utilisant les mêmes masques utilisés dans le procédé décrit dans la section 2.3.1. Nous présenterons les moyens disponibles pour la synthèse du diamant polycristallin au laboratoire LCD et nous aborderons brièvement les deux méthodes de micro-structuration afin de choisir celle qui est la mieux adaptée à la synthèse d’un film de diamant destiné à la fabrication de micro-poutres.

2.3.2.1 Description des réacteurs

Le laboratoire LCD dispose de 6 réacteurs de croissance MPCVD (*Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition*) dont 2 qui permettent la croissance de films de diamant polycristallin sur des substrats de 4 pouces, dénommés, THOR et SEKI : THOR permet la synthèse de poutres intrinsèques, SEKI est dédié à la croissance de matériau dopé au Bore. Étant donnée que les techniques de micro-structurations utilisées en salle blanche de ESIEE-Paris sont optimisées pour des substrats de 4 pouces, il a été nécessaire que les phases de croissance du diamant soient réalisées sur les réacteurs adaptés. Comme nous travaillons avec du diamant intrinsèque, le réacteur utilisé dans cette thèse est le THOR.

Le réacteur THOR est un réacteur industriel à cavité résonante multi-modes développé par la société SEKI Technotron. Ce réacteur est relié à des lignes d’hydrogène, de méthane, d’azote dilué dans de l’hydrogène et d’oxygène pour la synthèse de films de diamant. Une ligne d’argon est utilisée pour la remise à l’air. Malgré le fait que nous utilisons ce réacteur pour la synthèse de films 4 pouces, le constructeur garantit des croissances de diamant homogène jusqu’à des dimensions de substrat de 3 pouces. Cela implique que nous devons travailler à un point de fonctionnement optimum permettant une synthèse la plus homogène possible.



FIGURE 2.15 – Photographie du réacteur THOR de type AX6050X et de son enceinte.

2.3.2.2 Structuration par Nucléation sélective (BEN)

Cette méthode de micro-structuration est apparue dans les années 90 et consiste à générer sur la surface d'un substrat des sites de nucléation, zones sur lesquelles les premiers cristaux de diamant vont se former. En pratique, on soumet un substrat conducteur à un plasma H_2/CH_4 généré par micro-ondes et on applique un champ à polarisation négatif entre le plasma et le substrat. Plusieurs théories existent pour expliquer le mécanisme de formation des sites de nucléation [Robertson et al., 1995, Robins, 1988, Williams, 2011]. La technique de micro-structuration par BEN² sélectif est basée sur le fait que les sites de nucléation à densités élevées (10^{11} objets.cm⁻²) se forment sur le silicium tandis que sur les couches d'autres matériaux, comme par exemple le SiO_2 ou le Si_3N_4 , la nucléation n'est pas favorisée.

Cette méthode a été explorée dans des études antérieures à notre travail [Bongrain, 2011] et la sélectivité de la croissance a été caractérisée pour les couches isolantes. Dans le cas du BEN sélectif Si- SiO_2 , le substrat a été oxydé thermiquement pour former une couche de 500 nm de SiO_2 . Les motifs ont ensuite été définis en utilisant un masque d'aluminium déposé par pulvérisation cathodique. Les zones non protégées par l'aluminium ont subi une étape de gravure RIE en utilisant un mélange gazeux SF_6/CHF_3 pour graver le SiO_2 dans ces zones. Le silicium non protégé par la couche d'aluminium a été gravé en DRIE pour former des moules sur lesquels les sites de nucléation devraient apparaître lors des étapes de BEN. Les images faites par microscope électronique à balayage (dorénavant dénommé MEB) de la figure 2.16 présentent les surfaces de silicium au fond des moules (a), et d'oxyde de silicium, en dehors des moules (b) après traitement par BEN.

Cette étude a permis d'évaluer la densité de nucléation sur les deux zones. La valeur moyenne de la densité de nucléation dans les moules (Si) a été estimée à $1,06.10^{11} \pm 0,36.10^{11}$ objets.cm⁻² et en dehors des moules (SiO_2) la densité est de $1,3.10^{10} \pm 0,21.10^{10}$ objets.cm⁻² sur ces

2. Bias-Enhanced Nucleation

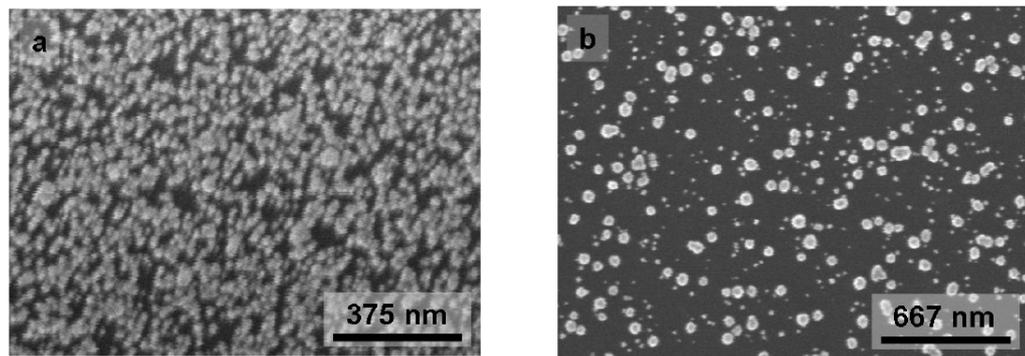


FIGURE 2.16 – Images MEB prises a) au fond des moules sur silicium et b) sur une zone de SiO_2 en dehors des moules [Bongrain, 2011]

zones. Cela nous montre que la sélectivité entre les deux matériaux est très faible. La distance moyenne entre deux cristaux de diamant calculée pour la densité de nucléation du SiO_2 est d'environ 44 nm . Par conséquent, lorsque les cristaux de diamant atteindront ce diamètre ils se seront coalescés et formeront un film continu. Pour cette raison, la structuration par méthode BEN sélectif Si- SiO_2 de motifs de plusieurs micromètres d'épaisseur tels que les micro-poutres n'est pas envisageable.

Toujours d'après les travaux de Bongrain, la sélectivité de nucléation entre Si et Si_3N_4 a également été évaluée. L'étude a démontré que sur les couches de nitrure de silicium, la densité de nucléation est quasiment nulle, ce qui rend la méthode BEN sélectif applicable dans notre contexte. Cependant, le réacteur utilisé pour la phase de BEN du fait de sa géométrie, limite la surface de synthèse à 2 pouces. Le procédé de fabrication de nos puces étant développé pour des substrats 4 pouces est incompatible avec la technique de micro-structuration sélectif par BEN du laboratoire LCD et pour cette raison, l'approche n'a pas été envisagée.

2.3.2.3 Ensemencement sélectif de nano-particules

Cette méthode a été développée au laboratoire LCD du CEA et repose sur l'ensemencement de nano-particules de diamant sur un substrat permettant d'obtenir des densités de grains de diamant élevées et favorisant la croissance. Pour faire croître de manière sélective le diamant, nous pouvons utiliser des techniques pour retirer les nano-particules ou éviter l'ensemencement de certaines zones par masquage.

Pour déposer les nano-particules, plusieurs techniques peuvent être employées. La technique de dépôt à la tournette a été favorisée au détriment des autres techniques du fait de sa faible consommation de suspension de nano-particules et du fait de la maîtrise du séchage des substrats pour optimiser l'homogénéité du recouvrement de nano-particules et éviter la formation de gouttes. La technique consiste à déposer sur le substrat une faible quantité de nano-particules de diamant en suspension et à le sécher en utilisant une tournette.

Pour améliorer l'homogénéité et l'adhérence des nano-particules et s'affranchir des condi-

tions d'état de surface initial du substrat, une variante de cette technique a été développée au laboratoire LCD [Scorsone et al., 2009]. Dans cette approche, une suspension aqueuse de nano-particules est diluée dans une solution de Polyvinyl-Alcool (PVA) et ensuite étalée sur la surface d'un substrat en utilisant une tournette. Finalement, le film est évaporé sous plasma dihydrogène (H_2) de façon à conserver uniquement les nano-particules de diamant à la surface du substrat. Un plasma pour croissance rapide (appelé "plasma fix") permet d'augmenter la taille des particules accrochées au substrat et d'augmenter l'adhésion. Ainsi, les particules demeurent accrochées au substrat et leur transport et manipulation sont possibles.

Cette méthode est compatible avec les procédés utilisés en salle blanche à ESIEE-Paris (optimisés pour travailler avec sur des substrats 4 pouces) et permet d'avoir une grande densité de nano-particules à la surface, supérieur à 10^{11} objets.cm⁻². Pour ces raisons, nous choisissons d'utiliser la méthode d'ensemencement sélectif pour le développement d'un procédé de fabrication de micro-poutres en diamant. Nous avons testé les techniques de gravure et de *lift-off* de particules lors de la fabrication de nos dispositifs. Les deux prochaines sections décriront les techniques employées et discuteront les résultats afin d'établir et valider un procédé optimisé pour notre cas.

2.3.3 Procédé de fabrication de micro-poutres en diamant polycristallin

La méthode de structuration des couches de diamant étant choisie, il est désormais possible de passer à la fabrication de micro-poutres avec jauges intégrées. Cependant, comme évoqué précédemment, le dépôt d'un matériau comme le silicium sur la surface du diamant ne consiste pas un choix possible pour la réalisation de jauges car l'épitaxie de silicium sur diamant n'est pas réalisable. Il serait, par contre, possible de réaliser un dépôt de polysilicium sur le diamant. Cependant, le procédé de dopage du polysilicium (diffusion) exige de hautes températures, pour lesquelles les couches en diamant pourraient graphitiser. En outre, le diamant soumis à haute température pourrait contaminer les équipements de dépôt de polysilicium.

Pour ces raisons, nous avons imaginé un procédé commençant par la définition des jauges en polysilicium sur un substrat en silicium suivi des étapes nécessaires pour la croissance du diamant. C'est un procédé original car il permet la réalisation de micro-poutres en combinant deux matériaux, polysilicium et diamant, qui sont *a priori* incompatibles du fait de la température élevée de l'étape de dopage du polysilicium. Les jauges en polysilicium seront également sensibles à la température imposée par l'étape de croissance du diamant et l'impact de ce procédé sur les valeurs des résistances a été caractérisé et les résultats ont été reportés dans le chapitre 3.

2.3.3.1 Fabrication de poutres par ensemencement sélectif - Méthode 1

Afin d'établir un protocole de fabrication de poutres en diamant, nous avons appliqué différentes méthodes pour réaliser le retrait sélectif des particules. L'expérimentation commence par tester la méthode de gravure de nano-particules de diamant sous plasma oxygène. Cette

méthode explorée dans plusieurs études [Misun et al. \[2004\]](#), [Yamada et al. \[2007\]](#), [Zhang et al. \[2008\]](#) consiste à masquer la surface dont nous souhaitons faire croître les motifs en diamant et soumettre le substrat à un plasma O_2 en RIE pour la gravure des nano-particules. Des études ont démontré que la gravure de couches de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres était facilement réalisable en RIE.

Le procédé commence de manière analogue à la fabrication de dispositifs en silicium (section 3.1.1), par les étapes de conception de jauges en polysilicium sur la surface du substrat. Cependant, dans la fabrication de poutres en silicium, du fait qu'on utilise un substrat SOI, les jauges sont placées à la surface supérieure de la poutre. Pour la fabrication de poutres en diamant nous utilisons un substrat en silicium préalablement oxydé qui servira de support à l'empilement de couches que forment la structure de la poutre. Lors de l'étape de gravure profonde du substrat pour la libération de la poutre on obtient une structure avec les jauges en dessous de la couche de diamant, comme montré par la [Figure 3.5](#).

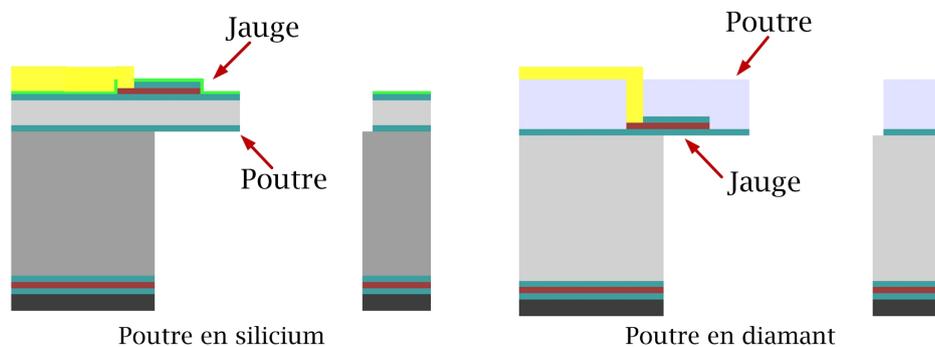


FIGURE 2.17 – Schéma de vue en coupe d'une micro-poutre en silicium (à gauche) avec la jauge placée sur la poutre et d'une micro-poutre en diamant (à droite) avec la jauge placée en dessous de la couche de diamant, représentée par la couleur bleu

Tout d'abord, un substrat en silicium est soumis à des étapes de nettoyage successives dans des bains d'acide nitrique, d'acide sulfurique et de HF 1% pour éliminer les résidus organiques et métalliques de leur surface. Ensuite, les substrats sont thermiquement oxydés dans un four d'oxydation à $1050^{\circ}C$ sous un flux de vapeur d'eau pour former une couche de 400 nm dans chacune des faces.

La deuxième étape consiste à déposer 200 nm de silicium polycristallin (polysilicium) par LPCVD suivi d'une oxydation. Ensuite la plaquette est envoyée à un prestataire externe pour l'implantation ionique tel que réalisé dans le procédé de fabrication de poutres en silicium. A l'étape 3 du procédé la plaquette est à nouveau thermiquement oxydée afin de redistribuer les ions dans le réseau cristallin. Pour terminer, on réalise une photolithographie donnant la forme de la jauge et on grave l'oxyde en bain "Buffer HF" et le polysilicium en plasma hexafluorure de soufre (SF_6) en RIE. Les étapes décrites ci-dessus sont illustrées dans la [Figure 2.18](#). A la fin de l'étape 4, le substrat est prêt à passer à l'étape d'ensemencement de nano-particules.

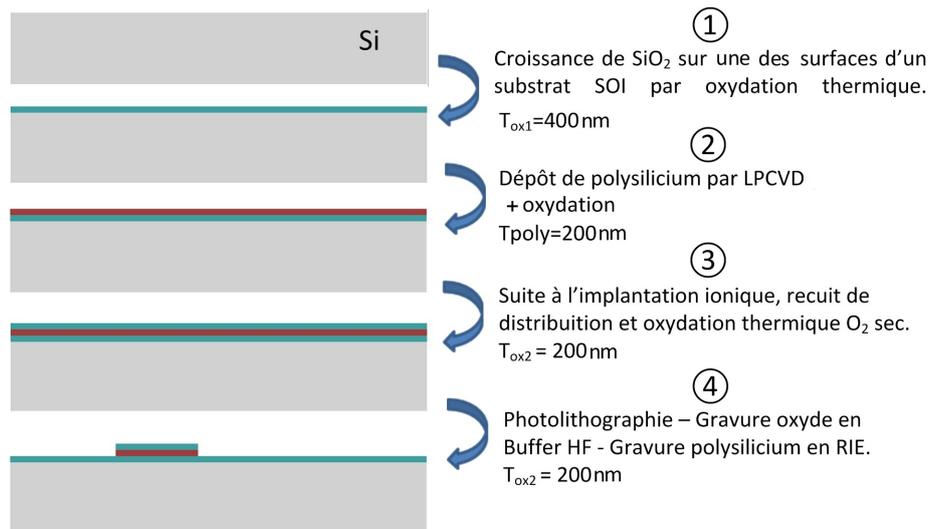


FIGURE 2.18 – Quatre premières étapes du procédé de fabrication de poutres en diamant - Représentation des couches en face avant

A l'étape d'ensemencement, on mouille la surface du substrat avec une suspension aqueuse de nano-particules de diamant diluée dans une solution de PVA. Comme il a été évoqué précédemment, l'étalement du mélange sur la plaquette se fait à l'aide d'une tournette et ensuite le film qui recouvre la plaquette est évaporé sous plasma hydrogène. A ce stade, la surface du substrat est couverte de nano-particules sur lesquelles on dépose une couche de 500 nm d'aluminium par pulvérisation comme montré dans l'étape 6 de la Figure 2.19.

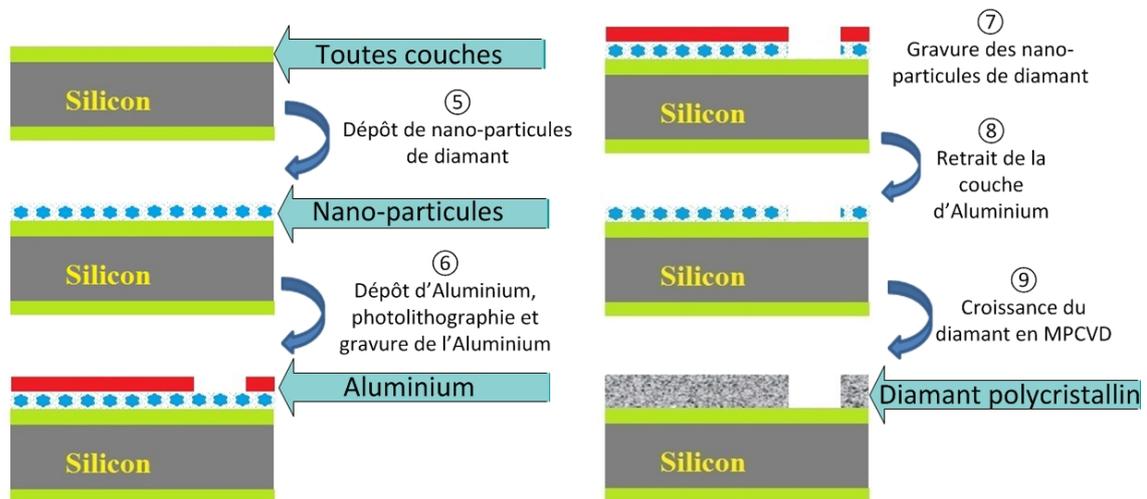


FIGURE 2.19 – Les étapes du procédé de fabrication de poutres en diamant - A la première étape, "toutes couches" résume les couches d'isolation et jauges déjà décrites dans les sections antérieures

Ensuite on réalise une photolithographie et on grave l'aluminium (sous plasma chloré) afin d'exposer la couche de nano-particules dans les zones où nous ne voulons pas de diamant.

Pour la gravure des nano-particules, on a soumis le substrat à un plasma O₂/Ar dans un réacteur de gravure RIE. Cette étape est critique pour le bon déroulement du procédé. Les nano-particules doivent être complètement gravées pour assurer une croissance de diamant uniquement dans les zones masquées. Dans le cas où il reste des particules, une croissance secondaire de diamant apparaît dans ces zones ce qui rendrait la plaquette inutilisable pour la fabrication des structures. Les conditions de gravure appliquées sur nos substrats sont détaillées dans le tableau 2.3.

TABLEAU 2.3 – Conditions de gravure des nano-particules de diamant sous plasma RIE O₂/Ar

Puissance RF (W)	Tension d'accélération (V)	Pression (mTorr)	Flux d'argon (sccm)	Flux d'oxygène (sccm)
60	250	150	40	40

Le temps de gravure RIE en plasma oxygène dans les conditions présentées dans le tableau 2.3 a été estimé dans Bongrain [2011] afin d'éliminer au maximum les nano-particules sur les zones non-masquées. La figure 2.20 présente le résultat de la caractérisation de la gravure RIE plasma O₂/Ar des nano-particules déposées sur une surface de silicium n'ayant subi aucun traitement. Pour une gravure d'une durée de 20 minutes, il a été observé une densité de nano-particules de diamant de $2.5 \cdot 10^5 \text{ objets.cm}^{-2}$. Cela implique que la distance moyenne entre deux grains de diamant voisins sera de l'ordre de 10 μm . Pour avoir une idée de la qualité de la gravure en plasma O₂/Ar, sur des substrats qui n'ont pas été recouverts de nano-particules, la densité de nucléation résiduelle est de l'ordre de $10^3 \text{ objets.cm}^{-2}$. Dans notre procédé, nous réalisons la gravure de nano-particules selon les conditions décrites et pour une durée de 20 minutes d'exposition au plasma.

Après la gravure de la couche de nano-particules, on soumet le substrat à un bain de solvant pour éliminer tout résidu de résine pouvant éventuellement exister malgré la gravure en plasma oxygène.

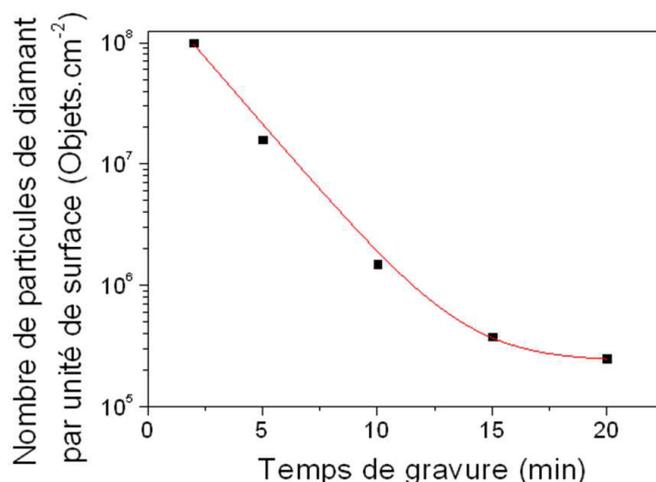


FIGURE 2.20 – Évolution de la densité de nano-particules de diamant à la surface de substrats en silicium en fonction de la durée d'exposition à un plasma RIE O₂/Ar (1 :1) [Bongrain \[2011\]](#)

Ensuite, comme illustré par l'étape 8 de la figure 2.19, on retire entièrement l'aluminium en gravure humide, dans une solution commerciale *Etching Aluminium*. Lors de cette étape, des nano-particules peuvent se déposer à nouveau dans les zones gravées. Il s'agit d'une étape critique de la fabrication qui sera discutée à la fin de la section.

A l'étape 8, le substrat est envoyé au laboratoire LCD au CEA pour réaliser la croissance des cristaux de diamant et la formation des motifs. Comme nous utilisons le réacteur THOR, conçu pour une croissance homogène jusqu'à 3 pouces, sur des substrats de 4 pouces nous travaillons avec un film qui est toujours plus épais au centre qu'aux bords de la plaquette. Les conditions de synthèse de diamant sur ce réacteur sont détaillées dans le tableau 2.4.

TABLEAU 2.4 – Conditions de reprise de croissance dans le réacteur THOR

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

Après l'étape de synthèse du diamant, nous passons à la métallisation de la face avant et formation des contacts et pistes. En effet, l'ouverture de contact sur les jauges en polysilicium se fait par un motif de 40 μm x 40 μm . C'est le motif (ouverture) le plus petit de la puce qui doit être bien défini pour assurer le contact de la couche métallique à la jauge. Une métallisation en or a été choisie pour la simplicité de réalisation du procédé en comparaison à la métallisation en titane-platine. La métallisation est réalisée comme décrit dans la section 2.3.1 et illustré dans la figure 2.12.

Une fois terminé le procédé de métallisation, nous passons à la préparation de la face arrière pour la gravure profonde et libération de la structure. De manière analogue à la fabrication

de poutres en silicium, une couche de 500 nm d'Aluminium est déposée en face arrière par pulvérisation cathodique (étape 14 de la figure 2.21).

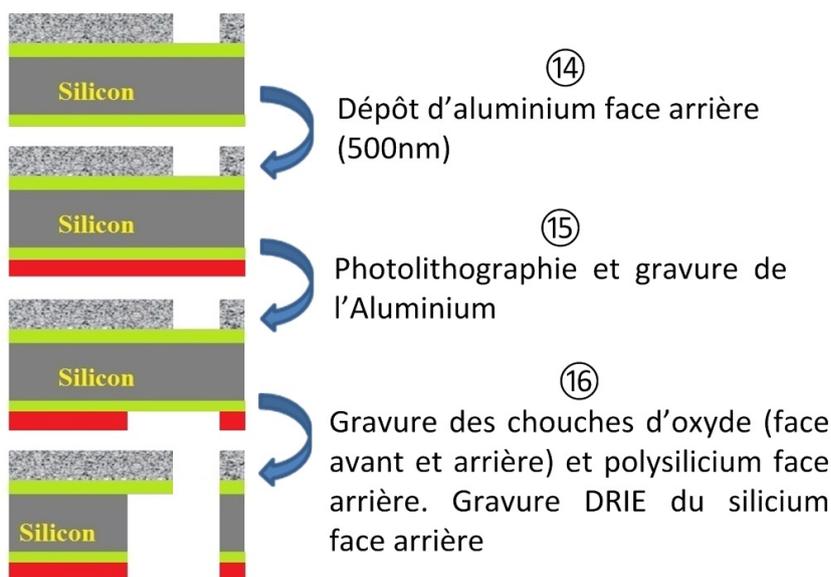


FIGURE 2.21 – Les étapes finales du procédé de fabrication de poutres en diamant

Ensuite, nous déposons une couche de résine positive sur laquelle on réalise une photolithographie pour former les motifs des ouvertures pour la libération de la poutre, comme illustré par l'étape 15 de la figure 2.21. La gravure sélective de la couche d'aluminium a été effectuée par gravure plasma chloré. La couche de résine a ensuite été enlevée dans un bain d'acétone puis l'échantillon a été rincé pendant 3 minutes dans de l'eau de-ionisée. Les zones non protégées par l'aluminium ont subi une première étape de gravure RIE pour éliminer le SiO_2 de ces zones.

Dans ce procédé, les structures ont été libérées par gravure DRIE par la face arrière, la couche d'oxyde sous la couche de diamant servant de couche de masquage directement. Le gaz utilisé pour la gravure du silicium était du $\text{SF}_6 + \text{C}_4\text{F}_8$ (gravure anisotrope³). Le temps de gravure de tout le substrat de silicium est compris entre 2h et 3h dans les conditions de gravure définies dans le tableau 2.5.

TABLEAU 2.5 – Conditions de gravure DRIE des substrats en silicium pour la libération des poutres en diamant

	Gravure	Passivation
Gaz	SF_6	C_4F_8
Durée par cycle (s)	7	2
Flux (sccm)	300	200

Avant l'étape de gravure profonde, la face avant de la plaquette est protégée par une couche

3. Bosch process

de résine épaisse ($10\ \mu\text{m}$) recouverte d'un film de découpe (sensible aux rayons ultraviolets) de sorte qu'à la fin de la gravure du silicium, les puces soient retenues par cette couche de résine. Une fois terminée la libération des structures en DRIE, la plaquette est découpée à l'aide d'une scie automatique diamantée. La résine épaisse protège les structures de l'étape de découpe, qui entraîne l'utilisation de forts jets d'eau pour le refroidissement de la lame de scie. Ensuite, la plaquette est placée en bain d'éthanol le temps nécessaire pour la dissolution totale de la résine protectrice et la séparation des puces du scotch de découpe. La figure ?? présente une photo d'une puce en diamant (a) et une image MEB agrandie du bord de la poutre où nous pouvons identifier les cristaux de diamant.

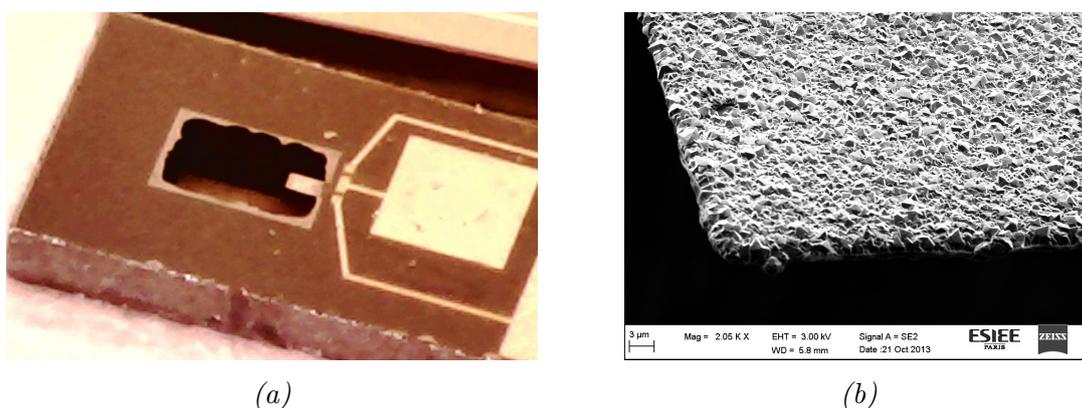


FIGURE 2.22 – (a) Photographie d'une micro-poutre en diamant $L=260\ \mu\text{m}$ à la fin de la fabrication (b) Image MEB de la surface d'une poutre en diamant

Les zones où les nanoparticules de diamant ont été gravées ont présenté une croissance résiduelle de diamant comme on observe dans la [Figure 2.22](#). Même s'il n'y a pas de formation d'un film de diamant dans ces zones, la présence de cristaux de diamant représente un inconvénient pour les étapes de gravure DRIE, pour la définition de la forme des poutres et également pour la définition des ouvertures pour les contacts avec la jauge. L'étape de gravure des nano-particules a duré 20 minutes, temps suffisant pour réduire la densité de nucléation à $10^{-5}\ \text{objets.cm}^{-2}$ comme prévue par les études précédentes (voir [Tableau 2.20](#)) ; ce qui laisse penser que cette croissance résiduelle ne sera pas solutionnée par une augmentation du temps de gravure des nano-particules. En effet, nous avons constaté cette impossibilité en réalisant une seconde plaquette pour laquelle nous avons augmenté le temps de gravure RIE de nano-particules à 30 minutes. Pour cette plaquette, la densité de croissance résiduelle a été estimée au même ordre de grandeur que pour la plaquette, ayant subi une gravure à 20 minutes et comme on peut l'observer sur la [Figure 3.16](#) (b), les cristaux de diamant sont toujours présents.

En effet, il s'avère que le procédé de fabrication de poutres en diamant reposant sur la gravure des nano-particules n'est pas reproductible. Une hypothèse pourrait expliquer les observations : pendant l'étape d'enlèvement de la couche d'aluminium qui sert de masque pour la gravure des nano-particules, une redéposition de particules à la surface du substrat

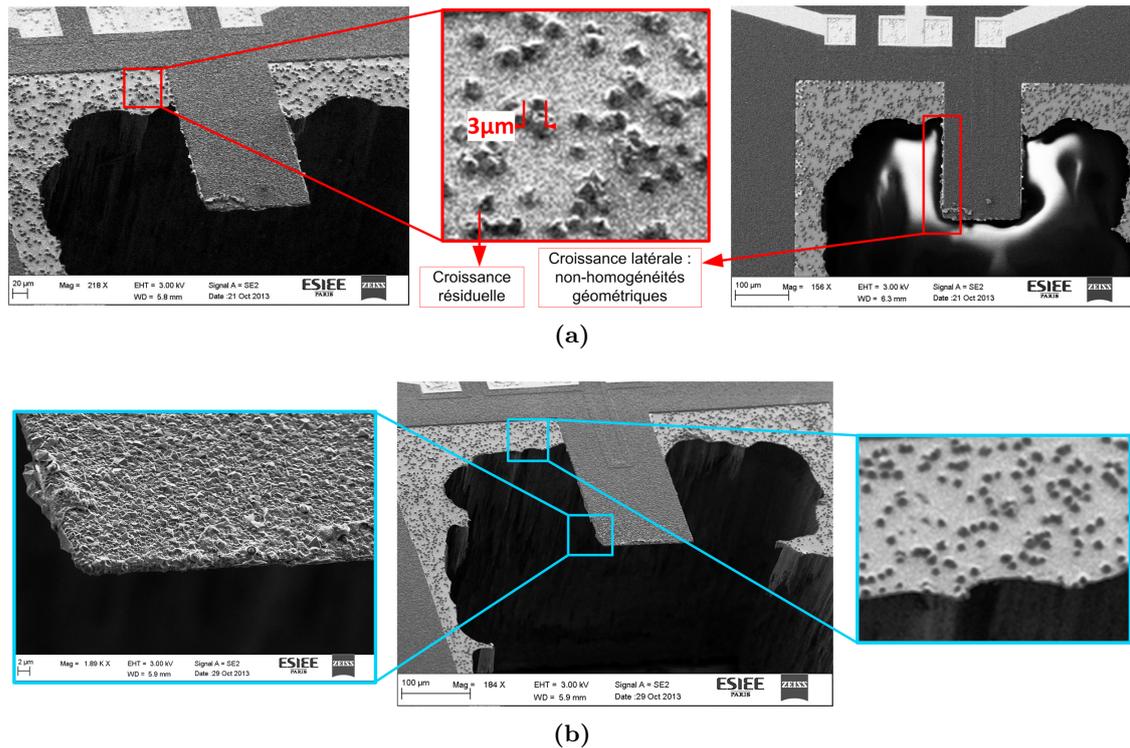


FIGURE 2.23 – (a) Image MEB d'une poutre avec croissance résiduelle de cristaux de diamant - gravure RIE 20 minutes (b) Croissance résiduelle de cristaux de diamant pour une plaquette ayant subi une gravure RIE 30 minutes

peut arriver, dégradant ainsi la définition des motifs. Dans le cas le plus critique, un film peut se former à partir des cristaux voisins à la poutre dans les zones de la plaquette où la gravure RIE a été moins efficace. La [Figure 2.24](#) est un exemple de ce cas.

Dans les [Figure 2.23](#) et [2.24](#) nous pouvons également constater l'effet d'une sous-gravure sur l'aspect de l'encastrement de la structure. Cet effet entraîne une réduction de la longueur effective de la poutre et par conséquent, un changement des propriétés de résonance et de la raideur effective. Pour contourner le problème, nous avons réalisé une gravure RIE par la face avant après l'étape de découpe, puce par puce. Cette étape de post-traitement a été caractérisée en fonction du temps de gravure. Comme montré par la [figure 2.25](#), une exposition d'une durée de 5 min au gaz SF_6 en RIE est suffisante pour éliminer les résidus de silicium et de diamant à l'encastrement. Cependant, cette méthode permet seulement de traiter ponctuellement le problème. Elle n'est ainsi pas indiquée comme étape supplémentaire à ajouter au procédé de fabrication de micro-poutres en diamant.

Les ouvertures de contact avec la jauge, qui sont les motifs les plus petits de notre design, présentent également une mauvaise résolution. Dans certaines zones de la plaquette le film de diamant s'est coalescé et a complètement recouvert les zones d'ouverture pour la métallisation provoquant la perte de contact entre la jauge et les pistes métalliques comme montre la [figure 2.26](#) (a). La [figure 2.26](#) (b) est un exemple typique d'où on observe la présence de diamant sous la couche métallique qui couvre les ouvertures sur les jauges et également une croissance

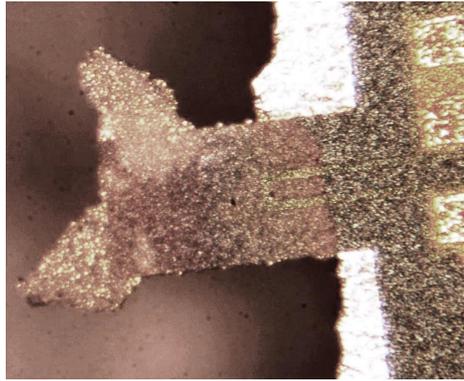


FIGURE 2.24 – Image optique de la croissance latérale résiduelle de cristaux de diamant sur les poutres - Dans le pire des cas, la croissance résiduelle se passe dans le voisinage de la poutre et change sa forme.

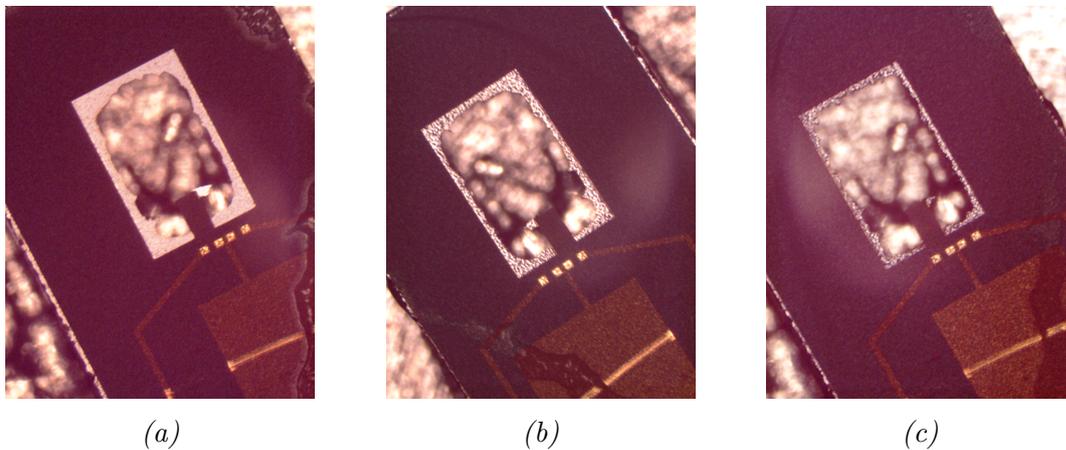


FIGURE 2.25 – (a) Poutre après libération (b) Gravure RIE "face avant" (1min) (c) Gravure "face avant" (5min)

latérale au niveau des poutres.

Au moment de notre étude, certains paramètres du réacteur THOR ont été modifiés lors d'une opération de maintenance. Pour cette raison la reproduction des mêmes conditions de synthèse n'a pas été possible et les films de diamant obtenus ne présentaient pas les mêmes caractéristiques.

Pour toutes les limitations présentées suite à la gravure de nano-particules et pour éviter que la qualité des dispositifs fabriqués soit très dépendant des conditions de synthèse du réacteur et des conditions de post-traitement, nous avons développé un second procédé de fabrication de poutres qui sera traité dans la prochaine section. Pour cette nouvelle méthode, nous utilisons deux techniques pour la structuration du diamant : la gravure du diamant de synthèse et l'enlèvement (*lift-off*) d'une couche de masquage. Ces deux techniques combinées permettent la suppression complète des cristaux de diamant en dehors des motifs.

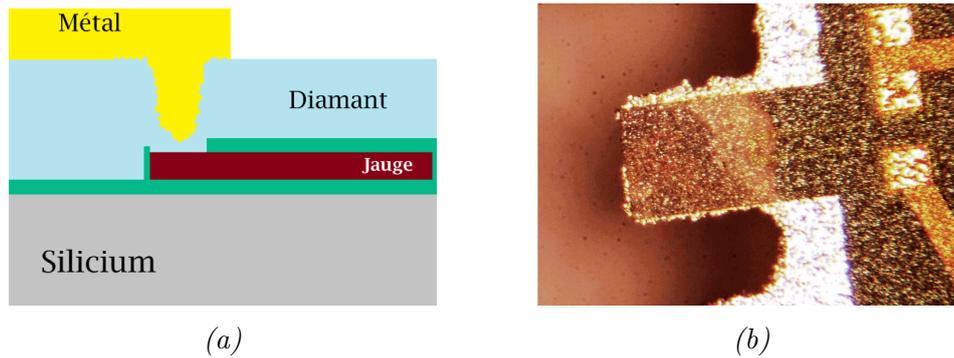


FIGURE 2.26 – (a) Schéma de la croissance latérale de diamant à l'intérieur des zones d'ouverture de contact jauge-métal (b) Image optique de la croissance résiduelle de cristaux de diamant sur les poutres et à l'intérieur des ouvertures de contact

2.3.3.2 Fabrication de poutres par ensemencement sélectif - Méthode 2

Dans la section précédente, nous avons établi un procédé de fabrication avec micro-structuration du diamant basée sur la technique de gravure de nano-particules sous plasma oxygène. Cependant, nous avons conclu que cette méthode est peu reproductible et dépend fortement des conditions de synthèse du diamant. Dans ce contexte, nous avons développé un procédé original, pour lequel on explore une approche basée sur la gravure de couches minces et de faible qualité de diamant synthétisée.

Le procédé commence par les quatre premières étapes présentées dans la section précédente, illustrées dans la figure 2.18. Ces étapes sont nécessaires pour la fabrication des jauges de contrainte.

Pour définir les zones destinées à la croissance du diamant, on commence par déposer une couche de résine positive (PFR9077G) sur laquelle on réalise une photolithographie. Ensuite, on dépose 300 nm de tungstène par évaporation cathodique et la plaquette est mise dans un bain d'acétone sous ultrasons pour retirer la résine et révéler les motifs en tungstène. Ceux-ci correspondent aux zones à masquer pour inhiber la croissance du diamant sur la couche d'oxyde.

L'étape 9 (Fig. 2.27) correspond à l'ensemencement de nanoparticules de diamant décrit en détails dans la section précédente. Dans cette nouvelle méthode, les nanoparticules sont directement étalées sur la plaquette et l'étape de séchage en plasma hydrogène n'est pas nécessaire puisque les nanoparticules de diamant ne sont pas gravées en RIE. La croissance de diamant se fait à pleine plaque, directement après l'étape d'ensemencement. Les conditions de synthèse sont celles de la méthode 1, décrites dans le tableau 2.4.

Du fait de l'ensemencement de nanoparticules uniforme, on peut s'attendre à trouver une couche uniforme de diamant polycristallin synthétisé sur toute la surface de la plaquette. Cependant, on observe que la couche de diamant sur les motifs en tungstène est plus fine et plus poreuse qu'ailleurs.

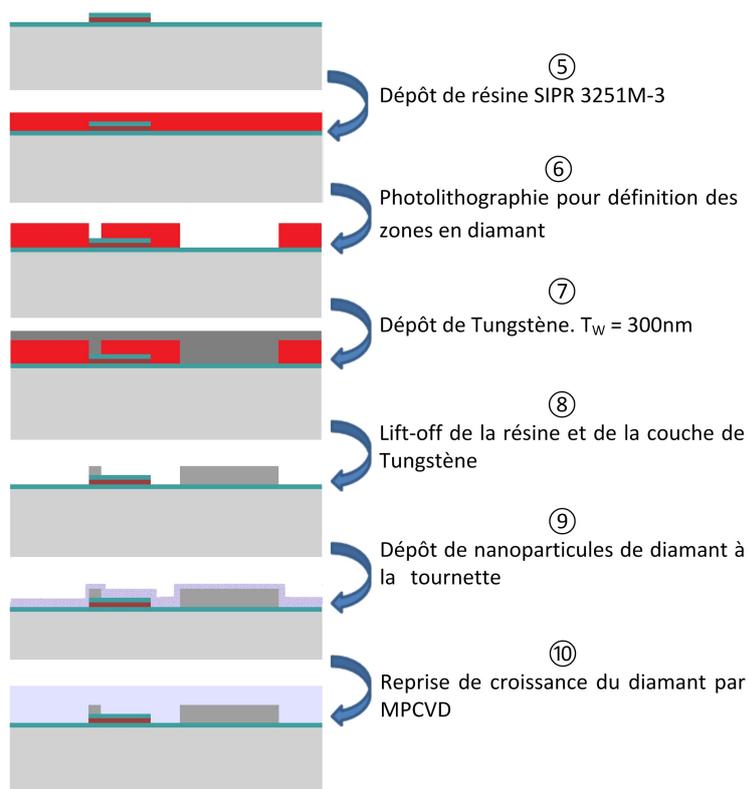


FIGURE 2.27 – Les étapes du procédé de fabrication de poutres en diamant de la méthode 2 - Formation de la couche de diamant polycristallin

Après l'étape de formation de la couche en diamant, on passe à l'étape de formation des motifs. Pour réaliser cela, on recouvre la face avant d'une couche sacrificielle d'aluminium de 500 nm d'épaisseur. Ce dépôt est réalisé par pulvérisation physique. Après l'étalement de résine et une photolithographie permettant de définir les motifs, l'aluminium est gravé sous plasma chloré sélectivement, comme décrit par l'étape 12 de la figure 2.28. Après gravure de l'aluminium, le substrat est plongé dans un bain de solvant afin d'éliminer les résidus de résine pouvant subsister. Ensuite, la couche de diamant non masqué par l'aluminium est gravée en ICP-RIE.

La gravure ICP du diamant présente une faible sélectivité par rapport à la gravure SiO_2 . C'est pour cette raison que nous avons déposé une couche de tungstène sous la couche de diamant polycristallin, pour servir de couche d'arrêt lors de la gravure ICP. Cette couche permet également de retrouver des motifs latéralement bien définis puisque le retrait du tungstène révèle la couche d'oxyde de silicium gardé à l'abri des nanoparticules.

Pendant la gravure ICP, nous pouvons noter que la couche de diamant ne se grave pas uniformément. Cela est provoqué par deux phénomènes distincts liés à la différence de vitesse de croissance de diamant entre le centre et le bord de la plaquette et à la différence de vitesse de gravure de ces zones par plasma. Pour éviter de sur-graver la couche de diamant latéralement, la gravure ICP est arrêtée dès l'apparition des motifs en tungstène sur approximativement 50% de la surface de la plaquette. La figure 2.29 (a) illustre cette situation.

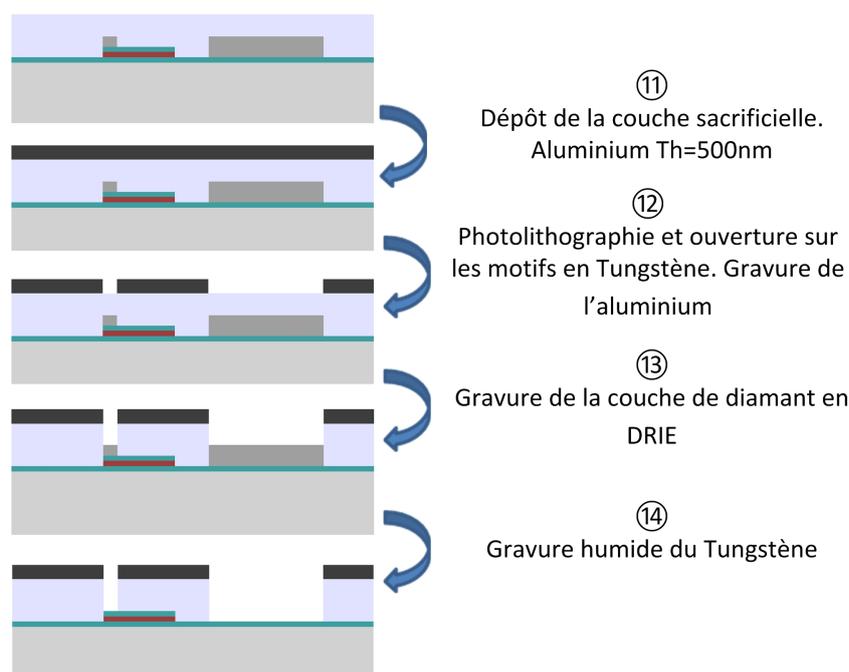


FIGURE 2.28 – Les étapes du procédé de fabrication de poutres en diamant de la méthode 2 - Formation de motifs en diamant polycristallin

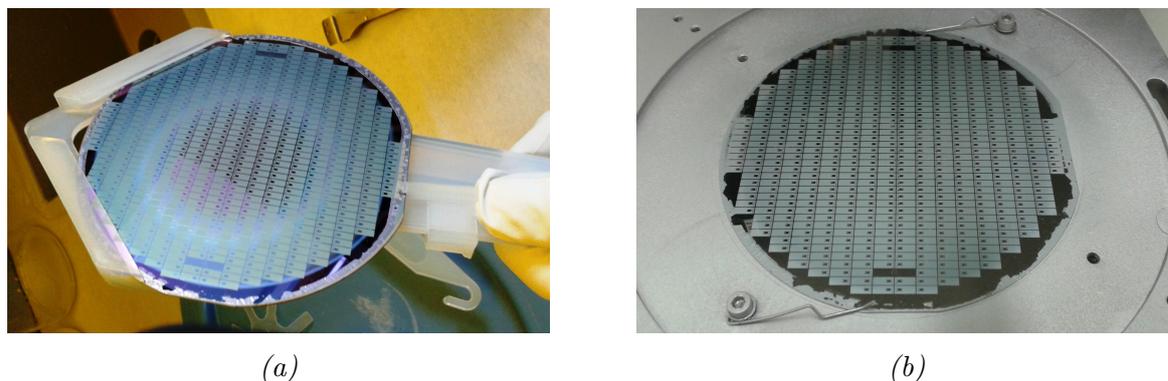


FIGURE 2.29 – (a) Photographie d'une plaquette après la gravure du diamant en ICP (b) Photographie d'une plaquette après l'étape de gravure du tungstène

Nous pouvons apercevoir au centre une zone plus foncée, due à l'apparition de la couche de tungstène et des zones gris claires au bord encore recouvertes de diamant polycristallin. Pour retirer la couche de tungstène et détacher les résidus de diamant qui subsistent, le substrat est plongé dans un bain de peroxyde d'hydrogène concentré à 30% sous ultrasons. La figure 2.29 (b) est une photo de la plaquette montrée en (a) après la gravure de la couche de tungstène.

La prochaine étape de fabrication des micro-poutres consiste à ouvrir le contact sur les jauges et définir les contacts métalliques. Pour cela, on commence par graver la couche d'oxyde (SiO_2) dans les zones exposées en gravure humide "buffer HF". Ensuite on rince le substrat à l'eau désionisée avant de graver l'aluminium dans une solution concentrée en soude. Une

illustration des étapes de ce procédé est présentée sur la figure 2.30.

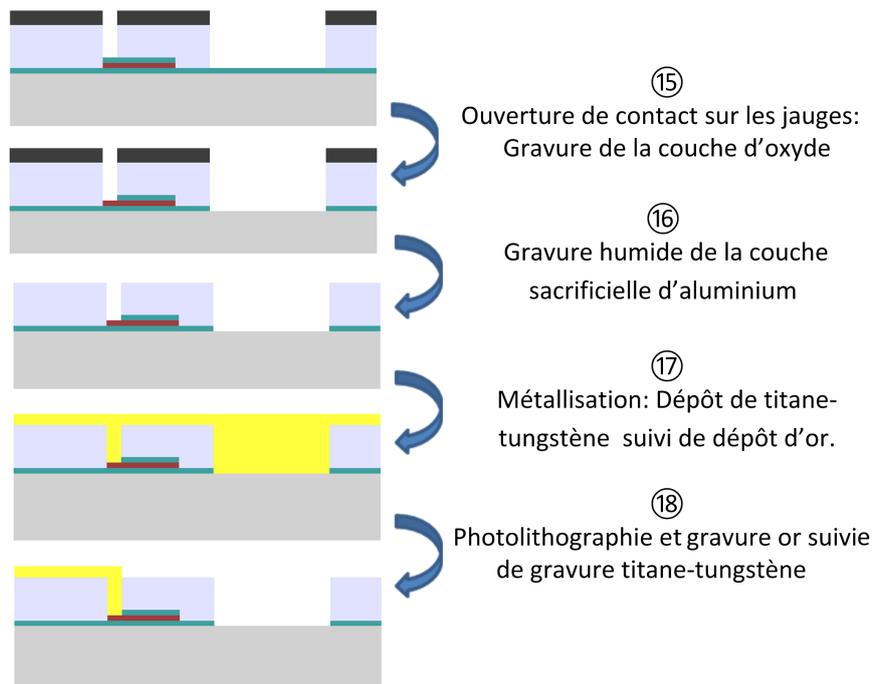


FIGURE 2.30 – Les étapes du procédé de fabrication de poutres en diamant de la méthode 2 - Métallisation

A la fin de l'étape 16, le substrat est prêt à recevoir la couche de métallisation. Une image optique de la surface d'une puce, comme illustrée par la figure 2.31, révèle trois zones distinctes qui correspondent aux trois matériaux visibles : le diamant (zone 1), le silicium (zone 2) et le polysilicium (zone 3). Cette brève analyse qualitative de la surface de la plaquette peut indiquer que les étapes de gravure du tungstène et de l'oxyde de silicium ont été réalisées correctement.

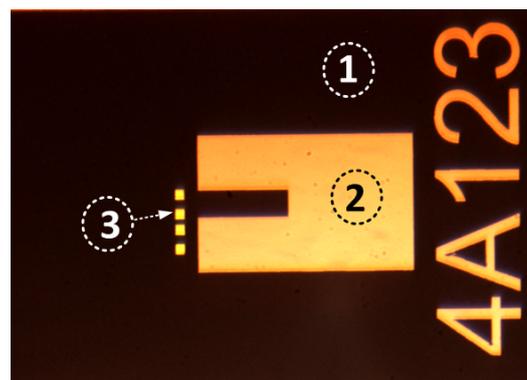


FIGURE 2.31 – Image optique de la surface d'une puce après gravure du tungstène - 1 : Diamant, 2 : Silicium, 3 : Polysilicium

Pour définir les contacts métalliques en or, on commence par déposer une couche de 100 nm de titane-tungstène (TiW) par pulvérisation cathodique. Ensuite, dans le même équipement,

on dépose une couche de $1\ \mu\text{m}$ d'or, les deux couches représentées par la couleur jaune dans la figure 2.30. La couche de TiW offre une meilleure adhésion entre le diamant et la couche d'or. Dans la séquence, on réalise une photolithographie en utilisant la résine positive AZ4562 ($6\ \mu\text{m}$ d'épaisseur). La couche d'or est gravée dans une solution d'attaque chimique commerciale (Gold Etching) et la couche de titane-tungstène en solution de peroxyde d'hydrogène (30%) sous ultrasons. En éliminant la résine dans un bain de solvant on obtient les structures observées dans la Figure 2.32 (a). La Figure 2.32 (b) est une image de l'encastrement d'une poutre avant libération où nous pouvons observer la haute définition des motifs en diamant obtenue avec cette méthode et l'absence de cristaux de diamant dans les zones à graver.

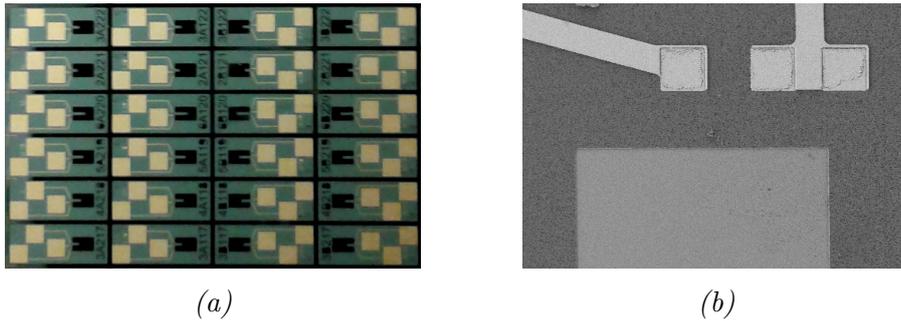


FIGURE 2.32 – (a) Image optique d'une zone de la plaquette après l'étape de métallisation (b) Image MEB de l'encastrement d'une poutre. Structures en diamant en haute définition et absence de cristaux sur les zones à graver

Pour terminer la fabrication des poutres en diamant, on passe à la préparation de la face arrière pour la gravure profonde et la libération de la structure. Cela est réalisé de manière similaire à la libération des poutres en diamant de la méthode 1 présentée dans la section précédente. Une couche de 500 nm d'Aluminium est déposée en face arrière (l'étape 19 de la figure 2.33). Ensuite, on réalise une photolithographie pour former les motifs des ouvertures pour la libération de la poutre (l'étape 15 de la figure 2.33). On grave la couche d'aluminium par gravure plasma chlorée et ensuite on enlève la couche de résine dans un bain d'acétone suivi de rinçage à l'éthanol et à l'eau desionisée.

Les zones non protégées par l'aluminium ont subi une première étape de gravure RIE pour retirer le SiO_2 et le polysilicium de ces zones. Ensuite les structures sont libérées lors de la gravure DRIE par la face arrière, la couche d'oxyde sous la couche de diamant servant de couche d'arrêt. Les conditions de gravure DRIE sont détaillées dans le tableau 2.5.

L'étape de découpe développée pour la méthode 1 est également appliquée pour la méthode 2. Ce procédé a été maintenu pour son efficacité à protéger les structures contre les jets d'eau de refroidissement de la lame de scie et pour réduire les contraintes exercées sur les poutres lors de l'enlèvement du scotch UV. Les travaux antérieurs du laboratoire [Bongrain, 2011] ont rapporté un taux de perte entre 40 et 50% uniquement pour l'étape de découpe. Dans ces travaux, Bongrain [2011] précise qu'aucun des procédés de découpe décrits et testés ne s'est avéré satisfaisant bien qu'ils aient permis la réalisation de puces isolées.

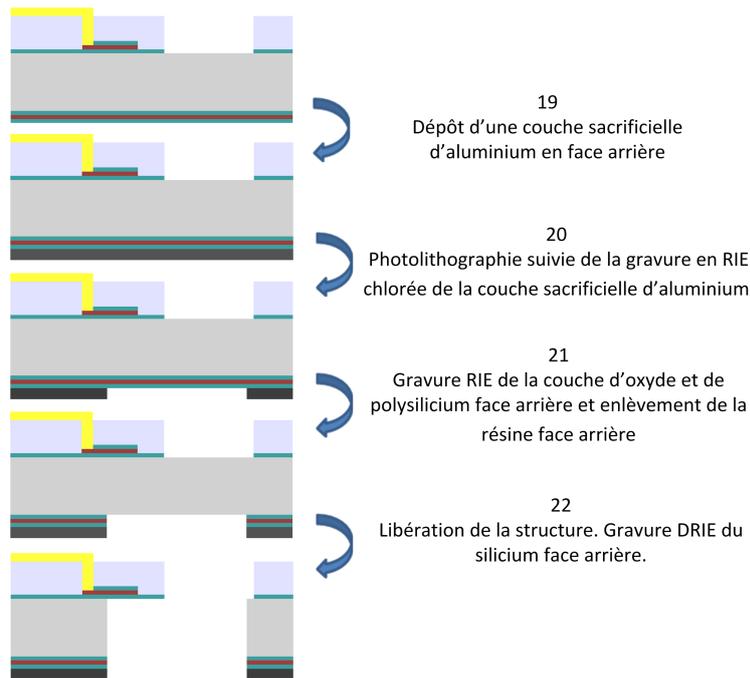


FIGURE 2.33 – Les étapes du procédé de fabrication de poutres en diamant de la méthode 2 - libération de la structure

La méthode de découpe décrite dans la [Figure 2.34](#) a permis d'obtenir un taux de pertes beaucoup plus petit, inférieur à 5%. En effet, la présence d'un film de scotch, en face avant et en face arrière, l'utilisation d'une lame de scie plus fine et l'exposition aux rayons ultra-violetts seulement après l'étape de découpe sont les raisons des améliorations observées.

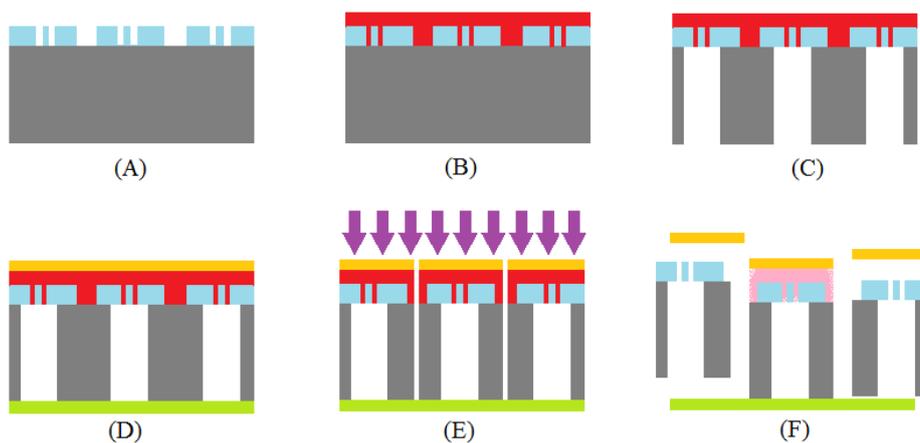


FIGURE 2.34 – Procédé de découpe - (A) Structures avant DRIE (B) Étalement/recuit d'une résine d'épaisseur $10\mu m$ (C) Gravure DRIE (D) Mise en place d'un scotch UV face avant et un scotch de découpe face arrière (E) Découpe à la scie et insolation aux UVs (5 minutes) (F) Libération en bain d'éthanol (24h+24h)

La deuxième méthode de fabrication de poutres en diamant permet la suppression com-

plète des cristaux de diamant dans les zones en dehors des motifs et une parfaite maîtrise de l'étape de libération de la poutre en gravure profonde face arrière. Le procédé s'avère être reproductible et compatible avec l'ensemble de techniques de micro-fabrication communément pratiquées en salle blanche. La figure 2.35 (a) est une photographie d'une puce en diamant de dimensions comparables à une pointe de stylo. Comme on peut l'observer, pour le dimensionnement des puces, nous avons fait en sorte que le dispositif soit le plus petit possible tout en permettant la possibilité d'une manipulation manuelle et de la lecture des codes d'identification. La figure 2.35 (b) montre les résonateurs en silicium et en diamant de géométrie similaire à la fin de la fabrication.

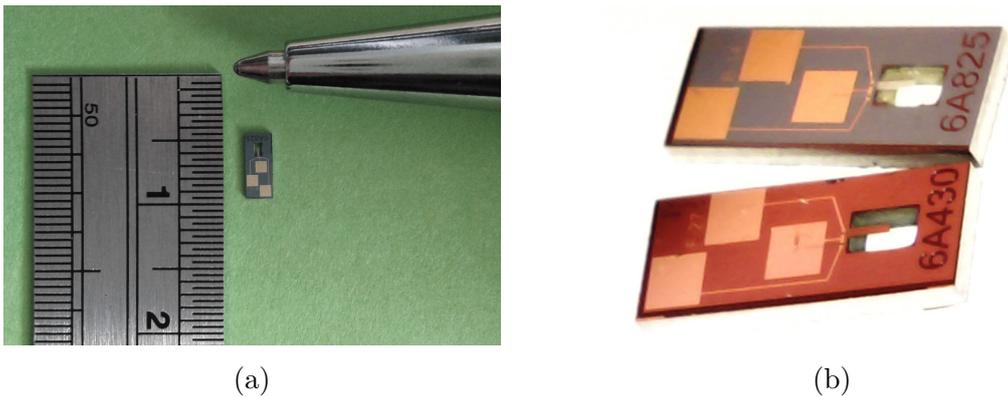


FIGURE 2.35 – (a) Puce avec micro-poutre en diamant comparée à une pointe de stylo (b) Résonateurs en silicium (6A430) et en diamant (6A825) à la fin de la fabrication

Les poutres fabriquées ont été ensuite caractérisées par rapport à leur propriétés mécaniques et électriques. Le chapitre 3 présentera les méthodes et les résultats des caractérisations. La Figure 2.36 illustre en quelques exemples les dispositifs en diamant fabriqués.

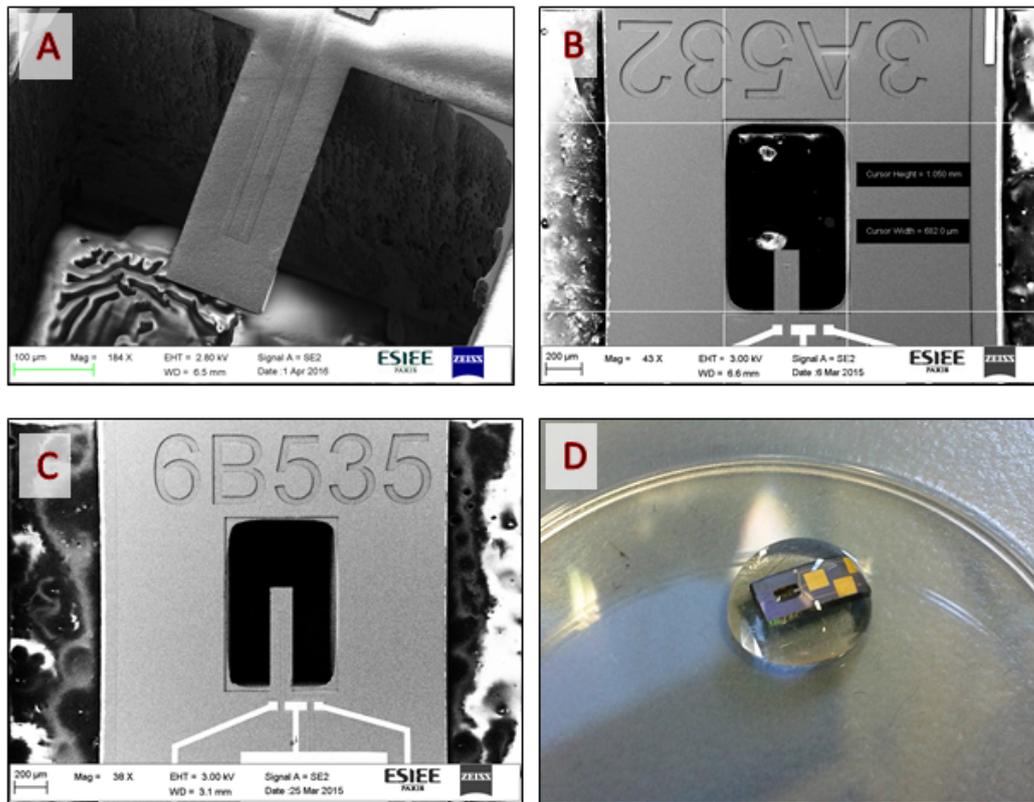


FIGURE 2.36 – Quelques exemples des dispositifs fabriqués : (a) Image MEB d’une poutre en diamant $L = 360 \mu\text{m}$, (b) Idem (a) vue de face (c) Image MEB d’une poutre en diamant $L = 660 \mu\text{m}$ (d) Photographie d’une poutre en diamant pendant une des étapes de rinçage

2.4 Conclusion du chapitre 2

Dans le contexte de la réalisation d’un système multi-capteurs pour la détection multi-gaz, ce chapitre s’est intéressé à la conception et la réalisation de micro-poutres en diamant et en silicium. L’enjeu du travail mené est de développer des capteurs sur des matériaux distincts de façon à promouvoir différentes possibilités de fonctionnalisation et également de mieux comprendre les performances des capteurs en diamant par comparaison avec le silicium, matériau bien connu des micro-technologies.

Une étude visant le dimensionnement des micro-poutres a été effectuée selon des critères de détection de masse pour une fonctionnalisation biologique (OBPs) pour la détection de certains composés volatils dans le cadre du cahier de charges du projet SNIFFER. En parallèle, ces géométries ont été étudiées pour le cas d’une autre application, visant à déposer sur les mêmes micro-poutres des couches de polymère.

En ce qui concerne la fabrication des dispositifs en diamant, nous avons d’abord présenté les méthodes de structuration prises en compte dans cette étude. Par la suite, deux méthodes de fabrication de poutres en diamant polycristallin reposant sur l’ensemencement de

nano-particules ont été développées et évaluées par rapport à la morphologie, la qualité de la définition des motifs et la reproductibilité du procédé. Nous avons pu conclure que la méthode "2" conduit à des résultats plus reproductibles et moins dépendants des conditions de croissance. Nous avons également rapporté la fabrication de poutres en silicium qui, moins sensibles à la détection de masse pour une géométrie identique à des poutres en diamant, peut être également utilisée avec une fonctionnalisation par polymère pour la détection de composés volatils.

Le procédé de fabrication des micro-poutres en diamant développé dans cette thèse apporte une importante innovation par rapport à ceux développés auparavant dans le laboratoire [Bongrain, 2011] et dans la littérature du point de vue de l'intégration de la détection. Dans ce chapitre nous avons abordé les étapes nécessaires pour l'intégration de piézorésistances, *via* la structuration des jauges en polysilicium sous les structures en diamant. En effet, il s'agit d'une étape qui n'était pas évidente du fait des températures élevées requises pour le procédé de dopage du polysilicium, qui graphitiseraient les couches en diamant. La structuration "inverse" a permis la réalisation des dispositifs. La caractérisation de l'impact des étapes de croissance du diamant sur les valeurs de jauges, étant fondamentale pour conclure sur l'efficacité du procédé, sera traité dans le chapitre 3.

Bibliographie

- Arnault, J., Saada, S., Delclos, S., Intiso, L., Tranchant, N., Polini, R., and Bergonzo, P. (2007). In situ study of the initial stages of diamond deposition on 3c-sic (100) surfaces : towards the mechanisms of diamond nucleation. *Diamond and related materials*, 16(4) :690–694.
- Ayela, C., Heinrich, S. M., Josse, F., and Dufour, I. (2011). Resonant microcantilevers for the determination of the loss modulus of thin polymer films. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 20(4) :788–790.
- Barlian, A. A., Park, W.-T., Mallon, J. R., Rastegar, A. J., and Pruitt, B. L. (2009). Review : Semiconductor piezoresistance for microsystems. *Proceedings of the IEEE*, 97(3) :513–552.
- Beeby, S. (2004). *MEMS mechanical sensors*. Artech House.
- Bongrain, A. (2011). *Nouvelles technologies de capteurs MEMS en diamant pour applications de transduction*. PhD thesis, Université Paris-Est.
- Bongrain, A., Scorsone, E., Rousseau, L., Lissorgues, G., Gesset, C., Saada, S., and Bergonzo, P. (2009). Selective nucleation in silicon moulds for diamond mems fabrication. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(7) :074015.
- Cherian, S. and Thundat, T. (2002). Determination of adsorption-induced variation in the spring constant of a microcantilever. *Applied Physics Letters*, 80(12) :2219–2221.
- Davis, Z. J., Abadal, G., Kuhn, O., Hansen, O., Grey, F., and Boisen, A. (2000). Fabrication and characterization of nanoresonating devices for mass detection. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 18(2) :612–616.
- Dufour, I., Lochon, F., Heinrich, S. M., Josse, F., and Rebière, D. (2007). Effect of coating viscoelasticity on quality factor and limit of detection of microcantilever chemical sensors. *IEEE Sensors Journal*, 7(2) :230–236.
- French, P. and Evans, A. (1986). Polycrystalline silicon as a strain gauge material. *Journal of Physics E : Scientific Instruments*, 19(12) :1055.
- Gad-el Hak, M. (2005). *MEMS : Introduction and Fundamentals*. Mechanical and Aerospace Engineering Series. CRC Press.
- Grigorov, A., Davis, Z. J., Rasmussen, P., and Boisen, A. (2004). A longitudinal thermal actuation principle for mass detection using a resonant micro-cantilever in a fluid medium. *Microelectronic Engineering*, 73 :881–886.
- Hwang, K. S., Eom, K., Lee, J. H., Chun, D. W., Cha, B. H., Yoon, D. S., Kim, T. S., and Park, J. H. (2006). Dominant surface stress driven by biomolecular interactions in the dynamical response of nanomechanical microcantilevers. *Applied Physics Letters*, 89(17) :173905.

- Jiang, L., Hassan, M., Cheung, R., Harris, A., Burdess, J., Zorman, C., and Mehregany, M. (2005). Dry release fabrication and testing of sic electrostatic cantilever actuators. *Microelectronic Engineering*, 78 :106–111.
- Jovanovic, D. (1969). Physical adsorption of gases i : isotherms for monolayer and multilayer adsorption. *Colloid Polym. Sci*, 235(1) :1203–1214.
- Kwon, T. Y., Eom, K., Park, J. H., Yoon, D. S., Kim, T. S., and Lee, H. L. (2007). In situ real-time monitoring of biomolecular interactions based on resonating microcantilevers immersed in a viscous fluid. *Applied Physics Letters*, 90(22) :223903.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9) :1361–1403.
- Lochon, F. (2007). *Développement de microcapteurs chimiques à base de micropoutres dédiés au contrôle de la qualité de l'air- détection temps réel de Composés Organiques Volatils (COV)*. PhD thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
- Lochon, F., Dufour, L., Rebiere, D., Sampath, U., Heinrich, S. M., and Josse, F. (2005). Effect of viscoelasticity on quality factor of microcantilever chemical sensors : optimal coating thickness for minimum limit of detection. In *IEEE Sensors, 2005.*, pages 4–pp. IEEE.
- Manai, R. (2014). *Réseaux de biocapteurs de type MEMS en diamant pour la reconnaissance d'odeurs*. PhD thesis, Paris 6.
- Mason, W. and Thurston, R. (1957). Use of piezoresistive materials in the measurement of displacement, force, and torque. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 29(10) :1096–1101.
- Middelhoek, S. and Audet, S. A. (1989). *Silicon sensors*. Academic Press.
- Misu, T., Goto, M., and Arai, T. (2004). Reactive ion etching of cvd diamond thin films in o₂/cf₄ plasma. *Czechoslovak Journal of Physics*, 54(3) :C1011–C1015.
- Oh, J.-E., Park, S.-H., Hong, J.-S., and Shin, J. (1998). Active vibration control of flexible cantilever beam using piezo actuator and filtered-x lms algorithm. *KSME International Journal*, 12(4) :665–671.
- Robertson, J., Gerber, J., Sattel, S., Weiler, M., Jung, K., and Ehrhardt, H. (1995). Mechanism of bias-enhanced nucleation of diamond on si. *Applied physics letters*, 66(24) :3287–3289.
- Robins, J. (1988). Thin film nucleation and growth kinetics. *Applied surface science*, 33 :379–394.
- Rogers, B., Manning, L., Jones, M., Sulchek, T., Murray, K., Beneschott, B., Adams, J., Hu,

- Z., Thundat, T., Cavazos, H., et al. (2003). Mercury vapor detection with a self-sensing, resonating piezoelectric cantilever. *Review of Scientific Instruments*, 74(11) :4899–4901.
- Saada, S., Arnault, J., Tranchant, N., Bonnauron, M., and Bergonzo, P. (2007). Study of the cvd process sequences for an improved control of the bias enhanced nucleation step on silicon. *physica status solidi (a)*, 204(9) :2854–2859.
- Sampath, U., Heinrich, S. M., Josse, F., Lochon, F., Dufour, I., and Rebiere, D. (2006). Study of viscoelastic effect on the frequency shift of microcantilever chemical sensors. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, 53(11) :2166–2173.
- Scorsone, E., Saada, S., Arnault, J. C., and Bergonzo, P. (2009). Enhanced control of diamond nanoparticle seeding using a polymer matrix. *Journal of Applied Physics*, 106(1) :-.
- Seena, V., Fernandes, A., Pant, P., Mukherji, S., and Rao, V. R. (2011). Polymer nanocomposite nanomechanical cantilever sensors : material characterization, device development and application in explosive vapour detection. *Nanotechnology*, 22(29) :295501.
- Seto, J. Y. (1976). Piezoresistive properties of polycrystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, 47(11) :4780–4783.
- Urbiztondo, M., Pellejero, I., Villarroya, M., Sesé, J., Pina, M. P., Dufour, I., and Santamaria, J. (2009). Zeolite-modified cantilevers for the sensing of nitrotoluene vapors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 137(2) :608–616.
- Vancura, C., Rüegg, M., Li, Y., Hagleitner, C., and Hierlemann, A. (2005). Magnetically actuated complementary metal oxide semiconductor resonant cantilever gas sensor systems. *Analytical chemistry*, 77(9) :2690–2699.
- Volklein, F., Blumers, M., and Schmitt, L. (1999). Thermoelectric microsensors and microactuators (mems) fabricated by thin film technology and micromachining. In *Thermoelectrics, 1999. Eighteenth International Conference on*, pages 285–293. IEEE.
- Williams, O. (2011). Nanocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials*, 20(5) :621 – 640.
- Yamada, T., Yoshikawa, H., Uetsuka, H., Kumaragurubaran, S., Tokuda, N., and ichi Shikata, S. (2007). Cycle of two-step etching process using {ICP} for diamond {MEMS} applications. *Diamond and Related Materials*, 16(4) :996 – 999. Proceedings of Diamond 2006, the 17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide Diamond 2006.
- Yi, J. W., Shih, W. Y., and Shih, W.-H. (2002). Effect of length, width, and mode on the mass detection sensitivity of piezoelectric unimorph cantilevers. *Journal of applied physics*, 91(3) :1680–1686.
- Zhang, J., Zimmer, J. W., Howe, R. T., and Maboudian, R. (2008). Characterization of boron-

doped micro- and nanocrystalline diamond films deposited by wafer-scale hot filament chemical vapor deposition for {MEMS} applications. *Diamond and Related Materials*, 17(1) :23 – 28.

Caractérisation des micro-poutres en silicium et en diamant

Sommaire

3.1	Introduction du chapitre 3	109
3.2	Mesures géométriques et correction des modèles	110
3.2.1	Mesures d'épaisseur	111
3.2.2	Influence des couches d'oxyde et de polysilicium	113
3.2.3	Mesures de longueur et l'influence de la sous-gravure	116
3.3	Caractérisation des propriétés de résonance	120
3.4	Caractérisation des couches de diamant synthétisées	123
3.4.1	Caractérisation par spectroscopie Raman	125
3.4.1.1	Principe de la spectroscopie Raman	125
3.4.1.2	Caractérisation physique des micro-poutres en diamant par spectroscopie Raman	125
3.4.2	Estimation module d'Young par mesure des propriétés de résonance	128
3.4.3	Estimation du Module de Young par mesure de la déflexion	130
3.4.3.1	Modèle théorique	131
3.4.3.2	Conditions expérimentales	133
3.4.4	Discussion des résultats	135
3.5	Caractérisation des jauges piézorésistives	136
3.5.1	Influence de la croissance de films de diamant sur les jauges	136
3.6	Évaluation expérimentale de la sensibilité des capteurs	138
3.6.1	Conditions expérimentales	138
3.6.2	Résultats	139
3.7	Conclusion du chapitre 3	142
	Bibliographie	144

3.1 Introduction du chapitre 3

Le chapitre 2 a présenté la conception et la réalisation de poutres en diamant et en silicium ainsi que les différentes techniques de fabrication. L'objectif de ce chapitre est de présenter la

TABLEAU 3.1 – Altérations attendues dues aux dispersions intrinsèques du procédé pour chaque dimension de la poutre

Poutres		Epaisseur	Largeur	Longueur
Silicium	Plage de variation	6.5 à 7.5 μm	Pas d'altération attendue	L à L-50 μm
	Raison	Le fabricant SOI assure une précision de 0.5 μm sur la valeur standard	-	L'ouverture face arrière (pour libération en DRIE) est 50 μm plus petite que l'ouverture face avant
Diamant	Plage de variation	1 à 3.5 μm	140 μm à L à 142 μm	<i>idem</i> silicium
	Raison	Dispersion lié à l'étape de synthèse du diamant	La définition latérale dépend de la taille des cristaux de diamant. Celle-ci est de l'ordre de 1, μm	<i>idem</i> silicium

caractérisation des dispositifs fabriqués, en termes de ses propriétés de résonance et de sensibilité. Le but principal étant de concevoir des capteurs performants et de façon reproductible, il est important d'évaluer les dispersions géométriques et leur impact sur les propriétés de résonance, ainsi que de caractériser le diamant en tant que couche mince. Il est également important d'évaluer la faisabilité de certaines étapes du procédé vis-à-vis de l'impact sur les structures fabriquées.

Finalement, puisque nos structures seront par la suite fonctionnalisées avec des OBPs et des polymères pour des applications de détection dans l'air, l'impact de l'ajout de masse et de l'ajout d'une couche viscoélastique sur les micro-poutres sera étudié. A la fin de ce chapitre nous discuterons les résultats de ces caractérisations qui offrent la possibilité de comparer les matériaux et les géométries.

3.2 Mesures géométriques et correction des modèles

Pendant la fabrication des micro-poutres, les dimensions des poutres peuvent subir des altérations dues aux dispersions intrinsèques de chaque étape du procédé. Il est essentiel de connaître la source de ces dispersions et l'impact de chacune sur les propriétés de résonance et la sensibilité des capteurs. Les modifications attendues sont listés dans le tableau 3.1 :

Les dispersions géométriques entre plaquettes sont négligeables pour le procédé de fabrication de poutres en silicium. Quant au procédé de fabrication de poutres en diamant, les différents plaquettes se distinguent par rapport à l'épaisseur du diamant, les caractéristiques du matériau, la longueur de la poutre vis-à-vis des effets de sous-gravure et la présence de excroissances (pour la plaquette fabriquée par la méthode 1).

3.2.1 Mesures d'épaisseur

Pour caractériser l'épaisseur des micro-poutres en diamant, nous avons utilisé un profilomètre mécanique (DEKTAK, pointes $25\ \mu\text{m}$ de rayon) qui permet de mesurer des hauteurs de marches. Plusieurs micro-poutres ont été étudiés au profilomètre pour effectuer un tri sélectif selon leur épaisseur. La Figure 3.1 présente un schéma de la mesure et la courbe hauteur-distance obtenue pour une poutre en diamant libérée (a) et pour une poutre en silicium après gravure RIE face avant (b). Dans la figure (a) on peut noter la rugosité du diamant et les cristaux de la croissance résiduel présents sur le moule (poutre fabriqué par la méthode 1). Pour la figure (b), nous pouvons deviner la forme des jauges au milieu de la poutre. L'épaisseur effective des poutres en silicium est de $6.6\ \mu\text{m}$.

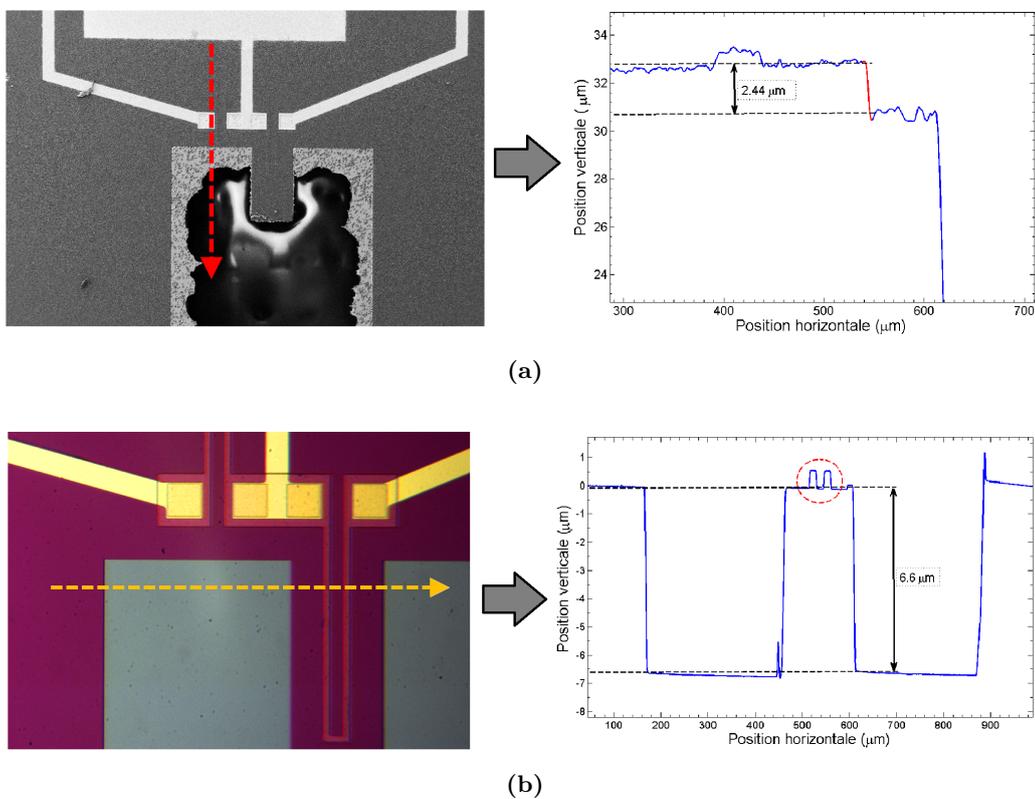


FIGURE 3.1 – Représentation du chemin de mesure sur profilomètre mécanique et la mesure de l'épaisseur d'une poutre (a) en diamant (b) en silicium

Parmi toutes les plaquettes fabriquées, trois plaquettes de poutres en diamant et deux plaquettes de silicium ont été considérés par la suite. L'épaisseur des poutres en diamant fabriquées varient entre $1\ \mu\text{m}$ et $3.5\ \mu\text{m}$ dans l'ensemble des plaquettes. Comme il a été évoqué précédemment, cette variation est due aux dispersion liées à l'étape de synthèse du diamant dans le réacteur THOR dont l'homogénéité des croissances est garantie par le constructeur jusqu'à 3 pouces. Les paramètres de croissance sont les mêmes pour l'ensemble des plaquettes et la morphologie des grains a été analysée pour les trois cas (Figure 3.2).

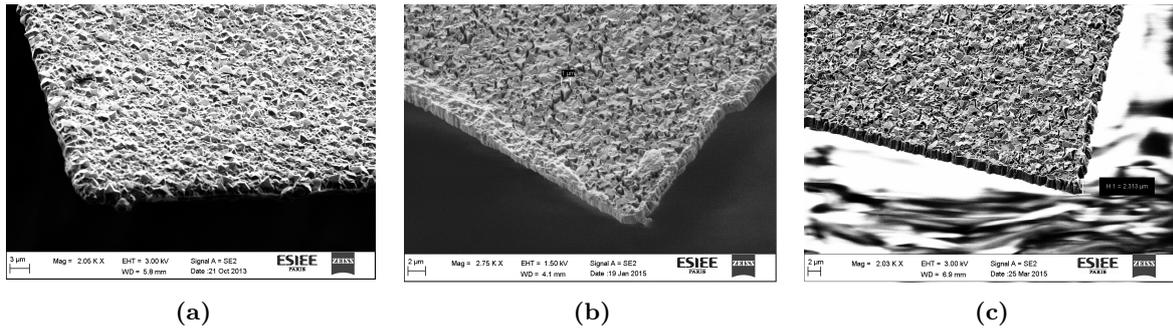


FIGURE 3.2 – Images MEB de la surface des micro-poutres (a) plaquette w1, réalisée à partir de la méthode ensemencement sélectif 1, (b) plaquette w2, réalisée à partir de la méthode ensemencement sélectif 2, (c) plaquette w3, réalisée à partir de la méthode ensemencement sélectif 2

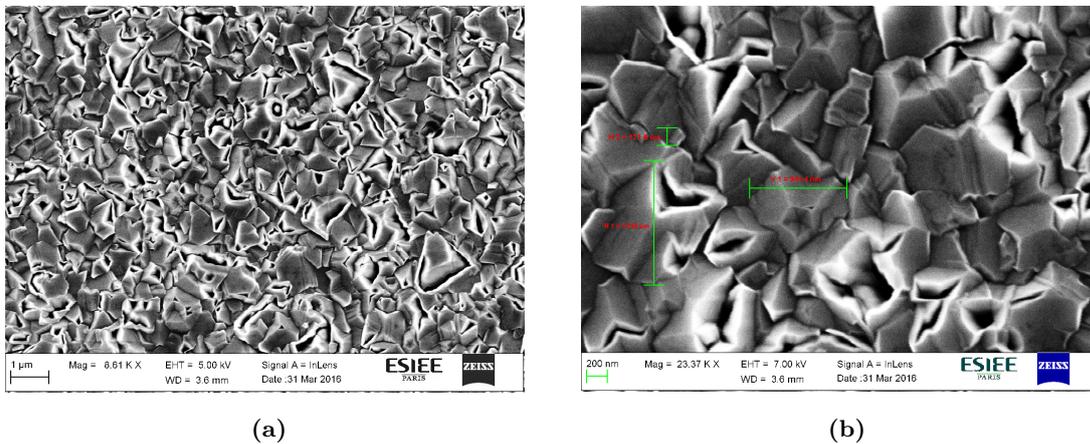


FIGURE 3.3 – Images MEB de la surface des micro-poutres de la plaquette w3 et l’agrandissement sur une zone pour les mesures de la taille des cristaux

La plaquette de la première image MEB (w1) de la [Figure 3.2](#) a été fabriqué suivant la méthode 1 et les autres deux (w2 et w3) suivant la méthode 2 à la même époque. Entre la fabrication de la plaquette w1 et des plaquettes w2 et w3 le réacteur a subi des altérations (manutention) et, même si les conditions de synthèse ont été respectées, les films obtenus peuvent être différents. Comme on peut l’observer sur la figure, la plaquette w1 présente des cristaux de diamant plus grands et bien définis, qui ressortent de la couche de diamant coalescé. Les autres deux plaquettes, fabriquées à la même époque, se ressemblent beaucoup et présentent une surface moins rugueuse mais des intervalles (trous) plus larges entre les cristaux qui forment la base. En effet, d’autres études ont déjà démontrée que la qualité cristalline se dégrade en augmentant le taux de méthane durant la croissance d’un film [[Collins et al., 1989](#), [Tallaire et al., 2014](#)]. Les [Figures 3.2](#) et [3.3](#) nos permettent également de vérifier que la taille des grains est de l’ordre du micromètre et que l’épaisseur mesurée par profilometrie mécanique correspond bien à l’épaisseur de la micro-poutre.

3.2.2 Influence des couches d'oxyde et de polysilicium

La présence de jauges piézo-résistives et des couches d'oxyde ou de nitrure de silicium ont un impact sur les propriétés de résonance des micro-poutres. Pour estimer la fréquence de résonance, le modèle analytique présenté dans le chapitre 1 ne permet pas de considérer l'influence des jauges ni le caractère bi-matériaux de nos poutres. Pour inclure ces particularités au modèle théorique, nous avons choisi d'établir des fonctions de corrections à partir des simulations numériques par éléments finis afin de faciliter l'estimation de la fréquence de résonance et, plus tard, de corriger l'estimation du module d'Young par mesure de la fréquence de résonance.

Pour déterminer l'impact des paramètres géométriques sur la variation de la fréquence de résonance, nous avons réalisé trois séries de simulations sous le logiciel COMSOLTM en variant trois paramètres géométriques : la longueur de la poutre, l'épaisseur de la couche de silicium ou de diamant, l'épaisseur des jauges et des couches d'isolation. Dans le cas des poutres en silicium, étant donné que les couches de silicium, polysilicium et dioxyde de silicium et de nitrure de silicium présentent des caractéristiques très similaires en termes de densité et de module d'élasticité, nous avons considéré comme étant le même matériau. Ainsi, le modèle numérique peut être simplifié comme étant une poutre rectangulaire d'épaisseur $e_{poutre} = e_{si} + e_{ins}$ couvert d'une jauge d'épaisseur $e_{jauge} = e_{poly} + e_{ins}$ où e_{ins} est l'épaisseur total de la couche d'isolation.

Dans le cas des poutres en diamant, le modèle devient plus complexe car il s'agit d'une structure bi-matériau avec les jauges placées sous la poutre. L'épaisseur des jauges étant très petite par rapport à l'épaisseur du diamant et au moins deux fois plus petite que l'épaisseur de la couche isolante qui l'entoure, nous avons simplifié le modèle numérique comme étant une poutre composée de deux matériaux (bilame) en deux couches de même surface. L'épaisseur du diamant varie entre 1.0 et 3.6 μm et l'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium varie de 0.4 à 1.2 μm .

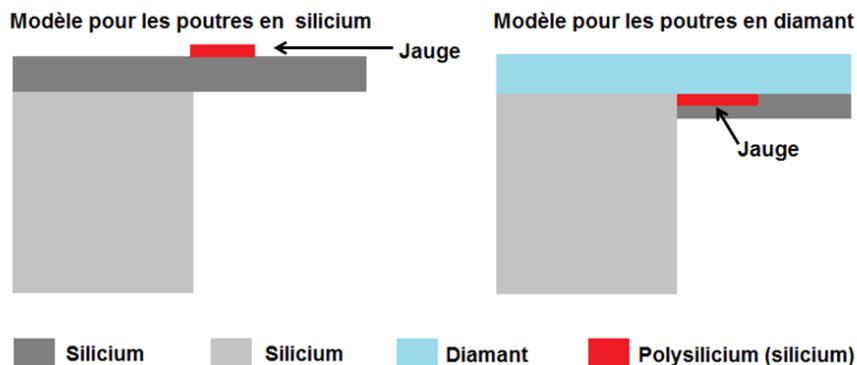


FIGURE 3.4 – Illustration des modèles considérés pour les simulations numériques

La Figure 3.4 illustre les modèles implémentés pour les simulations numériques pour les poutres en silicium (à gauche) et en diamant (à droite). Les résultats des simulations pour

les poutres en silicium sont présentés dans la [Figure 3.5](#) en variant l'épaisseur de la poutre, l'épaisseur des jauges et la longueur de la poutre.

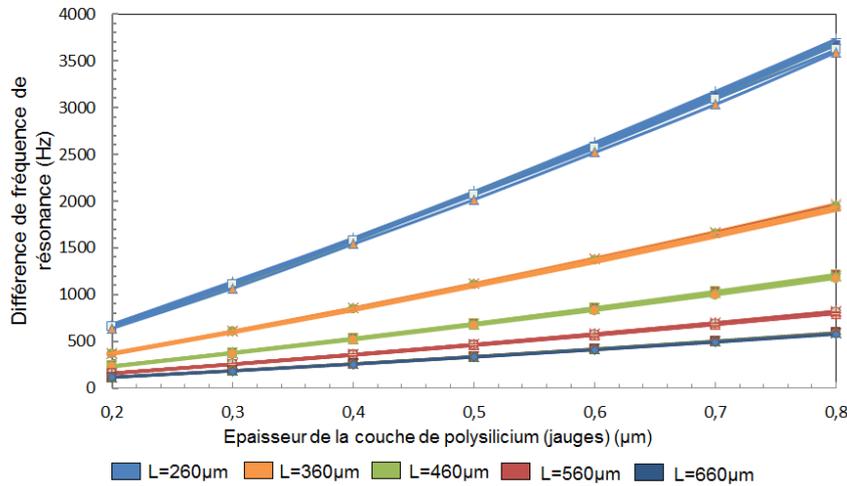


FIGURE 3.5 – Différence de fréquence de résonance d'une poutre en silicium avec jauges par rapport à une poutre sans jauges en fonction de l'épaisseur des poutres (courbes de même couleur), de la longueur et de l'épaisseur des jauges (Freq. avec jauge - Freq. sans jauge)

Comme nous pouvons observer sur le graphique de la [Figure 3.5](#), l'épaisseur de la micro-poutre a très peu d'impact sur la variation de la fréquence de résonance. L'épaisseur des jauges est, en revanche, à prendre en compte. Ainsi, les fonctions de correction des modèles analytiques vis-à-vis des mesures de l'épaisseur sont extraites des données de simulations et exprimés par l'équation :

$$\Delta f_{ep} = Ae_{poly}^2 + Be_{poly} \quad (3.1)$$

Avec A et B des paramètres dont les valeurs dépendent des valeurs de la longueur présentés dans le [tableau 3.2](#).

TABLEAU 3.2 – Paramètres A, B et C de l'équation [3.1](#) pour les cinq longueurs de poutres en silicium

Longueur (μm)	A	B
260	1007.8	4018
360	562.18	2062.1
460	357.79	1253.5
560	248.39	836.89
660	177.95	606.08

Les résultats de simulation pour les poutres en diamant fournissent également les variations relatives des fréquences de résonance d'une poutre avec la couche d'isolation et des jauges par

rapport à une poutre en diamant idéale. La Figure 3.6 présente un exemple de ces résultats pour une poutre de $260 \mu\text{m}$ de longueur pour une plage d'épaisseur du diamant entre 0.8 et $3.6 \mu\text{m}$. L'écart relatif (axe vertical) est calculé comme étant la différence entre la fréquence estimée pour le modèle avec et sans jauges divisée par la valeur de la fréquence de résonance du modèle sans jauges.

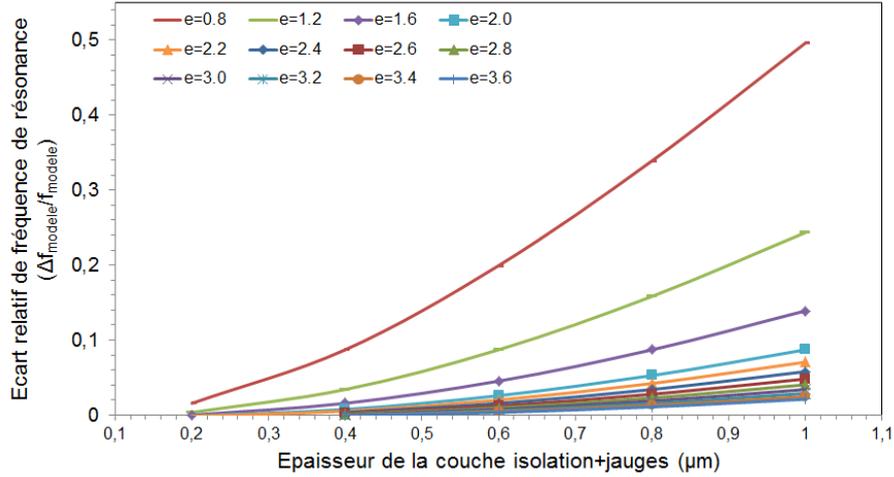


FIGURE 3.6 – Écart relatif de fréquence de résonance d'une poutre en diamant avec couche d'isolation et des jauges par rapport à une poutre en diamant idéale en fonction de l'épaisseur des poutres et de l'épaisseur des jauges pour $L=260 \mu\text{m}$

Différemment de ce que nous observons pour les modèles des poutres en silicium, dans le cas des poutres en diamant, l'épaisseur de la couche de diamant sur la gamme considérée a un impact non-négligeable sur l'écart relatif de fréquence de résonance. En ce qui concerne l'influence de la longueur, nous avons vérifié que ce paramètre a peu d'impact sur l'écart relatif, ce qui est attendu, étant donnée que nous avons adopté un modèle bi-couche homogène dans le sens de la longueur. A partir des résultats obtenus, nous pouvons approcher l'écart relatif de la fréquence de résonance par une fonction polynomiale à l'aide du logiciel MATLAB. L'équation 3.2 permet donc d'écrire un modèle de correction, avec e_{di} l'épaisseur du diamant et e_{si} l'épaisseur totale des couches en oxyde de silicium.

$$\Delta \frac{f}{f_0} = Ae_{di} + Be_{si} + Ce_{di}^2 + De_{di}e_{si} \quad (3.2)$$

TABLEAU 3.3 – Les coefficients approchant l'équation 3.2

Coefficient	A	B	C	D
Valeur	0.1382	0.01874	0.05048	-0.04995

Les simulations numériques pour notre cas concordent avec les prévisions du modèle analytique existant pour la fréquence de résonance d'une poutre bicouche [Whiting et al., 1995].

Toutefois, l'expression 3.2 est plus simple à appliquer et tient compte des propriétés des matériaux utilisées dans notre cas d'étude.

3.2.3 Mesures de longueur et l'influence de la sous-gravure

Comme l'indique le tableau 3.1, la longueur effective des micro-poutres peut varier en fonction de l'étape de libération (DRIE). Cette variation a un impact direct sur les propriétés physiques des poutres car en effet, cette variation équivaut à obtenir une poutre plus courte. Cela ne représente pas vraiment une contrainte en termes des performances d'un capteur car, comme nous avons vu dans le chapitre 2, le capteur est d'autant plus sensible que la poutre est courte, ayant une fréquence de résonance plus élevée. Cependant, la raideur des poutres croît avec l'inverse du cube de la longueur pour une sollicitation orthogonale à la surface de la poutre. Une poutre présentant une raideur trop élevée implique des amplitudes d'oscillation trop faibles et dans le pire des cas, l'impossibilité d'actionner le capteur.

Un autre effet qui vient à s'ajouter, est l'encastrement total des jauges de contrainte. Si la poutre n'est pas correctement libérée, il est possible que la jauge soit complètement localisée à l'intérieur de l'encastrement et que la sollicitation ne soit pas suffisante pour provoquer une déformation mesurable. En effet, le premier jeu de masques a été conçu pour fournir des poutres de longueur $L=260 \mu m$ uniquement. La plaquette $w1$, a été fabriqué à partir de ce premier jeu de masques. Les poutres ont été sous-gravées et par l'effet de l'augmentation de la raideur combiné à l'encastrement quasi-totale des jauges de contrainte, nous n'avons pas pu obtenir un signal $(\Delta R/R)$ mesurable pour notre type d'actuation. Le problème a été solutionné pour le second jeu de masques, en augmentant la longueur des jauges. Nous avons également placé des poutres de différents longueurs afin de caractériser nos structures. Nous avons préféré cette solution pour éviter une réadaptation du procédé ou une augmentation de la longueur de la poutre la plus courte, ce qui produirait une dégradation de la sensibilité. Les caractérisations associées à cette modification seront discutés en détail dans la section 3.5.

Pour estimer la longueur des micro-poutres, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB). Cette technique a déjà été utilisée pour étudier la surface de nos capteurs pendant et après la fabrication et sera également utilisée lors de la caractérisation des traitements de surface. La figure 3.7 montre la mesure de longueur et largeur par imagerie MEB d'une poutre bien gravée et d'une poutre sous-gravée. Avec cette méthode, il a été possible de mesurer avec précision les paramètres géométriques des poutres. Ces mesures seront importantes pour pouvoir corriger les calculs théoriques et estimer l'impact sur la résonance et également pour caractériser les films de diamant par l'estimation du module d'élasticité.

Les poutres en silicium sont en général, bien gravées et ne nécessitent pas de considérations supplémentaires. Pour modéliser l'impact de la sous-gravure sur les propriétés de résonance, nous avons d'abord investigué le type d'encastrement obtenu. La Figure 3.8 (a) montre, aux bords de l'ouverture, des endroits où le silicium a été sous-gravée. Nous pouvons noter que, dans ces zones l'encastrement est non-abrupt et s'étend à $100\mu m$ de profondeur maximum.

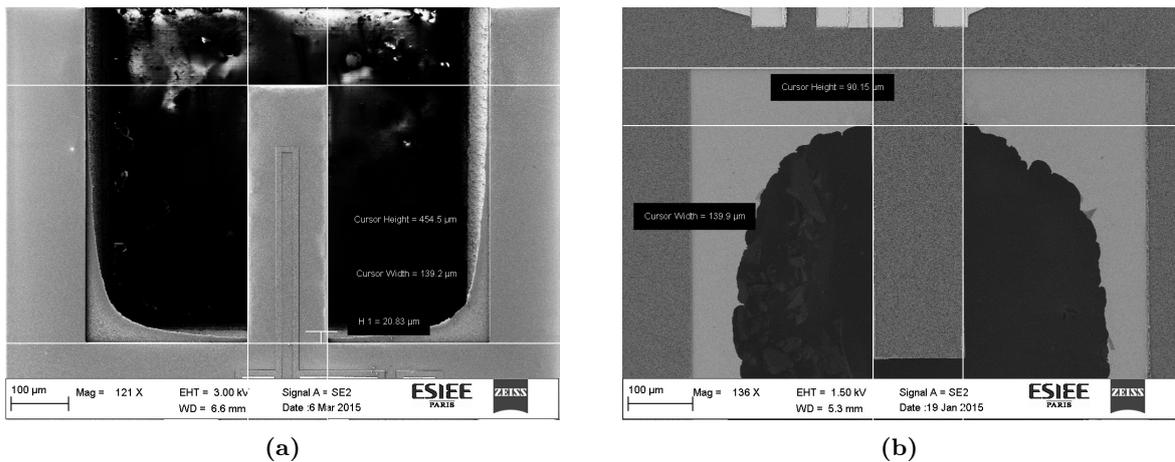


FIGURE 3.7 – Mesure par imagerie MEB des dimensions d’une micro-poutre (a) longueur pour une poutre en silicium libérée (b) mesure de longueur pour une poutre en diamant sous-gravée

A partir de ces considérations, nous avons réalisé des simulations numériques par éléments finis sous le logiciel COMSOL Multiphysics à fin de déterminer l’impact de la sous-gravure sur la réponse fréquentielle des poutres. L’objectif, tout d’abord est de comparer la réponse fréquentielle du modèle présenté dans la [Figure 3.8](#) (c) avec celle d’un modèle équivalent simplifié. Nous avons tout d’abord considéré le cas de la [Figure 3.9](#) (a) partant du principe que l’effet de sous-gravure est équivalent à raccourcir la poutre. A partir des caractérisations géométriques nous avons vérifié que l’encastrement avance au maximum de $50 \mu m$ dans le sens de la longueur de la poutre.

Comme le montre le résultat de la simulation ([Figure 3.9](#) (c)), il n’est pas cohérent d’approximer l’encastrement non-abrupte créé par l’effet de sous-gravure comme étant une poutre plus courte. Pour prendre en compte l’impact de la sous-gravure nous établirons une fonction de correction, en approchant le rapport entre les fréquences de résonance des deux modèles par une équation dont les coefficients sont dépendants des paramètres géométriques de la poutre. Pour déterminer cette fonction, une série de simulations numériques a été effectuée en utilisant les 5 longueurs des poutres et 12 valeurs pour d_{anc} allant de 0 à $50 \mu m$. Comme la largeur est constante pour toutes les poutres et l’impact de l’épaisseur (sur notre plage de variation) est négligeable sur les résultats de simulation, nous n’avons pas pris ces paramètres en compte pour déterminer la fonction de correction. Le résultat des simulations paramétriques sont présentés dans la [Figure 3.10](#).

Dans la [Figure 3.10](#) (a) nous avons tracé la variation de la fréquence de résonance de 5 poutres de longueur variées en fonction de la distance de sous-gravure. Nous avons déterminé la fonction qui ajuste les courbes. Nous avons obtenu ainsi :

$$\text{Poutre } L=260 \mu m : \Delta f_{anc} = 10771d_{anc}$$

$$\text{Poutre } L=360 \mu m : \Delta f_{anc} = 3739d_{anc}$$

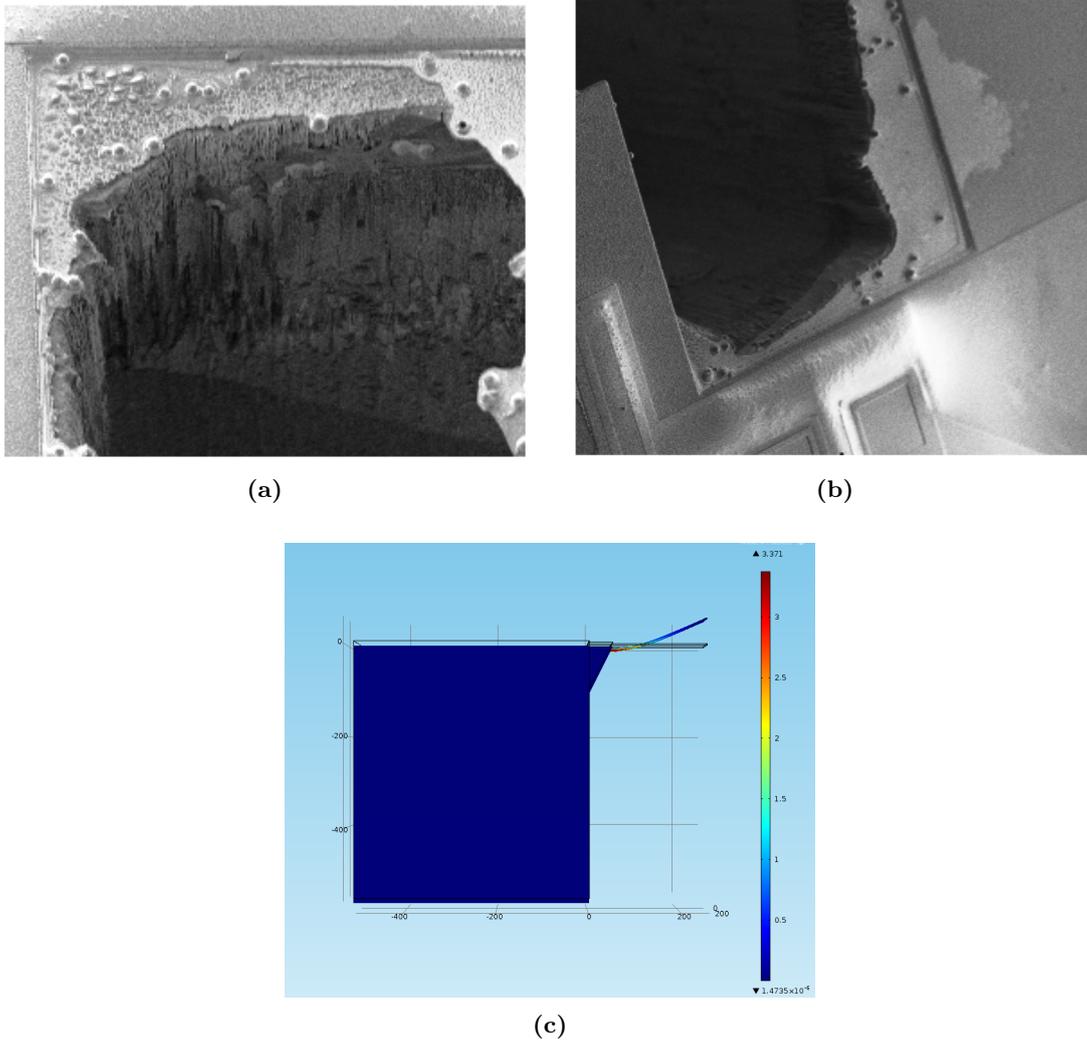


FIGURE 3.8 – Image MEB des zones de sous-gravure (a et b) et modèle d’une poutre sous-gravée (c)

Poutre $L=460 \mu m$: $\Delta f_{anc} = 1724 d_{anc}$

Poutre $L=560 \mu m$: $\Delta f_{anc} = 930,9 d_{anc}$

Poutre $L=660 \mu m$: $\Delta f_{anc} = 561,5 d_{anc}$

Pour f_{anc} en Hz et d_{anc} en μm . En traçant la variation du coefficient de ces cinq courbes en fonction de la longueur de la poutre on obtient le graphique de la [Figure 3.10](#) (b). Nous pouvons maintenant, par régression linéaire, exprimer la fonction qui approche le facteur de correction à ajouter à la valeur de la fréquence de résonance d’une poutre de longueur L lorsque celle-ci présente une distance de sous-gravure d_{anc} :

$$\Delta Z_{anc} = (c_1 L^{c_2}) d_{anc} \quad (3.3)$$

Avec $c_1 = 3.024 \cdot 10^{-8}$ et $c_2 = -3,222$.

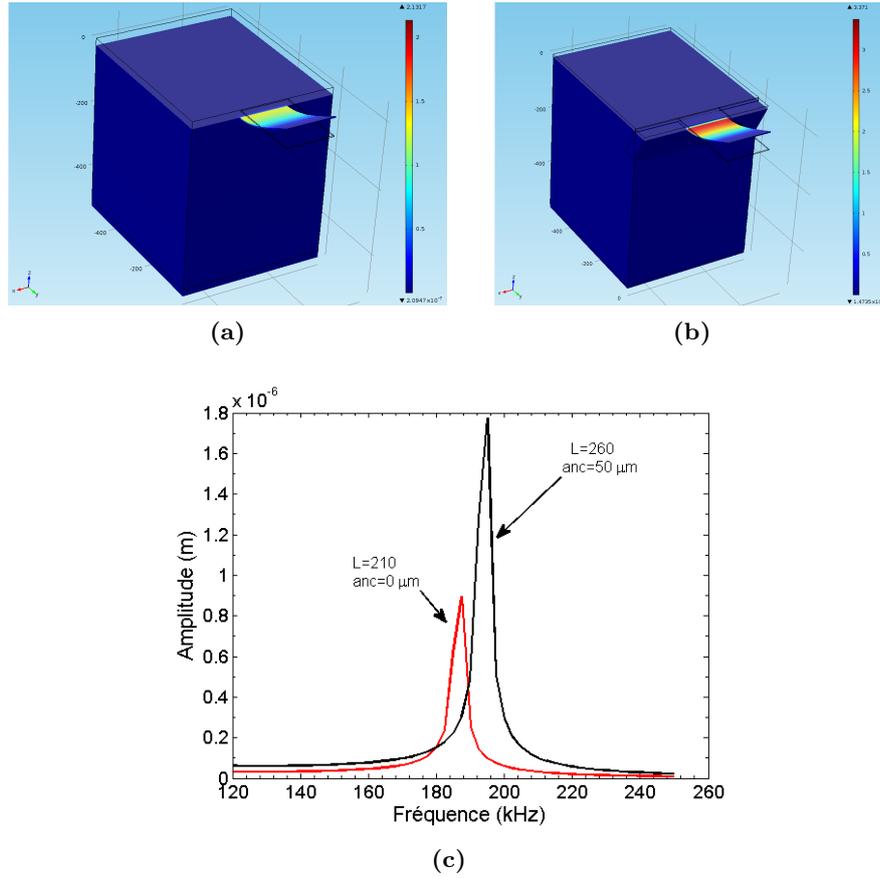


FIGURE 3.9 – (a) Modèle éléments finis d’une poutre en diamant avec $L=210 \mu m$ et encastrement $d_{anc} = 0$ (b) Modèle éléments finis d’une poutre en diamant avec $L=260 \mu m$ et encastrement $d_{anc} = 50 \mu m$ (c) Réponse fréquentielle des modèles a (en rouge) et b (en noir) - Les deux modèles ne sont pas équivalents

Ainsi, la fréquence de résonance corrigée pour chaque longueur est :

$$f_{corrigé} = f_o(1 + Z_{anc}) \quad (3.4)$$

Cette fonction sera utilisée pour corriger la valeur de la fréquence de résonance théorique, permettant de comparer le modèle des poutres résonantes dans l’air et les mesures dans la prochaine section. Il faut noter également que la précision de la détermination du module de Young des couches en diamant (section 3.4.2) par la méthode de mesure de la fréquence de résonance dépend de la précision de l’estimation des paramètres géométriques. Il est donc essentiel de prendre en compte les décalages en fréquence occasionnés par une variation des paramètres géométriques. Ceci peut dorénavant être effectué en utilisant les équations 3.1, 3.2 et 3.4.

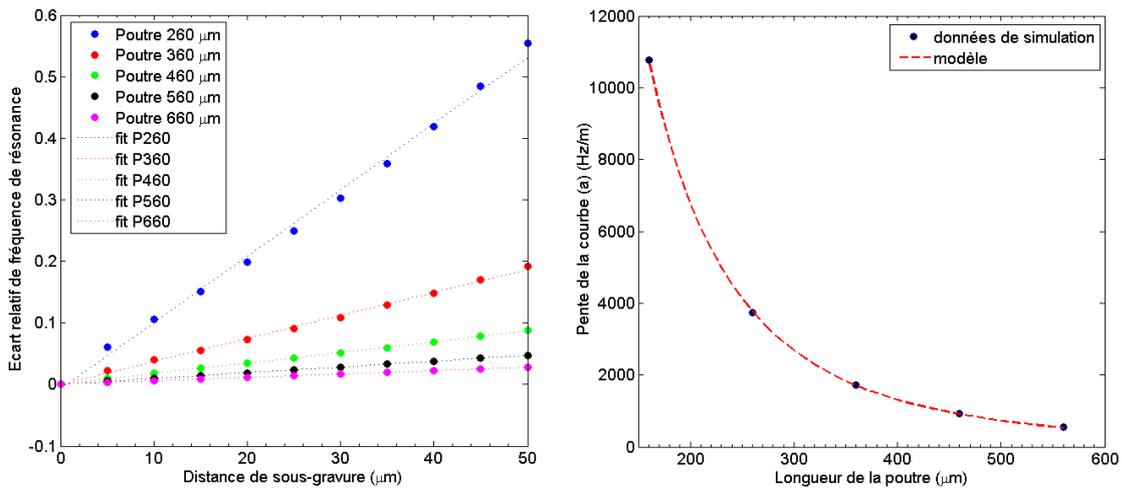


FIGURE 3.10 – (a) Écart relatif de fréquence de résonance en fonction des distances de sous-gravure. (b) La pente de la courbe (a) en fonction de la longueur de la poutre

3.3 Caractérisation des propriétés de résonance

Pour mesurer les propriétés de résonance de nos micro-poutres, nous utilisons la technique de vibrométrie laser. Pour cela, nous disposons d'un vibromètre commercial de la société PolytecTM. Cet équipement est composé d'une source laser émettant entre 620 nm et 690 nm, d'un interféromètre à fibre optique (OFV511), d'un démodulateur OFV3001 (Polytec GmbH) et d'un analyseur de réseau Agilent 89410A. Au coeur de chaque vibromètre laser, il y a un transducteur optique qui permet de déterminer avec une très bonne précision la vitesse et le déplacement des vibrations émises par la microstructure. La technologie est basée sur l'effet Doppler, ou la détection du déplacement de fréquence de la lumière de retour dispersée sur une surface en mouvement. Le principe de mesure est illustré par la Figure 3.11.

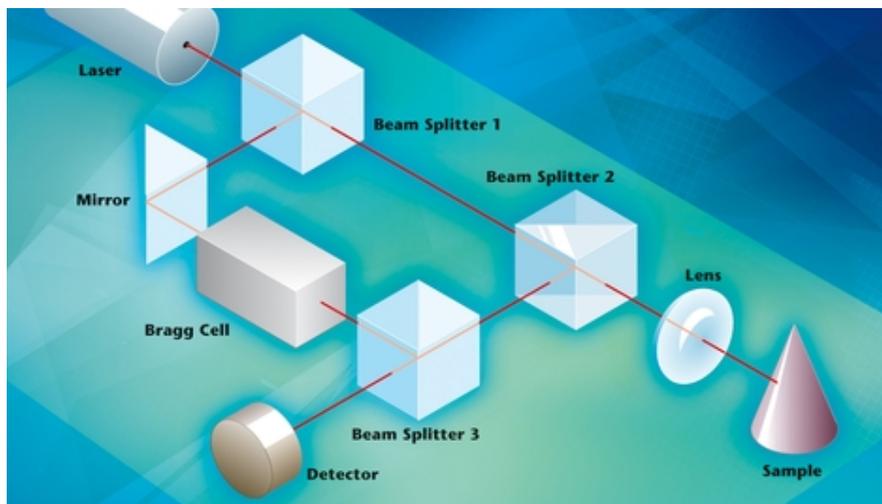


FIGURE 3.11 – Principe de la vibrométrie laser - Polytec [2016]

3.3. CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS DE RÉSONANCE

Dans la [Figure 3.11](#) le faisceau laser est dédoublé par le *Beamsplitter 1* dans un faisceau de référence et un faisceau de mesure. A l'aide d'un deuxième *beamsplitter* et d'une lentille, les faisceaux de mesure sont focalisés sur l'objet à caractériser, qui le reflète. Ce faisceau réfléti est maintenant divisé et détourné vers le bas par le *Beamsplitter 2*. Il est alors fusionné avec le faisceau de référence par le troisième séparateur de faisceau et sont alors dirigés sur le détecteur.

Puisque la longueur de trajet du faisceau de référence est constante au fil du temps, un mouvement de l'objet à l'étude produit d'un modèle foncé et lumineux (de frange) typique de l'interférométrie sur le détecteur. Un cycle complet de *darkbright* sur le détecteur correspond à un déplacement d'objet exactement de la moitié de la longueur d'onde de la lumière utilisée.

En ce qui concerne notre dispositif, il permet de mesurer des amplitudes d'oscillation comprises entre quelques dizaines de nanomètre et quelques micromètres sur une gamme de fréquence comprise entre 100 Hz et 20 MHz. Les mesures de fréquence de résonance sont effectuées sur un analyseur de réseau couplé avec un générateur de signaux. Le générateur fournit un signal à une cellule piézoélectrique sur laquelle les dispositifs sont fixés afin de les faire vibrer. Le signal d'excitation (signal d'entrée) ainsi que le signal du vibromètre démodulé (signal de sortie) sont acquis par l'analyseur de réseau. Un balayage en fréquence du signal d'excitation permet d'extraire la réponse fréquentielle des micro-poutres. La [Figure 3.12](#) présente le banc de caractérisation décrit.

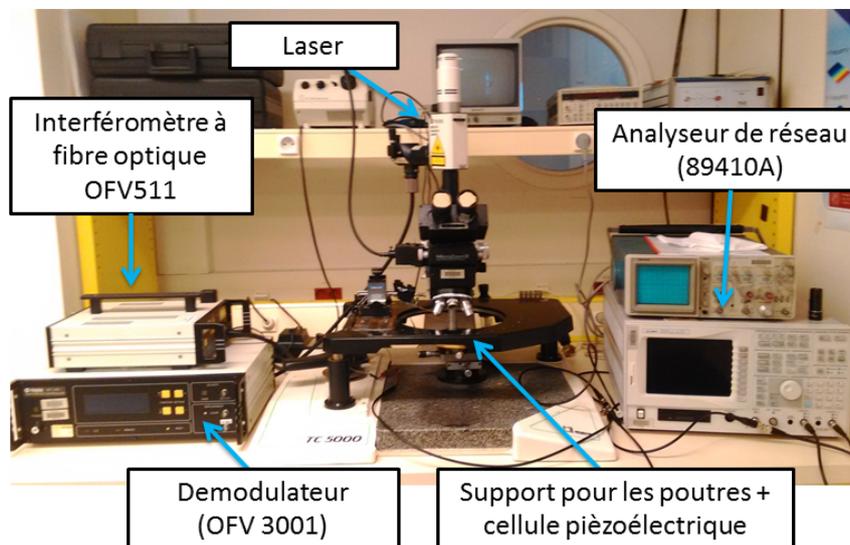


FIGURE 3.12 – Banc de caractérisation des propriétés de résonance des micro-poutres

La [Figure 3.13](#) présente une mesure typique du profil de fréquence d'une poutre réalisée par vibrométrie laser (courbe en noir). Il est également possible (à partir d'un analyseur de réseau modèle plus récent, le Tektronix RSA3303B) d'enregistrer le profil en fréquences. Pour déterminer la valeur de la fréquence de résonance et du coefficient de qualité, nous avons conçu un algorithme d'ajustement de courbes qui permet d'estimer ces valeurs pour chaque

mesure à partir d'une fonction ajustée sur les données (courbe en rouge).

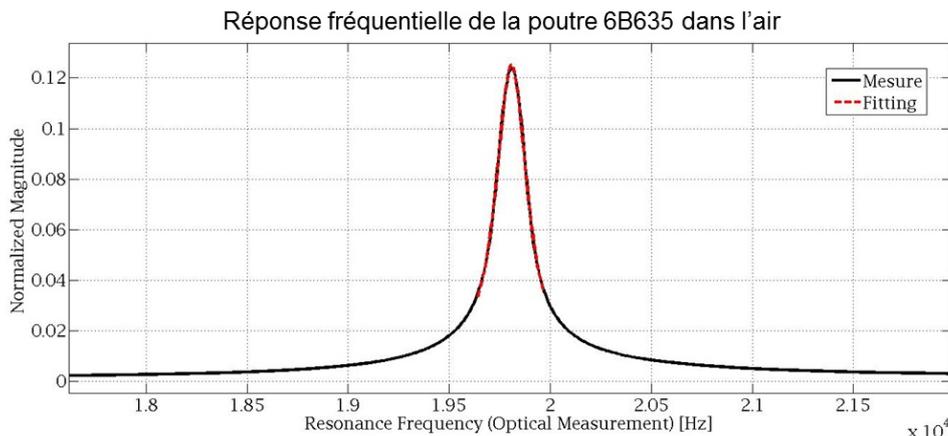


FIGURE 3.13 – Réponse fréquentielle d'une poutre obtenue par vibrométrie laser et *fitting* d'une courbe pour estimation de la fréquence et du coefficient de qualité

Les tableaux 3.5 et 3.6 présentent quelques exemples de résultats des caractérisation pour le silicium et pour le diamant (différentes longueurs) avec les respectives estimations théoriques (modèle pour des micro-poutres vibrant dans l'air présenté en chapitre 1) et les corrections reposant sur les mesures géométriques. Nous avons sélectionné uniquement des poutres sans défauts de sous-gravure (ancrages). Les valeurs des paramètres utilisés pour ce calcul sont listées dans le tableau 3.4.

TABLEAU 3.4 – Paramètres utilisées pour l'estimation des fréquences de résonance présentées en tableau 3.6

E_{diamant} (GPa)	E_{silicium} (GPa)	ρ_{diamant} (kg.m ⁻³)	ρ_{silicium} (kg.m ⁻³)	Viscosité air (Pa.s)	ρ_{fluide} (kg.m ⁻³)
1000	129	3507	2330	$18,5 \cdot 10^{-6}$	1,177

Dans le tableau 3.6 nous présentons les valeurs de fréquence estimées à partir des mesures pour trois modèles : le premier, la résonance dans le vide (équation 1.2), le deuxième est le modèle de Saader, présenté dans le chapitre 1 (voir annexe 5.4) pour les poutres dans l'air, et finalement le modèle de Sader en tenant compte des correction géométriques présentées au début de ce chapitre.

Comme nous pouvons le déduire à partir du tableau, le modèle de Saader-Mali s'approche de la estimation de la valeur réelle de la fréquence (mesurée) dans l'air. Les corrections intrinsèques à nos géométries appliquées au modèle sont fondamentales pour améliorer l'estimation. Nous avons alors confirmé la validité des modèles de corrections établis par simulations numériques. Nous pouvons également conclure, en comparant les valeurs du facteur de qualité

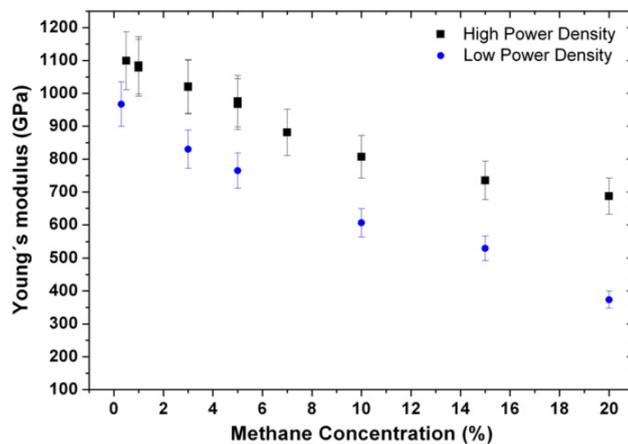
TABLEAU 3.5 – Mesures des dimensions de cinq poutres en diamant et en silicium

Plaquette	Poutre	Longueur (μm)	Épaisseur totale (μm)	e_j (μm)
Silicium	1	260	6.9	0.6
	2	360	6.9	0.6
	3	460	6.9	0.6
	4	560	6.9	0.6
	5	660	6.9	0.6
Diamant	1	260	3.20	0.6
	2	360	3.13	0.6
	3	460	3.22	0.6
	4	560	2.75	0.6
	5	660	2.86	0.6

estimées et mesurées, que les pertes mécaniques de nos poutres sont majoritairement dues à l'amortissement visqueux (l'unique perte modélisée dans notre modèle).

3.4 Caractérisation des couches de diamant synthétisées

Comme évoqué dans le chapitre 1, l'intérêt de l'utilisation du diamant de synthèse tient dans les propriétés mécaniques qu'il exhibe. Afin de concevoir des structures résonantes en diamant polycristallin, des informations précises sur les propriétés doivent être accessibles. Cependant ces dernières sont fortement dépendantes des conditions de synthèse [Williams and Glass, 1989, Williams et al., 2010, Williams, 2011]. Ainsi, les travaux de Williams illustrent cet aspect en investiguant, par exemple, le module d'Young des couches de diamant synthétisé en fonction de la concentration de méthane utilisée pendant l'étape de croissance du diamant (Figure 3.14).

**FIGURE 3.14** – Le module de Young en fonction de la concentration de méthane dans procédé pour deux densités de puissance [Williams et al., 2010]

Bien que nous n'ayons pas modifié les paramètres de synthèse utilisé dans notre procédé,

TABLEAU 3.6 – Mesures et estimation théoriques (Sader-Maali) avec et sans corrections géométriques des propriétés de résonance des poutres en diamant et en silicium du tableau 3.5

Plaquette	Poutre	Mesure Freq. Rés. (Hz)	Mesure Q	Estimation Freq. Rés. vide (Hz)	Estimation Freq. Rés. Sader-Maali air(Hz)	Estimation Freq. Rés. Sader-Maali air corrigé (Hz)	Estimation Q
Silicium	1	124241	593,2	122911	122311	124892	640
	2	66677	444,9	64111	63779	66357	469
	3	42084	412,6	39266	39052	41628	369
	4	28414	343,1	26494	26342	28917	304
	5	19971	226,5	19074	18959	21533	257
Diamant	1	136894	322,2	104903	103993	134079	338
	2	69221	274,4	53245	527389	673306	233
	3	43571	254,3	33771	33444	43254	196
	4	25652	178,6	18699	18460	22375	119
	5	18015	159,7	14151	13971	17188	109

les opérations de maintenance et les dispersions intrinsèques du procédé peuvent résulter en des modifications entre les plaquettes. Il convient donc d’investiguer les propriétés physiques du matériau, notamment son module d’élasticité et sa masse volumique.

La plupart des techniques de caractérisation nécessitent la fabrication de micro-structures ou des bancs de caractérisation dédiés. Toutefois, des recherches antérieures sur la caractérisation micro-mécanique ont montré qu’il est possible de déterminer le module d’Young à partir de caractérisations *in situ*, c’est à dire, directement à partir des dispositifs fabriqués. Dans ce cas, le module d’élasticité impliquent des mesures (de fréquence de résonance et de déflexion) sur les micro-poutres [Hopcroft et al. \[2005\]](#), [Gupta et al. \[1996\]](#). Nous proposons donc, deux tests mécaniques pour déterminer le module de Young du diamant polycristallin :

1. Estimation de E à partir de la fréquence de résonance : Dans cette méthode, pour avoir une meilleure précision, il est nécessaire de connaître la masse volumique du matériau et des mesures précises de la géométrie des capteurs doivent être réalisées.
2. Estimation de E à partir de la mesure de la déflexion des poutres : Cette méthode nécessite également de données précis sur la géométrie des capteurs (épaisseur) et ne dépend pas de la mesure de la fréquence de résonance ou de la masse volumique.

Ainsi, les sections suivantes présentent les expérimentations menées afin d’estimer le module de Young du diamant à partir des méthodes citées.

3.4.1 Caractérisation par spectroscopie Raman

3.4.1.1 Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie vibrationnelle reposant sur l'interaction rayonnement lumineux-matière qui vise à déterminer les constituants des systèmes analysés. La lumière étant une onde électromagnétique, son champ électrique peut interagir avec les électrons du matériau, induisant ainsi un moment dipolaire. Le moment dipolaire induit dépend de la force des champs électriques incidents et de la polarisabilité des molécules constituant le matériau. La relaxation du moment dipolaire engendre la réémission de photons. La majorité des photons sont réémis à une fréquence identique à celle du rayonnement incident. Il s'agit là de la diffusion dite de Rayleigh. La désexcitation peut également se produire par un mélange de relaxation vibrationnelle et d'émission de photons. L'énergie de ces photons et la fréquence du faisceau réémis est alors légèrement différente de celle du rayonnement incident. Il s'agit de la diffusion Stokes et anti-Stokes. Le décalage entre la fréquence du rayonnement et la fréquence du faisceau réémis par la diffusion de Stokes est caractéristique de la fréquence vibrationnelle des constituants du milieu. Ce sont donc ces émissions qui sont mesurées par la spectroscopie Raman.

La mesure de la réponse optique d'un échantillon excité à une longueur d'onde connue permet de remonter à la nature des atomes le constituant, leur organisation et les forces qui les lient. Ces paramètres sont caractéristiques du matériau étudié de telle sorte que le spectre Raman permet son identification en le comparant à une base de données.

En ce qui concerne la partie instrumentale, le fonctionnement du micro-spectromètre utilisé repose sur le schéma de principe de la [Figure 3.15](#). Tout d'abord une source laser est associée à un ensemble d'optiques afin d'obtenir une excitation monochromatique et cohérente qui illumine un échantillon. Le phénomène Raman se produisant, la réponse optique est alors collectée à travers ce même objectif puis est filtrée à l'aide d'un filtre dit *edge* permettant l'atténuation de la raie Rayleigh. Dans le cadre de la spectrométrie Raman dispersive, un réseau de diffraction est alors employé. Finalement, les intensités dispersées sont quantifiées à l'aide d'un détecteur de type CCD (*Charge Coupled Devices*).

3.4.1.2 Caractérisation physique des micro-poutres en diamant par spectroscopie Raman

Dans le cadre de cette étude, les analyses ont été réalisées sur un micro-spectromètre Raman LabRAM HR évolution¹. Dans la configuration utilisée, le système dispose d'un jeu de deux lasers aux longueurs d'onde 633 nm et 405 nm. Les puissances de ces sources d'excitation sont respectivement 5 mW et 10 mW et sont focalisées sur l'échantillon à l'aide d'un objectif de microscope. Le réseau utilisé est un réseau holographique de 1 800 *tr/mm*

1. HORIBA Jobin Yvon SAS

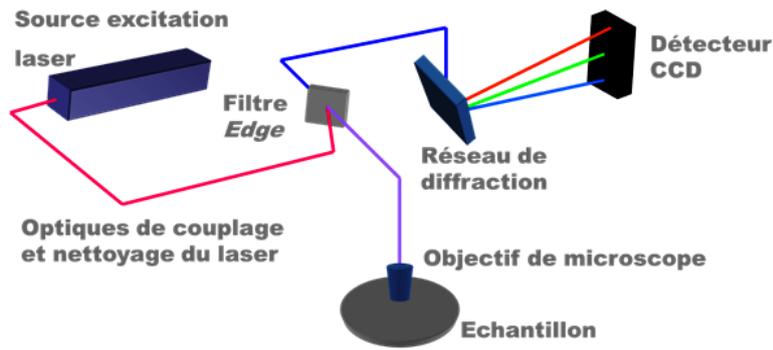


FIGURE 3.15 – Illustration du principe de fonctionnement d'un microspectromètre Raman droit confocal

blazé. Les échantillons sont déposés sur une table motorisée XY-Z qui permet la réalisation de la cartographie Raman.

L'étalonnage est réalisé avant chaque séance de caractérisation à l'aide d'une plaquette de silicium. En effet, le silicium possède une bande de diffusion caractéristique à $520,7 \text{ cm}^{-1}$, ce qui permet de calibrer la linéarité de la réponse du capteur CCD en fonction de la longueur d'onde. La taille de volume sondé par le laser est de l'ordre du μm^3 , la résolution spatiale du signal est quant à elle en deçà du cm^{-1} . L'ensemble des spectres sont obtenus en cinq acquisitions d'une seconde sur la plage spectrale $1250 - 1700 \text{ cm}^{-1}$. Les spectres affichés sont la moyenne des acquisitions et ce afin de diminuer le bruit de mesure.

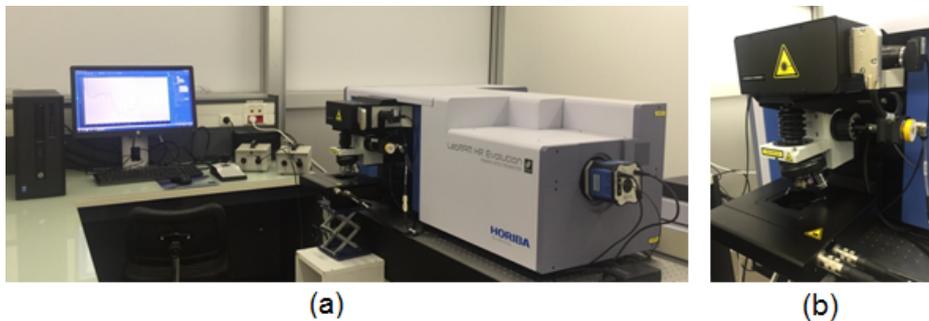


FIGURE 3.16 – (a) Microspectromètre Raman LabRam (b) Zoom sur le microscope

Les spectres sont traités à l'aide du logiciel commercial LabSpec 6. La correction du signal de fond est incluse dans le processus d'ajustement des courbes, en utilisant une ligne de base polynomiale du second ordre. La forme des bandes de diffusion est automatiquement déterminée en fonction des cas entre des formes Lorentzienne et Gaussienne.

Le spectre type relatif à un film de diamant polycristallin présente différentes raies exploitables situées à 1332 , 1350 et 1550 cm^{-1} . La raie à 1332 cm^{-1} de forme Lorentzienne, correspond à la vibration des liaisons $c - c$ du carbone hybridé sp^3 . Cette bande de diffusion est par conséquent attribuée à la phase diamant [Zaitsev, 2013]. La raie située à 1550 cm^{-1} , quant à elle, résulte des vibrations d'élongation des liaisons carbone sp^2 . Elle est associée à

la phase graphite et est communément appelée *bande G*. Sa forme est en outre de type Gaussienne centrée sur la plage $[1\ 520 ; 1\ 610]\text{ cm}^{-1}$. Enfin, la raie à $1\ 350\text{ cm}^{-1}$, appelée bande D, est de forme Lorentzienne et est comprise entre $1\ 310$ et $1\ 450\text{ cm}^{-1}$. Elle est induite par les vibrations des cycles de carbone formant les plans de graphène dans le graphite et est donc également associée à la phase sp^2 .

La connaissance *a priori* de la position des bandes de diffusion permet d'objectiver la qualité cristalline des films de diamant par la proportion de phase diamant. McNamara [1992] proposent ainsi après lissage des spectres, suppression du signal de fond et intégration du spectre, d'évaluer la proportion de phase sp^2 vis-à-vis de celle du diamant en employant la relation [McNamara, 1992, Ballutaud et al., 2008] :

$$r_{sp^3} = 100 \frac{I_G}{75I_{diamant} + I_G} \quad (3.5)$$

où $I_{diamant}$ et I_G représentent les intensités des pics intégrés respectivement du diamant et du graphite.

Cette caractérisation vise à déterminer le rapport sp^2/sp^3 des films de diamant réalisés. Ce rapport est caractéristique de la qualité cristalline des films de diamant et permet en outre d'évaluer les masses volumiques de ces derniers. A partir de la Formule 3.5 donnant la proportion de phase sp^3 par rapport à la phase graphite, il est en effet possible d'exprimer la masse volumique du film à partir de la relation :

$$\rho_{film} = \frac{P_{sp^3}}{100} \cdot \rho_{diamant} + \left(1 - \frac{P_{sp^3}}{100}\right) \cdot \rho_{graphite} \quad (3.6)$$

où $\rho_{diamant}$ représente la masse volumique du diamant égale à $3\ 520\text{ kg.m}^{-3}$ selon Sahli [1997]. En ce qui concerne la phase sp^2 , sa masse volumique est selon la littérature comprise entre $1\ 800$ et $2\ 300\text{ kg.m}^{-3}$ suivant l'état cristallin de la phase sp^2 . Dans le cadre de la caractérisation qui est présentement effectuée, la valeur de la dite masse volumique est fixée à $2\ 050\text{ kg.m}^{-3}$.

Les caractérisations sont réalisées sur 9 poutres issues de deux plaquettes différentes, le *Wafer* 1 et le 2. Neuf points de mesure ont été choisis : trois en bout de poutre et six de part et d'autre de l'encastrement (Figure 3.17).

La Figure 3.18 présente les moyennes des 5 spectres en chacun des points de mesure. Sont présents sur chaque mesure les pics associés aux phases sp^3 et sp^2 . En plus, sur la moitié des spectres effectués à l'encastrement un pic à 520 cm^{-1} est présent, signant de fait la présence du substrat de silicium pour la moitié des points choisis. Ceci est en parfaite cohérence avec la Figure 3.17.

Après acquisition du spectre, suppression du signal de fond et lissage, les données sont traitées par une routine sur MATLAB permettant d'intégrer les pics détectés. A partir des équations 3.5 et 3.6 et la valeur de l'intensité des pics intégrés, nous pouvons estimer les valeurs de masses volumiques : pour le wafer w1 à $3505, 75 \pm 1, 6\text{ Kg.m}^{-3}$ et pour le wafer w2 à $3507, 41 \pm 4, 5\text{ Kg.m}^{-3}$

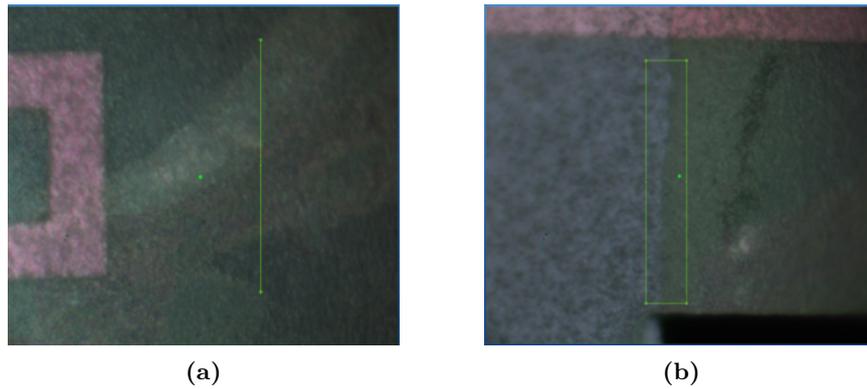


FIGURE 3.17 – Photographie illustrant la position des points de mesures réalisées

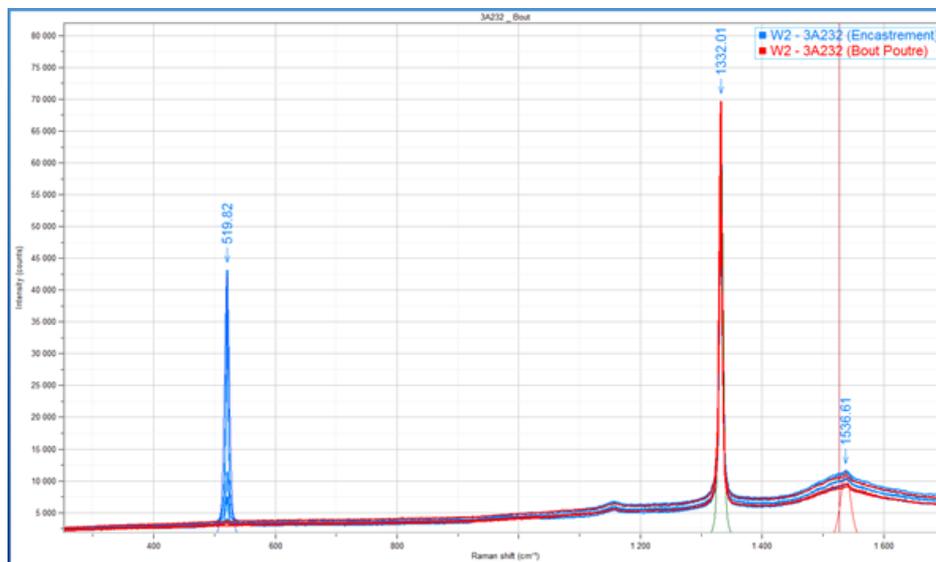


FIGURE 3.18 – L'ensemble des spectres issus de la moyenne des données recueillies en chaque point de mesure

3.4.2 Estimation module d'Young par mesure des propriétés de résonance

Cette méthode consiste à estimer le module d'Young (E) à partir de l'équation 3.7 en utilisant les mesures des dimensions des poutres et de f_n . Puisque les structures fabriquées présentent des jauges et des couches d'isolation et également des effets de sous-gravure pour les couches en diamant, les fonctions de correction développées dans la section 3.2 ont été utilisées pour corriger le modèle analytique.

$$f_o = \frac{\lambda_1^2 e}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{E^*}{12\rho_{poutre}}} \quad (3.7)$$

Ainsi, les fréquences mesurées correspondent, dans notre modèle de correction, aux fréquences corrigées. La fréquence f_n peut être estimée en faisant le chemin inverse et en estimant à partir des mesures, la fréquence de résonance du modèle théorique. C'est à partir

TABLEAU 3.7 – Valeurs des paramètres mesurés et estimés pour deux films de diamant et le module de Young extrait à partir des mesures et des corrections

Plaquette	Poutre	e_{poutre} μm	L μm	d_{anc} μm	ρ_{poutre} $Kg.m^{-3}$	Fréquence (Hz)	$E^*(GPa)$	$E(GPa)$
w1	1	2,37	260	40	3505,75	126857	906,39	901,95
	2	2,11	260	50	3505,75	115975	936,42	931,84
	3	2,80	260	50	3505,75	185400	894,34	889,96
w2	1	1,83	260	0	3507,41	56413	956,15	951,47
	2	1,64	260	5	3507,41	47334	913,12	908,65
	3	1,73	260	0	3507,41	49019	889,84	885,48

du modèle théorique (équation 3.7) que nous pouvons alors estimer la valeur du module de Young équivalent :

$$E^* = f_o^2 \frac{48\pi^2 \rho_{poutre} L^4}{\lambda_1^4 e^2} \quad (3.8)$$

Étant donné que la largeur des micro-poutres n'est pas négligeable par rapport à la longueur, le module de Young apparent (E^*) des poutres n'est pas égal au module d'élasticité (E) du film. L'équation permettant de lier les deux paramètres est :

$$E^* = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (3.9)$$

avec ν le coefficient de poisson du diamant ($\nu \approx 0.07$) [Djemia et al., 2001]. Comme ce coefficient n'a pas pu être estimé, nous nous sommes contentés de présenter l'estimation pour E et E^* à partir de la valeur de référence. Le tableau 3.7 présente les mesures géométriques pour 3 poutres de chaque plaquette W1 et W2, la valeur de la fréquence de résonance mesurée, la valeur de la masse volumique estimée par analyse Raman et le module de Young calculé en tenant compte des corrections géométriques.

Les résultats présentés dans le tableau 3.7 rapportent une estimation du module de Young à 907,91 GPa (écart type = 21,56) pour la plaquette w1 et 915,2 GPa (écart type = 33,48) pour la plaquette w2. Ces résultats indiquent une dégradation du module de Young par rapport au diamant monocristallin (1200 GPa). Cela peut être expliqué par le taux élevé de méthane (2%) utilisée pour la croissance de diamant pour les deux plaquettes. L'hypothèse est cohérente avec les observations décrites dans la littérature et présentées dans la Figure 3.14. Toutefois, si nous considérons la puissance utilisée (4kW), ces résultats sont incohérents vis-à-vis des observations de Bongrain [2011], pour lesquelles l'estimation du module de Young, aux mêmes conditions de puissance et taux de méthane, s'élève à 1079 GPa (écart type = 34,4). En effet,

étant donnée que l'estimation se fonde sur la mesure de plusieurs paramètres de la poutre et sur la mesure de la fréquence de résonance (qui dépend des conditions environnementales), une erreur commise sur une mesure peut affecter, de façon conséquente, l'estimation du module d'élasticité. Si l'on considère l'équation 3.8, l'incertitude relative de la valeur de E vis-à-vis des mesures est :

$$\frac{\Delta E}{E} = 2 \frac{\Delta f_o}{f_o} + \frac{\Delta \rho_{poutre}}{\rho_{poutre}} + 4 \frac{\Delta L}{L} + 2 \frac{\Delta e}{e} + 2 \frac{\Delta \nu}{\nu} \quad (3.10)$$

Ainsi, une erreur sur la mesure de la fréquence de résonance, par exemple, entraîne le double sur l'estimation de E. L'équation 3.10 nous montre que, en tout cas, la méthode de l'estimation indirecte n'est pas le choix idéal pour une estimation précise du module d'élasticité. La section suivante abordera une seconde méthode d'estimation afin de fournir une alternative permettant de réduire l'incertitude de mesure.

3.4.3 Estimation du Module de Young par mesure de la déflexion

Pour estimer le module de Young à partir des mesures de déflexion de nos poutres, nous nous basons sur une méthode d'estimation des propriétés mécaniques des micro-poutres appelé M-Test [Osterberg and Senturia, 1997, Hopcroft, 2002]. La méthode fait usage d'un profilomètre mécanique, instrument commun dans les laboratoires MEMS servant à mesurer des distances verticales. Le principe du M-Test consiste à utiliser le profilomètre pour appliquer une force et enregistrer simultanément la position verticale et horizontale du stylet, produisant un tracé de données de déviation verticale, d, par rapport à la position horizontale, x. La position verticale qui est mesurée à chaque position x peut être considérée comme la flèche d'une poutre avec une longueur $L = x$. Essentiellement, les n données issus du profilomètre contenant les mesures de position d et x peuvent être considérées comme étant n poutres individuelles, chacune mesurant une longueur x. La Figure 3.19 illustre le principe de la mesure

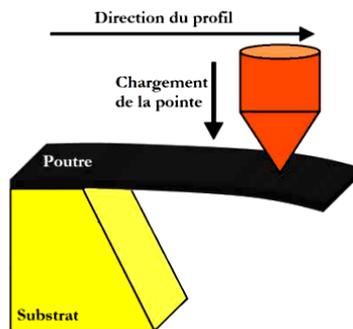


FIGURE 3.19 – Déplacement d'une pointe sur une micro-poutre

3.4.3.1 Modèle théorique

Considérons le modèle présenté dans la Figure 3.20 avec l , la largeur de la poutre, e l'épaisseur totale, L la longueur et δ la déflexion engendrée par une force d'intensité F .

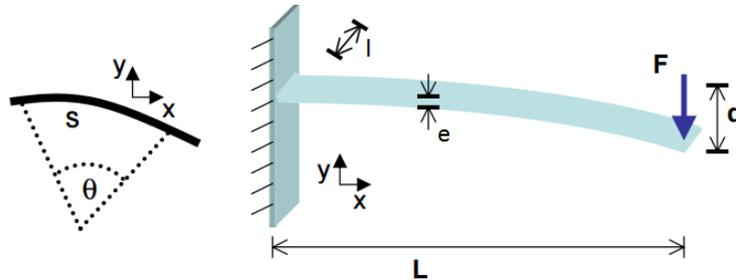


FIGURE 3.20 – Flexion d'une poutre encastree simple soumise à une force F à son extrémité et le système de coordonnées

Lorsqu'une force F est appliquée à l'extrémité libre de la poutre, dans une section de l'axe x (Figure 3.20) le moment de flexion est donné par :

$$M(x) = F(L - x) \quad (3.11)$$

Pour des faibles déflexions, les approximations d'Euler permettent de relier le moment de flexion à la déflexion δ de la poutre. Ainsi :

$$\frac{d\theta}{ds} = \frac{M}{EI} = \frac{d^2\delta}{dx^2} \quad (3.12)$$

Nous pouvons alors écrire :

$$\frac{d^2\delta}{dx^2} = \frac{F(L - x)}{EI} \quad (3.13)$$

La solution générale de cette équation pour $x=L$ a la forme :

$$\delta = AL^3 + BL^2 + CL + D \quad (3.14)$$

Pour le cas le plus simple de flexion, sans considérer les effets de cisaillement, de déformation localisée (indentation) et les contraintes résiduelles, les coefficients de B , C et D sont nuls et la solution de l'équation 3.14 est $A = F/3EI$ qui permet d'établir une relation directe entre la flèche et le module de Young. Nous allons maintenant investiguer les effets qui peuvent induire à des erreurs dans cette estimation.

Effets de cisaillement Le modèle d'Euler suppose que les contraintes de cisaillement agissant dans la poutre sont nulles. Cela est généralement vrai pour la déflexion d'une micro-poutre (où les épaisseurs sont très petites) où ces effets peuvent généralement être négligés. Toutefois,

une estimation de la déflexion provoquée par des contraintes de cisaillement, est donnée par [Timoshenko and Goodier \[1961\]](#) :

$$\delta_c = \frac{3FL(1 - \nu)}{leE} \quad (3.15)$$

où ν est le coefficient de poisson. Nous pouvons noter que la déflexion "supplémentaire", δ_c due à des contraintes de cisaillement est une fonction linéaire de L .

Effets de compression (indentation) L'indentation se réfère à la compression du matériau sous le stylet, ce qui entraîne une zone locale de l'épaisseur du faisceau réduite. Étant donné que le matériau qui constitue la poutre est le diamant, nous pouvons négliger cet effet du à sa dureté mécanique. Il est toutefois à prendre en compte dans les cas de mesure des polymères, par exemple.

Effets des contraintes résiduelles Tous les procédés de structuration de films minces entraînent des contraintes résiduelles (σ). Ces contraintes peuvent provoquer une courbure vers le haut ou vers le bas. La déflexion "supplémentaire" provoquée par ces contraintes est donnée par [Hopcroft, 2002](#) :

$$\delta_r = \frac{le^2\sigma L^2}{12EI} \quad (3.16)$$

Ainsi la déflexion "supplémentaire", δ_r , due à des contraintes de cisaillement est une fonction de L^2 .

A partir de ces considérations, nous pouvons noter que aucun de ces effets considérés n'est fonction de L^3 et donc, n'affecte pas le terme d'ordre 3 dans l'équation 3.14. Ainsi, la considération, $\delta = FL^3/3EI$, peut être utilisée même dans le cas où les coefficients B, C et D ne sont pas nuls. Ainsi, le module d'élasticité peut être déterminé par l'estimation de la valeur de A à partir de la mesure de δ pour une force donnée.

Dans notre cas d'étude, notre structure est une poutre bicouche (diamant et dioxyde de silicium) comme montré dans la [Figure 3.4](#) (b). Pour ce cas, nous allons considérer la théorie de [Timoshenko and Goodier \[1961\]](#) sur la transformation des sections. La structure est alors considéré comme une poutre homogène équivalente de forme différente. Pour cette poutre, la déflexion est exprimée par l'équation :

$$\delta = \frac{FL^3}{3E_{eq}I_{eq}} \quad (3.17)$$

Le moment d'inertie équivalent est donné par :

$$I_{eq} = I_{di} + I_{sio2} + l_{eq}e_{di}(h_{eq} - h_{di})^2 + l_{sio2}(h_{eq} - h_{sio2})^2 \quad (3.18)$$

où h_{eq} est la position de l'axe neutre équivalent et h_{di} et h_{sio2} sont les axes neutres de chacune des deux couches. A partir de la transformation des sections, $E_{eq} = E_{di}$. L'axe neutre est déterminé par :

$$h_{eq} = \frac{h_{di}l_{eq}e_{di} + h_{sio2}l_{sio2}}{l_{eq}e_{di} + l_{sio2}} \quad (3.19)$$

la largeur équivalente est :

$$l_{eq} = l \left(\frac{E_{sio2}}{E_{di}} \right) \quad (3.20)$$

3.4.3.2 Conditions expérimentales

Pour cette caractérisation nous avons utilisé un profilomètre mécanique (DEKTAK 3ST, pointes $25 \mu m$ de rayon. Toutes les poutres sélectionnées ont été utilisées pour la première fois (jamais fonctionnalisées, etc) et ont été dimensionnées par microscopie MEB. La [Figure 3.21](#) présente des images de l'expérimentation.

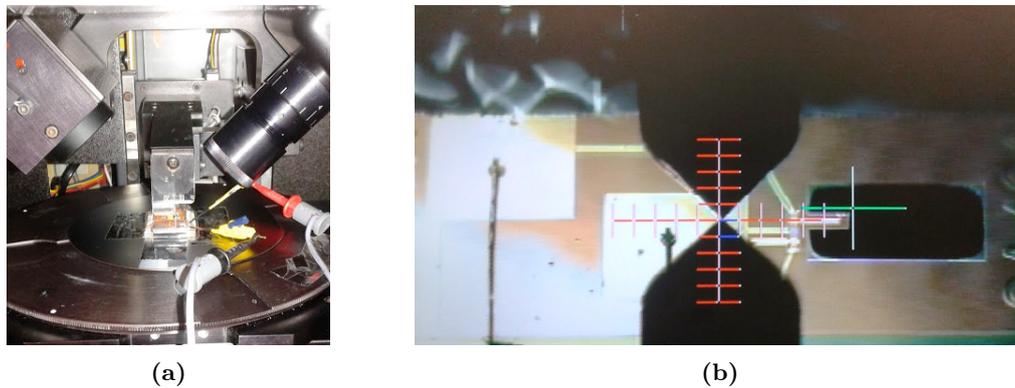


FIGURE 3.21 – Photographie illustrant (a) la table de déplacement x-y du profilomètre pendant une mesure (b) la mesure vue par la caméra intégrée permettant de positionner l'échantillon

Pour pouvoir utiliser le modèle théorique présenté, il est nécessaire de soustraire au profil de déplacement du stylet le long de la poutre son état initial (la poutre n'est pas nécessairement plane au départ). Pour ce faire, un *scan* initial à $9.8 \mu N$ en mode "soft touch" est réalisé afin de déterminer la flèche initiale des poutres. La [Figure 3.22](#) illustre cette procédure pour une poutre en diamant de $260 \mu m$ de longueur et $3.3 \mu m$ d'épaisseur (oxyde = $0.6 \mu m$) pour deux forces appliquées ($49 \mu N$ et $98 \mu N$). Avant de soustraire la flèche initiale au profil obtenu sous application d'une force, il est également nécessaire d'établir un plan de référence au niveau de l'encastrement des structures comme le montre la figure.

Les données sont ensuite soustraites et on procède à l'ajustement d'un polynôme sur le résultat obtenu, comme montre la [Figure 3.23](#) (a) pour l'exemple de la [Figure 3.22](#) pour une force de $45 \mu N$. Finalement, nous pouvons estimer la valeur de $E_c q$ pour chaque valeur de x (position horizontale) à l'aide de l'équation 3.17 et extraire ensuite la valeur du module de Young du diamant. La [Figure 3.23](#) (b) montre l'évolution de l'estimation de la valeur du module de Young du diamant pour chaque valeur de x . Comme nous pouvons le noter, cette valeur n'est pas constante et va plutôt augmenter en fonction de x jusqu'à un palier. Ceci s'explique par le fait que, à la proximité de l'encastrement, la flèche est trop faible pour extraire une mesure précise du module de Young. Cette zone est donc à négliger lors de

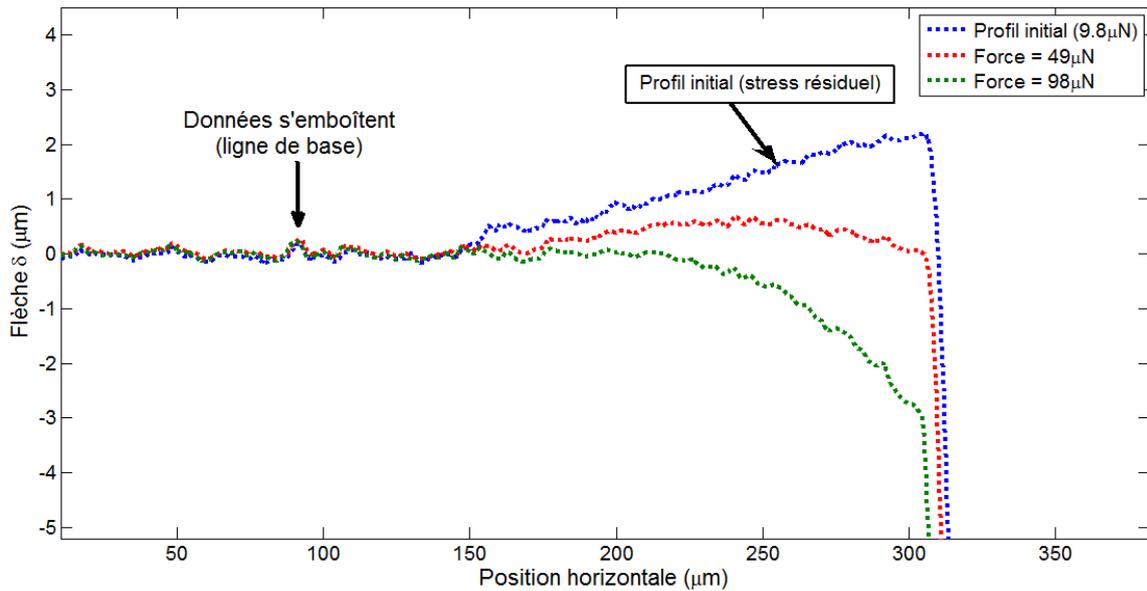


FIGURE 3.22 – Profil initial (à $9.8 \mu N$) et profils sous chargement

l'évaluation de l'élasticité. La valeur indiquée sur le graphique ($E=1023 \text{ GPa}$) est le module de Young estimé dans la zone de stabilité et peut être alors considéré le résultat de notre estimation.

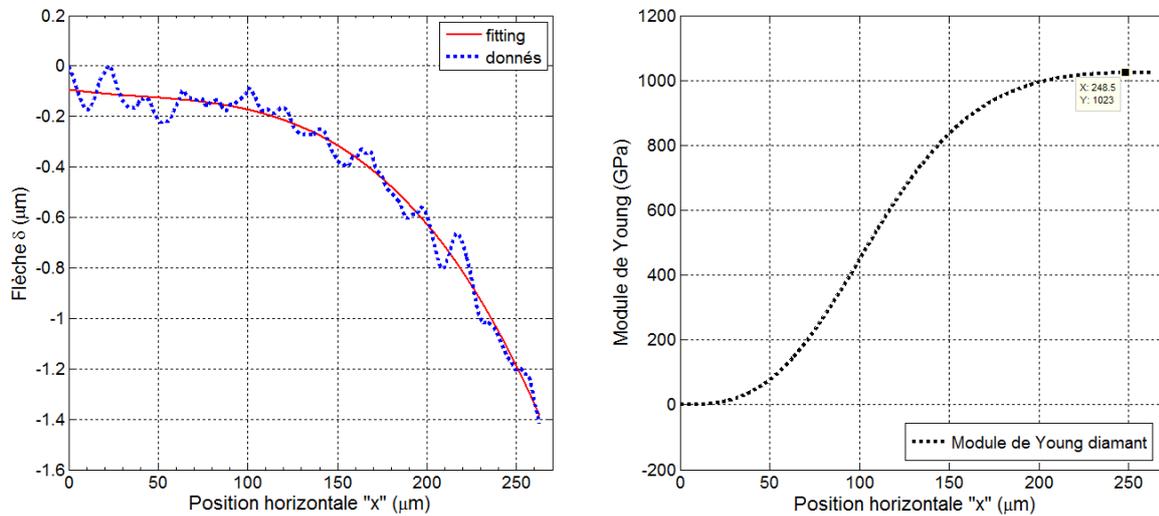


FIGURE 3.23 – (a) Fit d'un polynôme du troisième degré aux données de mesure soustraites
(b) Module de Young du diamant en fonction de la distance à l'encastrement

Nous avons appliqué cette procédure à 3 poutres de la plaquette w1 et pour les deux valeurs de force utilisées dans notre exemple présenté. Nous avons ainsi obtenu une moyenne pour le module de Young de 1080 GPa (écart type = 24 GPa). Ces résultats sont proches des valeurs estimées par la méthode de résonance et indiquent une valeur plus cohérente vis-à-vis des conditions de synthèse (haute puissance). Pour le même taux de méthane utilisé, **Bongrain**

[2011] a estimé la valeur du module d'élasticité à 1079 GPa (écart type = 34,4) par mesure des propriétés de résonance. Nous pouvons maintenant évaluer les incertitudes de mesure dans le cas de l'estimation du module de Young par déflexion. Si l'on considère l'équation 3.17, l'incertitude relative de la valeur de E vis-à-vis des mesures est :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta F}{F} + \frac{\Delta I_{eq}}{I_{eq}} \quad (3.21)$$

Les incertitudes liées à largeur de la poutre, l'épaisseur de l'oxyde, etc sont négligeables devant celle lié à l'épaisseur de la couche de diamant. Ainsi, l'équation 3.21 peut être approximé par :

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta F}{F} + 3 \frac{\Delta e_{di}}{e_{di}} \quad (3.22)$$

Une variation dans la valeur de la force entraînerait une erreur systématique. Étant donné qu'il est possible de calibrer la force, le seul paramètre dont l'estimation requiert une amélioration de la précision est l'épaisseur de la poutre. La méthodologie présentée pour l'évaluation du module de Young se montre donc efficace pour déterminer cette propriété pour des couches de diamant dont l'épaisseur est supérieure au micromètre.

3.4.4 Discussion des résultats

Le module de Young de la couche de diamant utilisée dans la fabrication de nos poutres a été estimé par deux méthodes. Pour la première méthode, les résultats placent la valeur de E à 907,91 GPa (écart type = 21,56) pour la plaquette w1 et 915,2 GPa (écart type = 33,48) pour la plaquette w2. Pour la plupart des poutres testées les valeurs sont plus petites que les données citées dans la littérature [Sillero et al., 2009]. Ceci peut être expliqué par le taux élevé de méthane (2%) utilisé pour la croissance de diamant pour les deux plaquettes. L'hypothèse est cohérente avec les observations décrites dans la littérature et présentées dans la Figure 3.14. Toutefois, si nous considérons la puissance utilisée (4kW), ces résultats sont incohérents vis-à-vis des observation de Bongrain [2011], pour lesquelles l'estimation du module de Young, aux mêmes conditions de puissance et taux de méthane, s'élève à 1079 GPa (écart type = 34,4). Dans cette méthode, le calcul de la valeur du module d'élasticité prend en compte plusieurs variables et l'incertitude de mesure de ces deux paramètres se propage dans le résultat. Pour le deuxième essai, le module d'élasticité est estimé à 1080 GPa (écart type = 24 GPa) qui est une valeur plus réaliste vis-à-vis des conditions de synthèse. La deuxième méthode se fonde sur une mesure mécanique de la déflexion des poutres et l'incertitude dépend d'un nombre plus réduit de variables. Nous n'avons pas réalisé assez d'essais pour les deux méthodes pour pouvoir affirmer quant à la qualité (précision) de l'estimation. Cependant, pour 6 mesures, les écarts types des deux méthodes sont comparables.

3.5 Caractérisation des jauges piézorésistives

Le chapitre 2 rapporte les étapes de fabrication nécessaires pour l'intégration des jauges piézorésistives dans nos poutres en silicium et en diamant. L'intégration d'une méthode de détection du mouvement des poutres est essentiel pour le développement d'un capteur à utiliser dans un système de détection autonome. Les jauges en polysilicium sont des jauges piézorésistives à base d'un semi-conducteur dopé. Dans notre cas d'étude, après la fabrication d'une première plaquette en diamant avec des jauges piézorésistives intégrées, nous avons observé que, dû aux effets de sous-gravure, la variation de la résistance des jauges pour une excitation par cellule piézoélectrique était très faible ou, parfois inexistante. Cela est provoqué par une augmentation de la raideur de la poutre et également par une inclusion totale des jauges dans la partie non-mobile de la structure du fait des courtes dimensions des jauges fabriquées. Ainsi, pour éviter cet effet lors d'une prochaine fabrication, nous avons augmenté la longueur des jauges et ce, de façon proportionnelle à la longueur de la poutre de façon à obtenir, dans tous les cas, une partie de la jauge placée dans la zone où les contraintes sont plus élevées.

La tableau 3.8 présente les mesures des valeurs des jauges de référence et de mouvement pour chaque géométrie.

TABLEAU 3.8 – Valeurs des résistances des jauges et de référence ($k\Omega$) pour chaque géométrie (poutres après libération) et les respectifs écarts types (100 poutres)

	Valeur des résistances				
	L=260	L=360	L=460	L=560	L=660
R_{ref}	46,996	59,443	71,682	84,178	95,749
Ecart type	0,486	0,429	0,273	0,931	1,235
R_{jauge}	43,787	55,995	66,737	77,627	90,738
Ecart type	0,184	0,941	0,398	0,352	3,220

3.5.1 Influence de la croissance de films de diamant sur les jauges

Comme nous l'avons discuté dans le chapitre 2, après les étapes de métallisation il est possible de mesurer la valeur des jauges directement sur la plaquette, de façon automatique, tout en évitant la perte d'information due aux pertes des poutres lors des étapes de libération. Cette technique permet la réalisation d'une cartographie de la valeurs des jauges et permet ainsi de suivre les variations attribuées aux différentes phases de fabrication (synthèse du diamant, libération, etc). Pour étudier l'influence de la croissance des films de diamant sur la valeur des jauges, nous avons exceptionnellement métallisé une plaquette (création des contacts) avant l'étape de dépôt des nano-particules de diamant et nous avons établi la carte des valeurs des résistances. Ensuite, après l'enlèvement de cette métallisation et la croissance du diamant, nous avons à nouveau métallisé la plaquette et nous avons re-mesuré les valeurs

des résistances. Nous avons ainsi mis en avant le comportement des jauges lors de la croissance du diamant en comparant les variations des valeurs du demi-pont avant et après croissance.

Outre la variation de la résistance d'une jauge due aux effets de la température, nous pouvons également être confrontés à des variations du déséquilibre du demi-pont résistif. Cette variation est dans notre cas, plus importante à caractériser. La [Figure 3.24](#) présente la distribution des valeurs des déséquilibres du pont avant passage par le réacteur diamant pour chaque géométrie de jauge. La [Figure 3.25](#) correspond à la distribution des valeurs après croissance du diamant.

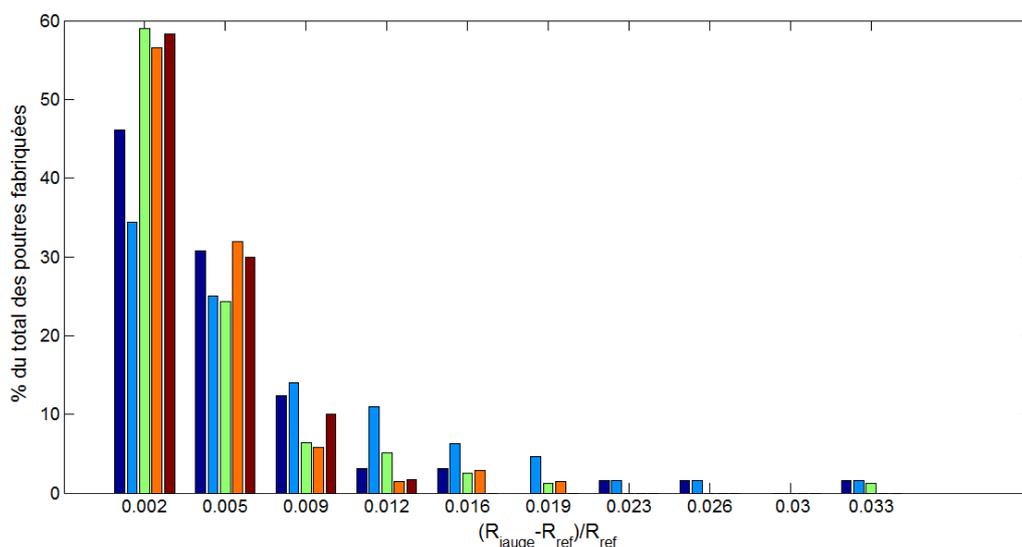


FIGURE 3.24 – Déséquilibre du pont avant diamant pour chaque géométrie

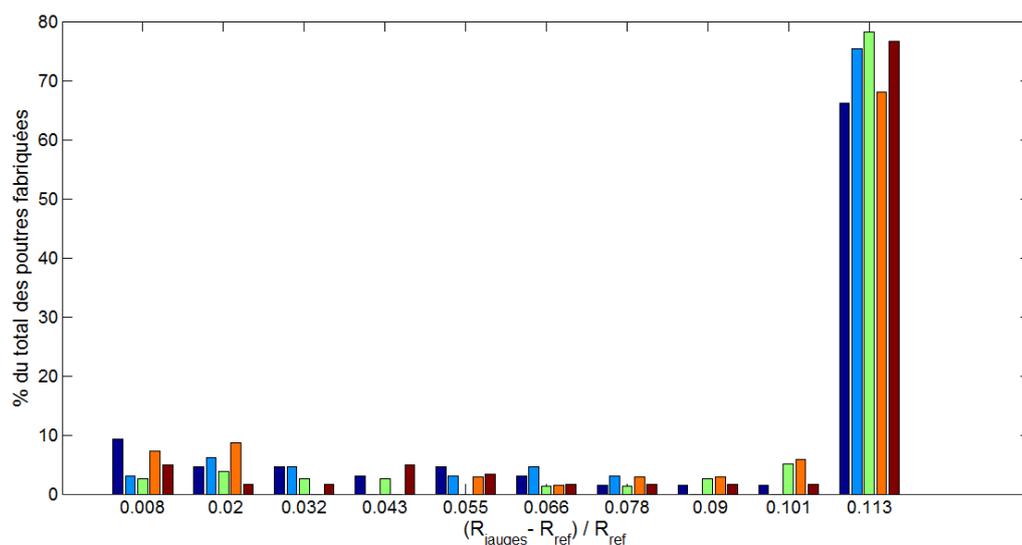


FIGURE 3.25 – Déséquilibre du pont après diamant pour chaque géométrie

Une analyse de la [Figure 3.24](#) nous montre que le déséquilibre des jauges avant l'étape de

croissance du diamant est inférieur à 4% pour toute la plaquette. La majorité des poutres (>90%) présentent un déséquilibre inférieur à 1%. Cette condition est idéale pour la conception de capteurs stables et pour la conception d'une électronique de détection unique pour tous les capteurs. En revanche, en analysant les données de la [Figure 3.25](#) nous pouvons noter que cette condition change. Dans la plaquette diamantée, les jauges semblent avoir souffert des grands changements de valeurs de résistances et le déséquilibre du demi-pont a également varié. Ainsi, dans ce cas, plus de 70% des demi-ponts présentent un déséquilibre égal ou supérieur à 11%. La quantité de demi-ponts équilibrés à 1% est inférieure à 10% du total des poutres. Ces observations sont cruciales pour l'amélioration du procédé (une piste serait d'essayer des croissances de plus courtes durées à plusieurs reprises ou de réduire de quelques dizaines de degrés Celsius la température du réacteur lors de la synthèse).

3.6 Évaluation expérimentale de la sensibilité des capteurs

Cette section traite de l'étude de la sensibilité gravimétrique des micro-poutres en diamant et en silicium réalisées. Une mesure précise de la sensibilité gravimétrique consisterait à déposer une masse à l'extrémité non encastrée des poutres. Cela peut être effectué en déposant, de manière localisée, une couche métallique par évaporation ou pulvérisation.

Toutefois, le dépôt localisé d'un matériau sur une partie d'une structure suspendue n'est pas simple à réaliser. En outre, il faudrait répéter l'étape à l'identique à plusieurs reprises. Pour des raisons de simplicité de mise en œuvre, nous avons opté pour des dépôts successifs non localisés sur la surface de la poutre. Nous avons choisi de déposer du parylène par dépôt sur vide. Pour ce procédé de déposition, le film parylène obtenu présente une uniformité d'épaisseur sur toutes les zones et suit parfaitement la surface du substrat quelle que soit sa complexité morphologique. En outre, en choisissant ce polymère, on respecte plusieurs conditions : on évite la formation de gouttes, la contamination de la solution, on travaille en environnement propre pour le dépôt et surtout, étant donné que le parylène est un polymère utilisé pour les applications d'isolation électrique et de barrière chimique, il n'interagit pas avec les COVs et l'humidité présents dans l'air. Ainsi, le calcul de l'ajout de masse sur une poutre à partir des épaisseurs de parylène déposées est simplifié.

3.6.1 Conditions expérimentales

Un ensemble de dix poutres de longueurs différentes (2 poutres par longueur) ont été choisis parmi les deux matériaux (silicium et de diamant). Leurs dimensions exactes en longueur et en largeur sont déterminées par imagerie MEB et l'épaisseur a été mesurée par un profilomètre mécanique. Les échantillons ont été nettoyés avant la mesure et le dépôt de couches de parylène. Le profil en fréquence a été mesuré en utilisant un vibromètre laser après chaque dépôt.

Les poutres ont été placées sur un substrat de silicium de façon que l'épaisseur de couche de parylène pouvait être mesurée après chaque dépôt par une mesure de la différence d'épaisseur entre les zones autour de la poutre et le "moule" créé sur le substrat par la présence de la puce (voir [Figure 3.26](#)). Nous avons réalisé ces mesures par ellipsométrie .

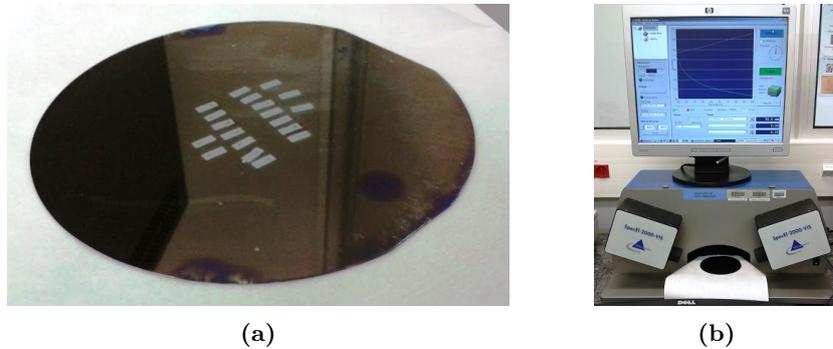


FIGURE 3.26 – (a) Une des plaquettes utilisées pour la mesure d'épaisseur de la couche de parylène déposée (b) Mesure d'épaisseur de la couche mince en utilisant un ellipsomètre

3.6.2 Résultats

La masse ajoutée équivalente a été estimée à partir des mesures d'épaisseur. Les données de profil de fréquence enregistrées après chaque mesure au vibromètre ont été ajustées à l'aide d'un modèle (Lorentzienne) afin d'améliorer l'estimation de la fréquence de résonance et du facteur de qualité. Un exemple des profils de réponse après des ajouts successifs de parylène est représenté sur la [Figure 3.27](#) (a). La [Figure 3.27](#) (b) montre la courbe de la variation de la fréquence en (a) en fonction de la masse ajoutée. Le décalage de fréquence relatif en raison du dépôt de parylène a été comparé aux calculs théoriques (effet de masse, effet de changement d'élasticité, effet de masse et d'élasticité) pour les 20 poutres.

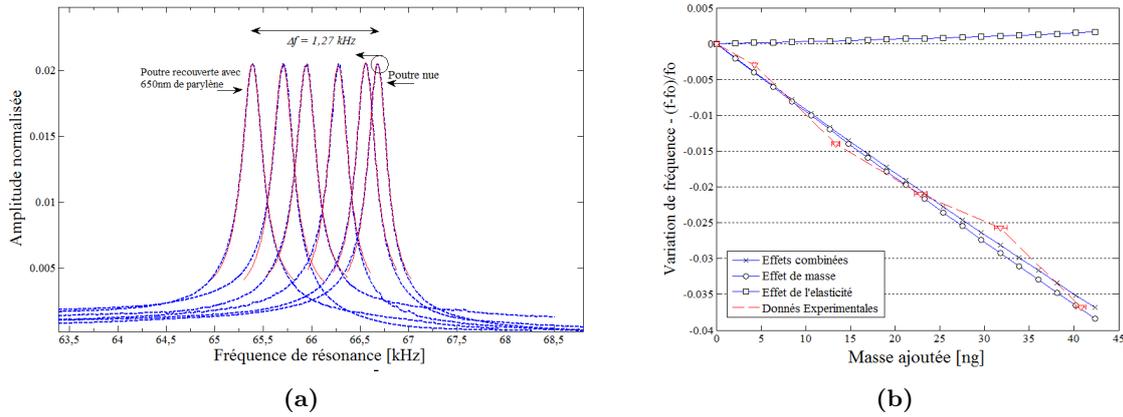


FIGURE 3.27 – (a) Profils de réponse de fréquence obtenus à partir de mesures optiques (bleu) et leurs courbes d’ajustement (rouge) pour les dépôts répétés ; (b) Variation relative de fréquence en fonction de la masse ajoutée pour le modèle de l’effet de changement de masse, l’effet de changement d’élasticité, et l’effet combiné et les données expérimentales pour une poutre en silicium de longueur de $310 \mu m$

Le décalage de fréquence a été comparé pour les poutres présentant des fréquences de résonance similaires. Comme le montre la [Figure 3.28](#), les changements de fréquences de résonance est plus élevé pour les poutres en diamant pour la même quantité de masse ajoutée (la masse ajoutée est une fonction de la longueur dans cette expérimentation). Le [tableau 3.9](#) liste toutes les micro-poutres employées, leur fréquence de résonance et sensibilités calculées pour cette caractérisation.

TABLEAU 3.9 – Fréquences de résonance et sensibilités pour les micro-poutres caractérisées

Poutre	MATERIAU	Longueur (μm)	Fréquence de résonance $m=0$ (Hz)	Sensibilité (Hz/ng)
2A226	DIAMANT	260	135135,684	208,320
2B731	DIAMANT	260	137336,670	212,583
3B731	DIAMANT	360	124457,078	62,113
3A217	DIAMANT	360	68803,724	63,465
4B118	DIAMANT	460	43181,465	24,989
4B228	DIAMANT	460	29614,148	20,289
5A324	DIAMANT	560	19599,976	10,753
5B224	DIAMANT	560	22704,253	13,877
6A115	DIAMANT	660	16324,346	8,166
6B115	DIAMANT	660	16603,526	7,714
2A616	SILICIUM	260	127777,893	88,949
3B532	SILICIUM	360	59714,060	51,046
3B632	SILICIUM	360	66556,706	31,776
4B433	SILICIUM	460	41864,075	14,972
4B728	SILICIUM	460	40617,539	16,104
5B434	SILICIUM	560	28348,450	8,359
5B729	SILICIUM	560	27371,352	7,024
6B535	SILICIUM	660	20143,045	7,409
6B635	SILICIUM	660	19926,246	4,062

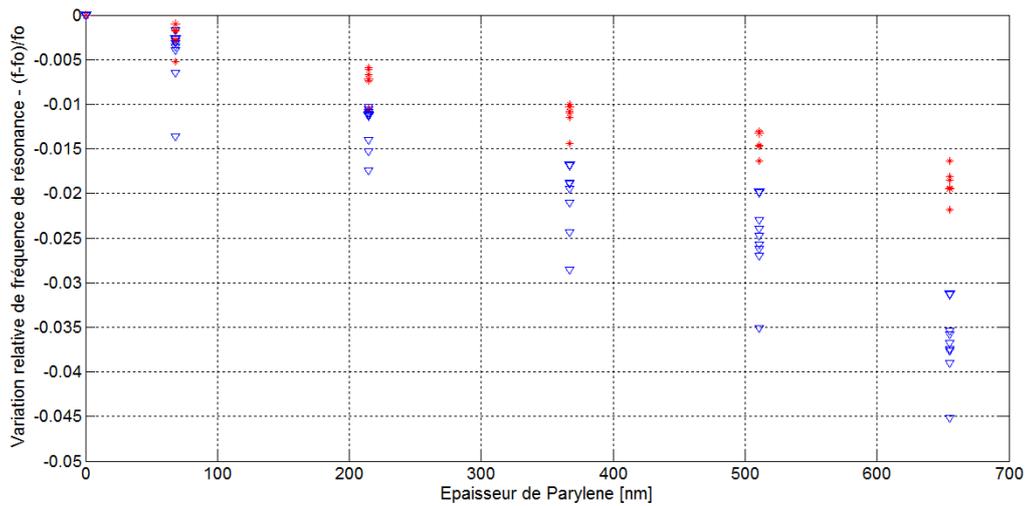


FIGURE 3.28 – Variations de fréquence de résonance pour le diamant (bleu) et le silicium (rouge) pour poutres de longueurs différentes - données expérimentales pour chaque cas

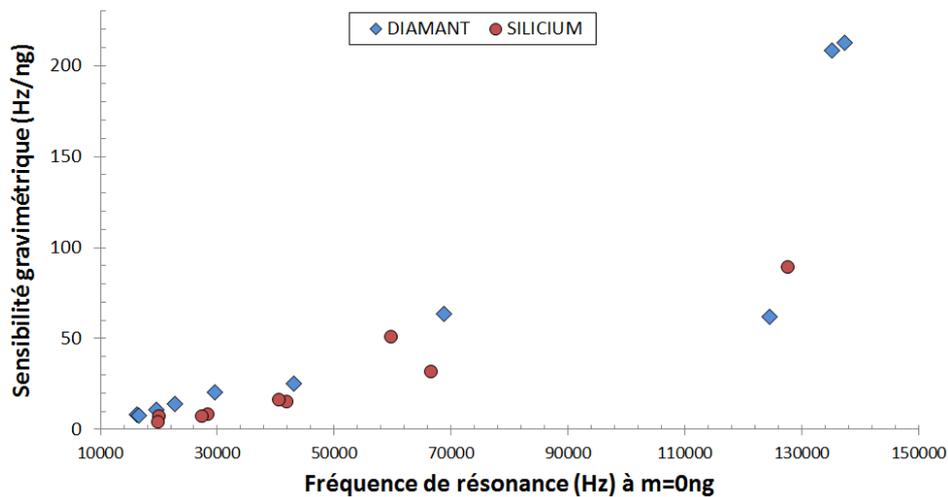


FIGURE 3.29 – Sensibilités en fonction de la fréquence de résonance pour le diamant (bleu) et le silicium (rouge) pour poutres de longueurs différentes - calculé à partir des données expérimentales pour chaque cas

Pour généraliser, les poutres en diamant sont plus sensibles en comparaison aux poutres en silicium pour une même plage de fréquences comme représenté sur la Figure 3.29. La Figure 3.30 montre le changement de facteur de qualité normalisé en raison d'une masse ajoutée. Les facteurs de qualité des capteurs de silicium (rouge) sont plus sensibles à l'effet de l'ajout de masse et changement d'élasticité (décalage négatif), alors que le facteur de qualité des capteurs de diamant (bleu) augmente pour les petites valeurs de masse ajoutée (changement positif). Ceci peut être expliqué par le fait que l'effet de changement d'élasticité est négligeable pour les poutres en diamant en raison de son module de Young élevé.

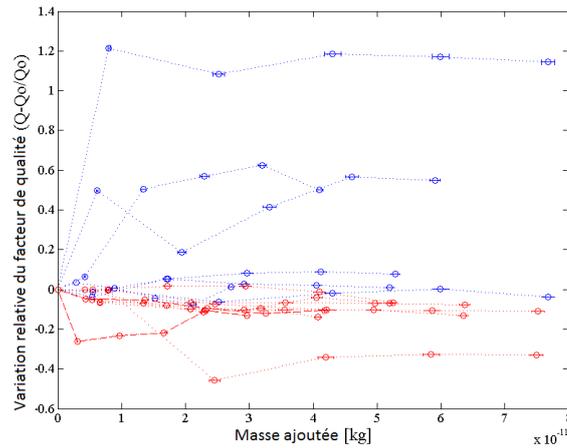


FIGURE 3.30 – Variation relative du facteur de qualité pour le diamant (bleu) et de silicium (rouge) pour des poutres de différentes longueurs - Les données expérimentales sont reportées pour chaque cas.

3.7 Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre nous avons mené plusieurs expérimentations afin de caractériser les propriétés des poutres fabriquées. Nous avons commencé par établir un modèle de corrections géométriques à partir des simulations numériques permettant de corriger les modèles théoriques et s'approcher de nos observations expérimentales. Nous avons ensuite caractérisé les propriétés de résonance de poutres en diamant et en silicium dans l'air. Nous avons pu vérifier que leur fréquence de résonance à l'air pouvait être approchée par le modèle développé par Sader avec corrections géométriques. Cela nous a permis de confirmer que sous air les poutres sont soumises à un amortissement fluide faible et que les pertes par amortissement visqueux suffisent pour approcher nos observations.

Par la suite, nous avons déterminé le module de Young de deux films de diamant à partir des propriétés de résonance des poutres et à partir de la déflexion d'une poutre soumise à une force connue (M-Test). Nous avons noté que, pour la deuxième méthode, l'estimation de E est moins sensible aux incertitudes de mesures. Nous avons également caractérisé la qualité des films en diamant par analyses Raman et nous avons pu vérifier qu'ils présentaient un très bon rapport sp^3/sp^2 indiquant que les caractéristiques de ce film s'approchent de celes du diamant monocristallin.

En ce qui concerne les jauges, nous avons présenté les résultats de mesures des résistances de plus de 100 poutres libérées pour les cinq géométries. Nous avons également mis en évidence l'impact des étapes de croissance de diamant sur le déséquilibre du demi-pont : Seulement 20% des poutres de la plaquette ont présenté un déséquilibre inférieur à 10% après l'étape de synthèse du diamant, ce qui signifie que seulement 20% peuvent aujourd'hui être utilisées par le système électronique qui sera présenté dans le chapitre 4. Toutefois, ces résultats

nous aident à optimiser les caractéristiques du système vis-à-vis des capteurs que nous allons utiliser.

Enfin, nous avons caractérisé la sensibilité gravimétrique de 20 poutres en diamant et en silicium. Dans le meilleur des cas, et pour des fréquences de résonance très proches, les poutres en silicium présentent une sensibilité de 89 Hz/ng tandis que pour les poutres en diamant, la sensibilité s'élève à 212 Hz/ng. Nous avons également observé que pour des faibles variations de masse, l'impact de l'ajout de masse sur le coefficient de qualité des poutres était plus critique pour les structures en silicium.

Bibliographie

- Ballutaud, D., Jomard, F., Kociniowski, T., Rzepka, E., Girard, H., and Saada, S. (2008). Sp 3/sp 2 character of the carbon and hydrogen configuration in micro- and nanocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials*, 17(4) :451–456.
- Bongrain, A. (2011). *Nouvelles technologies de capteurs MEMS en diamant pour applications de transduction*. PhD thesis, Université Paris-Est.
- Collins, A. T., Kamo, M., and Sato, Y. (1989). Intrinsic and extrinsic cathodoluminescence from single-crystal diamonds grown by chemical vapour deposition. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 1(25) :4029.
- Djemia, P., Dugautier, C., Chauveau, T., Dogheche, E., De Barros, M., and Vandembulcke, L. (2001). Mechanical properties of diamond films : A comparative study of polycrystalline and smooth fine-grained diamonds by brillouin light scattering. *Journal of Applied Physics*, 90(8) :3771–3779.
- Gupta, R. K., Osterberg, P. M., and Senturia, S. D. (1996). Material property measurements of micromechanical polysilicon beams. In *Micromachining and Microfabrication'96*, pages 39–45. International Society for Optics and Photonics.
- Hopcroft, M., Kramer, T., Kim, G., Takashima, K., Higo, Y., Moore, D., and Brugger, J. (2005). Micromechanical testing of su-8 cantilevers. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 28(8) :735–742.
- Hopcroft, M. A. (2002). *Mat-test : A new method for thin film materials characterization. Masters of philosophy by research (mphil)*, Cambridge University.
- McNamara, K.M.; Gleason, K. V. D. B. J. (1992). Evaluation of diamond films by nuclear magnetic resonance and raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, 1.
- Osterberg, P. M. and Senturia, S. D. (1997). M-test : a test chip for mems material property measurement using electrostatically actuated test structures. *Microelectromechanical Systems, Journal of*, 6(2) :107–118.
- Polytec (2016). *Principes de la vibrometrie laser*.
- Sahli, S. (1997). *Electronic characterization and fabrication of CVD diamond piezoresistive pressure sensors*.
- Sillero, E., Williams, O. A., Lebedev, V., Cimalla, V., Röhlig, C., Nebel, C., and Calle, F. (2009). Static and dynamic determination of the mechanical properties of nanocrystalline diamond micromachined structures. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(11) :115016.
- Tallaire, A., Achard, J., Boussadi, A., Brinza, O., Gicquel, A., Kupriyanov, I., Palyanov, Y.,

- Sakr, G., and Barjon, J. (2014). High quality thick cvd diamond films homoepitaxially grown on (111)-oriented substrates. *Diamond and Related Materials*, 41 :34–40.
- Timoshenko, S. P. and Goodier, J. N. (1961). Théorie de l'élasticité.
- Whiting, R., Angadi, M., and Tripathi, S. (1995). Evaluation of elastic moduli in thin-film/substrate systems by the two-layer vibrating reed method. *Materials Science and Engineering : B*, 30(1) :35–38.
- Williams, B. and Glass, J. (1989). Characterization of diamond thin films : Diamond phase identification, surface morphology, and defect structures. *Journal of Materials Research*, 4(02) :373–384.
- Williams, O. (2011). Nanocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials*, 20(5) :621 – 640.
- Williams, O. A., Kriele, A., Hees, J., Wolfer, M., Müller-Sebert, W., and Nebel, C. (2010). High young's modulus in ultra thin nanocrystalline diamond. *Chemical Physics Letters*, 495(1) :84–89.
- Zaitsev, A. M. (2013). *Optical properties of diamond : a data handbook*. Springer Science & Business Media.

Conception d'un système multi-capteur de détection multi-gaz

Sommaire

4.1	Introduction du chapitre 4	147
4.2	Développement d'un capteur chimique	148
4.2.1	Greffage de poutres en diamant avec protéines OBPs	148
4.2.1.1	Matériel et méthodes	148
4.2.1.2	Caractérisation des greffages	150
4.2.2	Fonctionnalisation de poutres en silicium et en diamant avec polymères	153
4.2.2.1	Matériel et méthodes	154
4.2.2.2	Caractérisation de la fonctionnalisation avec polymères	158
4.3	Présentation du système de détection	162
4.3.1	Actionnement des micro-poutres	162
4.3.2	Cellule gaz	165
4.3.3	Principe de détection	166
4.3.4	Électronique de détection et de pilotage	169
4.3.4.1	Circuits	170
4.3.4.2	Cycles de travail et d'étalonnage	171
4.3.4.3	Méthodes d'estimation de la fréquence de résonance	172
4.3.5	Interface homme-machine	174
4.4	Validation de la chaîne de mesure	176
4.4.1	Cellule gaz et connectique	177
4.4.2	Chaîne de mesure	177
4.5	Conclusion du chapitre 4	181
	Bibliographie	183

4.1 Introduction du chapitre 4

Ce chapitre a pour objectif de présenter les étapes nécessaires à la réalisation d'un instrument de détection de gaz à partir des micro-poutres fabriquées et caractérisées. Ainsi, dans

un premier temps, nous nous intéresserons au développement d'un capteur à partir de la fonctionnalisation des micro-poutres en diamant et en silicium en employant deux types de couche sensible. La caractérisation des deux méthodes de greffage est également présentée afin d'optimiser les paramètres de la couche sensible vis-à-vis de la sensibilité et la stabilité. Nous présentons, ensuite, le système électronique portable d'acquisition développé pour accueillir les capteurs. Nous caractériserons, dans ce chapitre, la méthode d'actionnement des structures en considérant son efficacité ainsi que les impacts sur les propriétés de résonance. A la fin du chapitre la chaîne de mesure complète (électronique) sera caractérisée par comparaison avec les systèmes de caractérisation (optique) afin de valider le dispositif conçu.

4.2 Développement d'un capteur chimique

Comme évoqué précédemment, deux projets ont servi de socle à ces travaux de thèse. Tout d'abord la collaboration engagée dans le cadre du projet SNIFFER s'est focalisée sur l'élaboration d'un capteur chimique à base de bio-récepteurs comme les OBPs (Odorant Binding Proteins) pour la détection de substances illicites. Dans un autre contexte et ce, dans une démarche interne de notre laboratoire, nous nous sommes intéressés à la conception de capteurs pour la détection de composés organiques volatils dans le but de contribuer à d'autres types d'applications. Dans cette approche nous avons choisi de fonctionnaliser les micro-poutres avec des polymères. Ce choix tient principalement à la simplicité et l'efficacité de mise en œuvre de ce type de fonctionnalisation.

L'objectif de cette section est d'introduire les protocoles de greffage utilisés et les caractérisations réalisées pour les deux types de greffage.

4.2.1 Greffage de poutres en diamant avec protéines OBPs

4.2.1.1 Matériel et méthodes

Les OBPs sont des protéines solubles de transport de molécules odorantes. De nombreuses études défendent que, chez les vertébrés, elles contribuent au transport des molécules odorantes à travers le mucus vers les cils des neurones olfactifs [Breer, 1994, Nagnan-le Meillour, 1998, Meierhenrich et al., 2005]. Les OBPs utilisés dans nos travaux sont fournis par l'université de Manchester (School of Chemical Engineering and Analytical Science, Royaume-Uni) et sont greffés par le laboratoire LCD du CEA. Ces protéines sont d'origine animale (insectes et mammifères) et peuvent être utilisées dans leur forme originale (dite sauvage) ou mutante. Dans ce dernier état, les protéines sont modifiées génétiquement afin d'être plus spécifiques à certaines substances. Dans le cas des expérimentations menées dans cette thèse, nous avons travaillé uniquement avec un OBP non-mutant provenant des porcs. Il existe différentes techniques pour immobiliser des OBPs sur la surface de transducteurs. En ce qui nous concerne, nous avons participé à l'exécution de deux méthodes de greffage sur des surfaces en diamant ainsi que la caractérisation des capteurs greffés.

Méthode 1 -Greffage par hydrogénation Suite à la fabrication de micro-poutres en diamant, l'équipe du laboratoire LCD du CEA a mis en place un protocole de greffage des OBPs sur des surfaces en diamant par hydrogénation. Cette méthode consiste, tout d'abord, à greffer de l'acide aminocaproïque ($C_6H_{13}NO_2$) sur la surface des poutres en diamant hydrogéné, une technique déjà explicitée auparavant dans la littérature [Bongrain et al., 2011]. L'acide aminocaproïque greffé est alors activé par un couplage EDC/NHS permettant ensuite l'accroche de protéines à la surface, une technique connue et décrite en détail par Fischer [2010].

La Figure 4.1 représente de manière générale les étapes d'immobilisation d'un OBP sur une surface hydrogénée. Le procédé de greffage est détaillé en annexe 5.4.

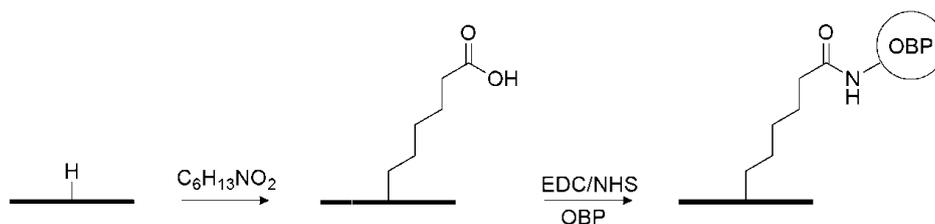


FIGURE 4.1 – Étapes d'immobilisation d'OBP sur une surface en diamant hydrogénée

La première étape consiste à préparer les micro-poutres pour le greffage en commençant par nettoyer la surface du diamant dans un mélange de type piranha pendant 30 minutes afin de retirer tout résidu éventuel de résine et de poussière. Les poutres sont alors exposées à un plasma hydrogène dans le réacteur THOR dans les conditions présentées dans le tableau 4.1

TABLEAU 4.1 – Conditions de reprise de croissance dans le réacteur THOR

Puissance (MW)	Température (°C)	Pression (mbar)	Taux de CH_4 (%)	Flux gazeux H_2 (sccm)	Temps (min)
2,2	700-800	25	1	198	30

A la fin de l'étape d'hydrogénation, les poutres ont été observées optiquement et caractérisées électriquement par mesure de la valeur de résistance des jauges. Nous avons pu observer une dégradation de la qualité de la métallisation Cr/Au comme montré par la Figure 4.2. La majorité des poutres hydrogénées ont été endommagées au niveau des contacts et des pistes de façon que les jauges n'ont pas pu être mesurées. Pour les poutres ayant conservé les pistes et contacts, un changement de la valeur de la résistance des jauges a également été observé.

Une analyse des conditions d'hydrogénation suggère que la dégradation de la couche de métallisation Cr/Au est occasionnée par la température élevée imposée par le procédé. Pour vérifier cette hypothèse, des poutres métallisées en titane-platine ont été soumises aux mêmes conditions d'hydrogénation (tableau 4.1) et nous avons vérifié que ces poutres ont conservé leurs pistes et contacts, comme on peut observer dans la Figure 4.2. Cependant, le changement de métallisation n'est pas la meilleure solution pour contourner le problème. Les poutres métallisées en Ti-Pt ont également présenté des changements de valeurs des jauges avant et après plasma hydrogène comme illustré sur le tableau 4.2.

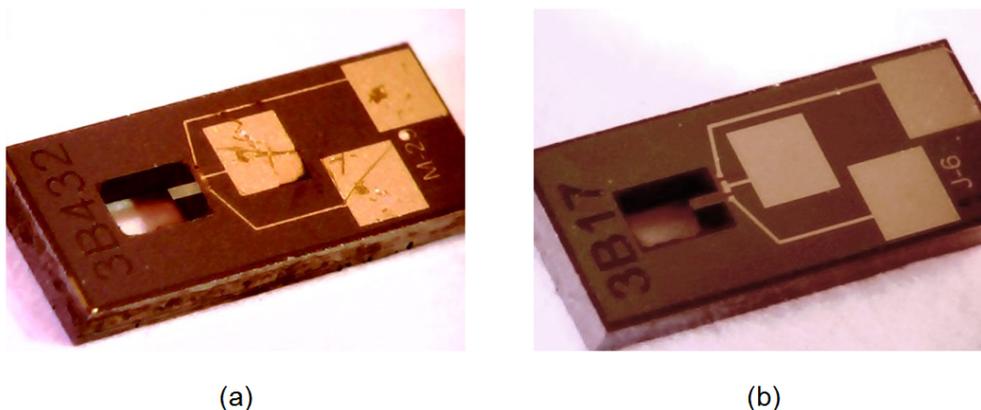


FIGURE 4.2 – (a) Puce avec métallisation en Cr/Au après l'étape d'hydrogénation - couche métallique s'effrite au contact (b) Puce avec métallisation en Ti/Pt après l'étape d'hydrogénation

TABLEAU 4.2 – Valeurs de la résistance de référence et des jauges mesurées avant et après hydrogénation

Poutre	R_{Ref} avant(k Ω)	R_{Ref} après(k Ω)	Variation de résistance (%)	R_{Jauge} avant(k Ω)	R_{Jauge} après(k Ω)	Variation de résistance (%)
5B629	77,63	80,90	4,2	85,89	86,10	0,24
5B429	78,99	82,70	4,7	84,52	87,40	3,40

Confrontés à ce verrou technologique, il a été décidé de mettre en œuvre une deuxième méthode de greffage, à basse température, pour s'affranchir des problèmes liés à la température.

Méthode 2 -Greffage par sel de diazonium Cette méthode de greffage des OBPs sur des surfaces diamantés a été proposée par l'équipe du LCD au CEA suite à des inconvénients rencontrés dans la méthode 1. Il s'agit d'une technique de greffage du sel de diazonium pouvant être appliqué à différents types de surface [Viel et al., 2008]. Dans le cas des surfaces en diamant, ça consiste à l'activation du sel de diazonium en formant la fonction diazonium N_2^+ à partir d'une amine primaire aromatique pour ensuite créer un cycle radicalaire φ pouvant réagir à la surface du diamant en présence des liaisons covalentes C-C. Le procédé de greffage est détaillé en annexe 5.4.

4.2.1.2 Caractérisation des greffages

La caractérisation des greffages des OBPs sur une surface diamantée a fait l'objet d'une thèse menée au CEA-List [Manai, 2014] dans le cadre du projet SNIFFER. Ainsi, l'équipe partenaire a mis en place le suivi du greffage en s'appuyant sur la mesure de la fréquence de résonance de nos micro-poutre en diamant (fabriqué selon le procédé présenté dans le chapitre 2) par vibrométrie laser. L'expérimentation consistait à suivre les étapes d'immobilisation de l'OBP de porc (à une concentration de 1 mg/mL) en milieu liquide après stabilisation dans

une solution tampon et après l'étape de fonctionnalisation par le couple EDC/NHS sur trois poutres pendant plus de 3 heures. L'évolution de la fréquence de résonance des micro-poutres pendant l'immobilisation est présenté dans la [Figure 4.3 \(a\)](#).

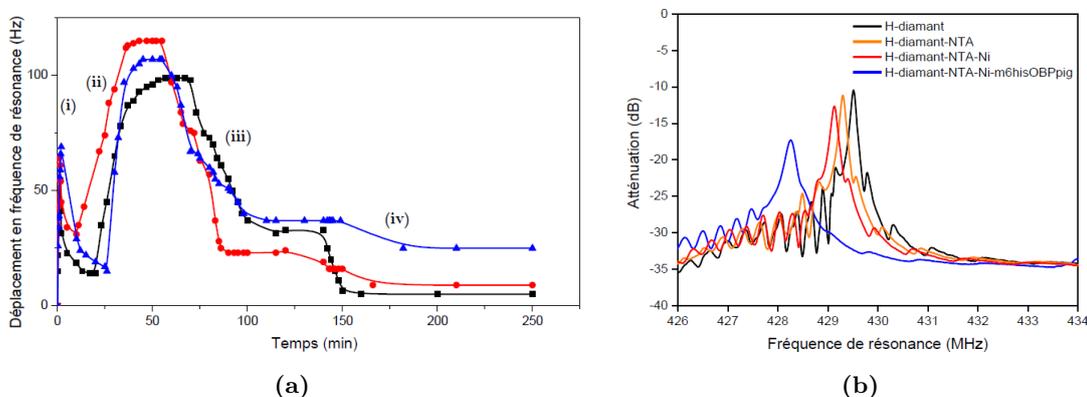


FIGURE 4.3 – (a) Evolution de la fréquence de résonance de trois microleviers en diamant, préalablement fonctionnalisés par l'acide aminocaproïque suivi du couplage EDC/NHS, lors de l'immobilisation d'OBP [Manai, 2014] (b) Suivi de l'évolution de la fréquence de résonance d'un transducteur SAW après chaque étape de fonctionnalisation : après greffage du NTA (orange), du Ni (rouge) et après immobilisation d'OBP (bleu)

En effet, nous observons une évolution complexe mais relativement bien reproductible. Dans ces travaux, Manai [2014] a mis en évidence les hypothèses pouvant expliquer chacun des effets observés dans l'évolution de la fréquence de résonance des poutres. Ainsi, d'après ses observations, la première phase montante (i), particulièrement rapide suggère un changement physique de la solution, probablement associé à la variation de la viscosité due à l'introduction de la solution contenant des OBPs. La deuxième phase montante (ii) peut, elle, être associée au greffage des OBPs, un effet lié à la variation des contraintes de surface due à l'encombrement stérique des OBPs ou à des effets hydrodynamiques (interactions avec les ions) pouvant occasionner un déplacement positif de la fréquence de résonance, cette fois beaucoup plus lent. Ainsi, la phase décroissante serait l'évidence d'une saturation de la couche d'OBP immobilisés provoquant des changements de masse et d'élasticité de la structure.

Toutefois, lors de nos essais en reproduisant les mêmes conditions de greffage suivant le protocole présenté en annexe 5.4 et en mesurant la fréquence de résonance de plusieurs poutres greffées et non-greffées en air par vibrométrie laser avant et après les étapes de greffage (voir 4.2.1.1) nous n'avons pas pu identifier des variations de fréquence significatives ou reproductibles, comme le montre le tableau 4.3.

Les variations sont toujours négatives, ce qui indique le fait que la poutre a probablement subi un ajout de masse. Cependant, nous ne pouvons pas affirmer que cet effet est dû au greffage des OBPs. En effet, une seconde hypothèse serait qu'après l'étape de rinçage et séchage la poutre est encore humide ou bien cela peut être également une conséquence du changement de température et/ou d'humidité ambiante.

TABLEAU 4.3 – Résumé des variations de fréquence de résonance avant et après greffage pour des poutres exposées aux OBPs et pour des poutres ayant été exposées seulement aux solutions tampon

Poutre	Greffage OBP	Fréquence de résonance avant (kHz)	Fréquence de résonance après (kHz)	Δf
1	Oui	120,85	119,50	-1,35
2	Oui	122,43	121,67	-0,76
3	Oui	130,93	130,59	-0,34
4	Non	118,30	118,09	-0,21
5	Non	126,82	126,65	-0,17
6	Non	127,01	126,27	-0,74

En parallèle, Manai [2014] a mis en évidence des greffages d'OBPs sur des transducteurs SAW afin de déterminer la densité de greffage sur le diamant obtenue avec la méthode employée. Le suivi de l'évolution de la fréquence de résonance (en air) est présenté dans la Figure 4.3 (b).

A partir des moyennes des déplacements en fréquence il a été possible de déterminer les densités moyennes de greffage après chaque étape, en émettant l'hypothèse que les variations des propriétés de résonance sont uniquement dues à un apport de masse sur le transducteur. En conclusion, la densité de greffage moyenne pour les OBPs de porc a été estimée à $8,221 \times 10^5$ molécules/ μm^2 , c'est à dire, 100 fois inférieur à la densité pour laquelle nos poutres ont été dimensionnées vis-à-vis de leur sensibilité gravimétrique (voir 2.2.3.1). Ainsi, ces résultats nous mènent à conclure que la couche de biorécepteurs n'étant pas aussi dense que dans les essais menés précédemment au laboratoire, les poutres ne pourraient pas détecter un ajout de masse occasionné par l'association des OBPs avec les analytes ciblés.

La fonctionnalisation par greffage de sels de diazonium permet d'éviter l'étape de reprise de croissance pour l'hydrogénation. De ce fait, elle a été mise en place à la suite des problèmes rencontrés avec la méthode 2. Pour vérifier la validité de cette méthode, nous avons procédé à des contrôles par imagerie de fluorescence. Pour cela, les poutres sont immergées dans une solution de fluorescéine puis rincées à plusieurs reprises avec de l'eau déionisée. La fluorescéine est une protéine fluorescente ayant la capacité à se lier à la cage réceptrice de l'OBP ce qui permet de visualiser sous UV la présence d'OBPs. La Figure 4.4 montre le résultat de cette caractérisation. Nous pouvons ainsi vérifier que la zone de fluorescence se situe principalement sur la micro-poutre qui correspond à la zone exposée à la solution d'OBPs déposée par à la goutte. Ces résultats ont été confirmés également par imagerie MEB où l'on observait sur la poutre des zones sombres, attribuées à la présence d'agrégats de protéines OBP.

La fréquence de résonance et la résistance des jauges des poutres greffées "à froid" ont été relevées avant et après greffage et sont présentées dans le tableau 4.4¹. Comme nous pouvons le remarquer, la variation négligeable de la valeur des résistances indique que cette méthode

1. Suite à l'indisponibilité du vibromètre à effet Doppler au CEA, dans cet expérimentation, la valeur des fréquences de résonance ont été mesurées à l'aide du système électronique présenté dans la section 4.3

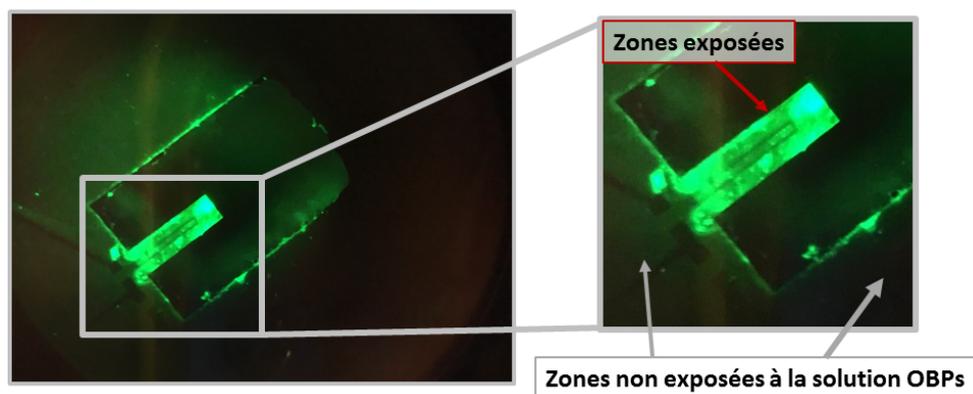


FIGURE 4.4 – Image prise par spectroscopie de fluorescence après fonctionnalisation par la méthode "à froid" d'immobilisation d'OBPs et immersion dans la solution de fluorescéine

a permis de conserver l'intégrité des jauges en polysilicium. Ainsi, cette méthode a permis, pour la première fois, de tester les poutres greffées dans le système électronique développé. Les résultats de détection seront présentés dans le chapitre 5. Comme nous allons voir, à l'évidence des rares résultats de détection et du fait de l'impossibilité de les reproduire, on conclut que nous n'avons pas pu obtenir une meilleure densité de greffage.

TABLEAU 4.4 – Résumé des variations de fréquence de résonance et de résistance avant et après greffage d'OBPs "à froid"

Poutre	Fréquence de résonance avant greffage (Hz)	ΔF	Résistance de la jauge et de la référence avant k Ω	Résistance de la jauge et de la référence après k Ω
1	22854	{-2}	44,3/40,5	44,2/40,4
2	25011	{-7}	40,5/39,4	40,7/39,5
3	22345	{-8}	43,6/41,9	43,6/42,0
4	27183	{6}	43,2/40,8	43,4/40,8
5	25394	{-5}	48,3/41,6	48,2/41,6
6	22505	{-5}	45,1/43,0	45,2/43,0

4.2.2 Fonctionnalisation de poutres en silicium et en diamant avec polymères

Dans un contexte autre que le projet SNIFFER et ce, dans une démarche interne de notre laboratoire, nous nous sommes intéressés à la conception de capteurs pour la détection de composés organiques volatils dans le but de contribuer à d'autres types d'applications (voir annexe 5.6). En effet, la demande pour capteurs de COVs bas coût, à faible consommation et portables a augmenté considérablement dans les dernières décades en raison de la nécessité croissante d'une surveillance de l'environnement, de la sécurité intérieure, de l'agriculture, de l'industrie alimentaire et l'émergence de nouvelles applications médicales.

Comme évoqué dans le chapitre 1, il existe plusieurs types de matériaux pouvant être utilisés en tant que couche sensible des micro-capteurs pour la détection de composés volatils. La sensibilité et la sélectivité de chaque capteur peuvent être contrôlées en choisissant (ou

adaptant) les propriétés chimiques et physiques du matériau sensible pour optimiser les interactions avec l'espèce à détecter. De manière générale, dans la conception d'un capteur de gaz, on cherche des couches sensibles pour détecter des analytes de manière à ce que la détection se fasse par l'intermédiaire des interactions réversibles. Dans cette étude, nous avons choisi de travailler avec des polymères, compte tenu de la facilité d'emploi et du faible coût permettant une première expérimentation au sein du laboratoire afin de produire une preuve de concept de la technologie développée dans ces travaux vis-à-vis des capteurs et du système autonome de détection.

4.2.2.1 Matériel et méthodes

Choix de polymères

Le choix des polymères tient compte principalement des composés volatils que nous cherchons à détecter et de sa disponibilité commerciale. Dans le cas d'une étude en coopération avec l'Institut Supérieur International du Parfum de la Cosmétique et de l'Aromatique Alimentaire (ISIPCA), nous avons collecté et caractérisé l'haleine de quinze participants dans le but d'établir sa composition et repérer les composés organiques volatils toujours présents et pouvant être surveillés. Les détails sur cette étude sont décrits en annexe 5.6.

Les polymères choisis sont listés en tableau 4.5. Ce choix repose principalement sur la détection de composés de faible masse molaire, très abondants dans l'haleine. Ces couches sensibles présentent des affinités avec différents analytes et ont été considérées principalement pour présenter un bon coefficient de partage envers certains composés et ce de façon complémentaire.

TABLEAU 4.5 – Liste de polymères et solvants utilisés et la méthode respective de dépôt

Mélange	Polymère	Solvant	Méthode de dépôt
1	Poly(methyl methacrylate) - PMMA	THF ²	Pulvérisation
2	Poly(ethylene-co-methyl methacrylate) - P(EM)MA	DMF ³	Pulvérisation
3	Polyisobutylène - PIB	THF	Pulvérisation
4	Polyépichlorohydrin - PECH	THF	Pulvérisation
5	Polydiméthylsiloxane - PDMS	-	Dépôt gouttelettes
6	Polypyrrole - PPy	-	Dépôt gouttelettes

Méthodes de dépôt et protocoles d'expérimentation

Il existe différentes techniques de dépôt d'une couche de polymère sur des petites surfaces, dont la pulvérisation [Zimmermann et al., 2001], le dépôt à la tournette [Betts et al., 2000], le dépôt de gouttelettes [Ambrosi et al., 2008], etc. Deux méthodes de dépôt qui semblaient les plus adaptées à nos moyens ont été considérées :

- **Le dépôt de gouttelettes :** Méthode qui consiste à dissoudre le polymère souhaité dans un solvant adapté afin de créer une solution de ce polymère, puis de déposer une goutte de cette solution sur la micro-poutre que l'on souhaite recouvrir. Puis, soit laisser le solvant s'évaporer de lui-même, soit le chauffer afin de procéder à une évaporation instantanée, ce qui laissera une fine couche de polymère à la surface de la micro-poutre. Les avantages de cette méthode sont la simplicité de réalisation et la faible perte de produit associé. En revanche, les limites sont une mauvaise homogénéité de la couche de polymère obtenue ainsi qu'une absence de contrôle précis sur l'épaisseur de cette couche.

Pour mettre en place cette technique, nous avons conçu un montage expérimental composé d'une micro-seringue, un support mobile et un microscope électronique portable connecté à un ordinateur. Les solutions utilisées sont adaptées pour être très peu visqueuses, à savoir, la masse du polymère représente moins de 1% de la masse de la solution. La seringue a été choisie de manière à dispenser un volume maximum de $1\mu\text{L}$. Nous avons, cependant, ajusté le volume de la goutte à une plage entre 300 et 500 nL pour tous les dépôts. Le temps d'évaporation entre chaque goutte dépend du solvant utilisé et du volume de la goutte et peut varier de quelques dizaines de secondes à 2 minutes. Dans tous les cas, le temps d'évaporation a été respecté.

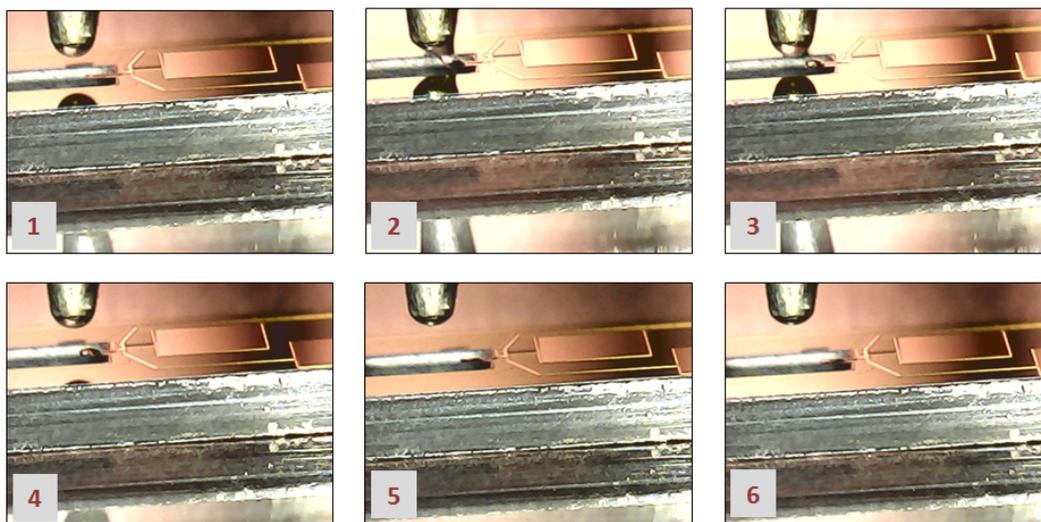


FIGURE 4.5 – Photographies du dépôt de gouttes de la solution 2 sur une poutre en silicium. En 3 on voit une goutte déposée sur la poutre et de 4 à 6 les étapes de séchage

- **Pulvérisation :** Méthode qui consiste à vaporiser une solution du polymère à déposer sur la micro-poutre à l'aide d'un aérographe (*spray*). Après évaporation il reste un dépôt du polymère sur la surface de la micro-poutre. C'est une méthode qui permet un bon contrôle sur l'épaisseur du film, de plus elle est indépendante de la topographie du substrat, ici de la micro-poutre. L'inconvénient de cette méthode est le besoin d'une technique de masquage pour éviter que la couche de polymère se dépose sur les contacts métalliques.

Nous avons également mis en place cette technique afin de pouvoir comparer et offrir une alternative au dépôt à la goutte. Nous avons suivi le même protocole pour réaliser la

TABLEAU 4.6 – Conditions de fonctionnalisation par vaporisation

Distance Spray-Support (cm)	Pression (bar)	Taille d'aiguille (mm)	Temps de dépôt (s)	Temps de séchage (s)
20	2	0.15	3	10 ~ 60

solution de polymère (concentration gravimétrique de polymère inférieure à 1%). En ce qui concerne l'équipement utilisé, nous avons mis en place un banc de pulvérisation (Figure 4.6) comprenant un aérographe (série Evolution Silverline commercialisé par Harder & Steenbeck) avec système FPC (fine pressure control) permettant de régler le débit d'air avec précision qui peut être raccordé à une ligne d'azote ou à une pompe et son compresseur pour le contrôle de la pression.

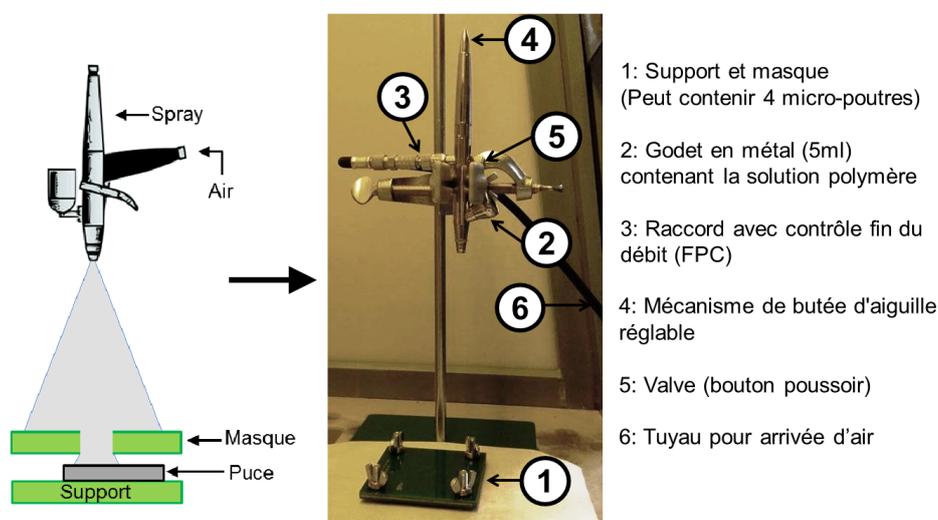


FIGURE 4.6 – Photographie et schéma de l'équipement de pulvérisation

Nous avons observé que l'épaisseur du film déposé dépend de la concentration de la solution, du temps d'exposition, de la distance entre la puce et l'aérographe, de la dimension de l'aiguille (qui détermine l'ouverture de sortie du jet) et de la pression. Pour limiter l'influence de tous ces paramètres, nous avons fixé la pression d'alimentation d'air à 2.0bar, de façon à obtenir un jet de pulvérisation invisible, des gouttes très petites et prévenir l'apparition de grandes gouttes. La distance entre l'aérographe et le support a été ajustée à 20cm de façon à éviter que les gouttes coalescent. Nous avons également utilisé uniquement une aiguille fine (0.15mm) à la tête de l'équipement de sorte à standardiser le dépôt.

Ainsi, le seul paramètre à varier pour adapter l'épaisseur du film de polymère est le temps d'exposition. Chaque cycle de pulvérisation correspond à 3 secondes d'exposition au jet et quelques dizaines de secondes à quelques minutes de repos pour l'évaporation du solvant. Le temps d'attente dépend du solvant utilisé. Le tableau 4.6 résume les conditions de fonctionnalisation par vaporisation.

Comme évoqué précédemment, un des inconvénients de cette méthode de dépôt est la

nécessité de recourir à une technique de masquage pour éviter que le film de polymère se dépose sur toute la surface du dispositif. La fragilité de la micro-poutre empêche d'utiliser un matériau de masquage près de l'encastrement car le polymère forme un film recouvrant la poutre et le masque. Ainsi, au moment de l'enlèvement du masque, des contraintes peuvent être appliquées à la micro-poutre et provoquer des cassures.

Pour remédier à ce problème nous avons mis en place un masque formé de deux supports séparés par une distance supérieure à l'épaisseur de la puce. Le support (Figure 4.7 - A) contient les puces fixées sur un ruban adhésif et le masque (Figure 4.7 - B) présente des ouvertures sur les zones où se trouvent les micro-poutres. Nous avons volontairement utilisé des ouvertures plus larges pour avoir des zones sur les puces présentant un film de polymère de même épaisseur que le film sur les micro-poutres et ainsi pouvoir mesurer cette épaisseur.

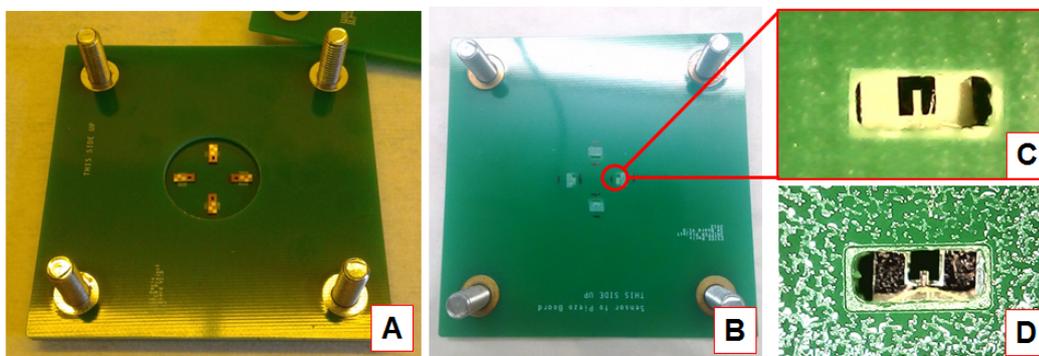


FIGURE 4.7 – Photographies des masques utilisés pour le dépôt par pulvérisation - A : Support pour les poutres, B : Masque avec les ouvertures sur les poutres, C : Agrandissement sur une des ouvertures, D : Une des ouvertures après le premier cycle de vaporisation

Pour les polymères plus épais, comme le PDMS et le Polypyrrole les techniques de dépôt goutte à goutte et de pulvérisation ne sont pas envisageables compte tenu de la viscosité de ces polymères. En effet, la procédure de préparation de ces polymères n'implique pas l'utilisation de solvants.

Ainsi, pour déposer du PDMS sur les poutres nous avons travaillé avec une technique de dépôt par contact à l'aide d'un fil de tungstène. Les fils de tungstène sont des matériaux à la fois très fins, plats et rigides, permettant un contact avec les poutres sans endommagements de celles-ci. Nous avons ainsi déposé des petites gouttes sur les poutres sous binoculaire à l'aide de fils de tungstène imprégnés de PDMS.

Pour le dépôt de polypyrrole, on prépare d'abord une solution de FeCl_3 dans du propylène glycol (PG). Le propylène glycol présente l'avantage d'être relativement visqueux et d'avoir un point d'ébullition élevé. On peut donc déposer sur une poutre une goutte de cette solution (en utilisant le fil de tungstène) sans qu'elle ne s'étale de trop et sans qu'elle ne s'évapore. Ensuite on place la poutre dans une enceinte fermée avec une pression saturante de vapeurs de pyrrole à température ambiante. Le pyrrole va progressivement diffuser dans le liquide

et s'oxyder puisque le FeCl_3 est très fortement oxydant. On va alors avoir le croissane des radicaux qui vont alors polymériser en chaîne. Après 3 heures d'exposition aux vapeurs de pyrrole, un film va se former. Il restera encore la solution PG + FeCl_3 qu'il faut enlever. Pour ce faire, on rince la poutre dans l'acétonitrile jusqu'à obtenir une solution de rinçage transparente. Après séchage à l'air on obtient la couche mince de polypyrrole très poreuse sur la micro-poutre.

4.2.2.2 Caractérisation de la fonctionnalisation avec polymères

Dépôt à la goutte

Afin de caractériser cette méthode de dépôt et de déduire l'épaisseur déposée en fonction du nombre d'étapes de dépôt nous avons utilisé un profilometre mécanique (Dektak3 ST) pour mesurer l'épaisseur d'un film déposé sur une poutre non-libérée. En utilisant une poutre non-libérée nous avons la même structure (les mêmes dimensions) encastree dans un substrat ce qui rend possible le contact entre la pointe diamantée et les surfaces latérales de la poutre. Nous avons utilisé, pour cette expérimentation une solution de PMMA dans le THF à une concentration de 0.1% en masse que nous avons déposée successivement sur la poutre en respectant le temps de séchage. A chaque trois gouttes déposées nous procédons à la mesure de l'épaisseur de la poutre à l'aide du profilomètre mécanique. La Figure 4.8 (a) présente un résultat typique de mesure d'épaisseur par cette technique.

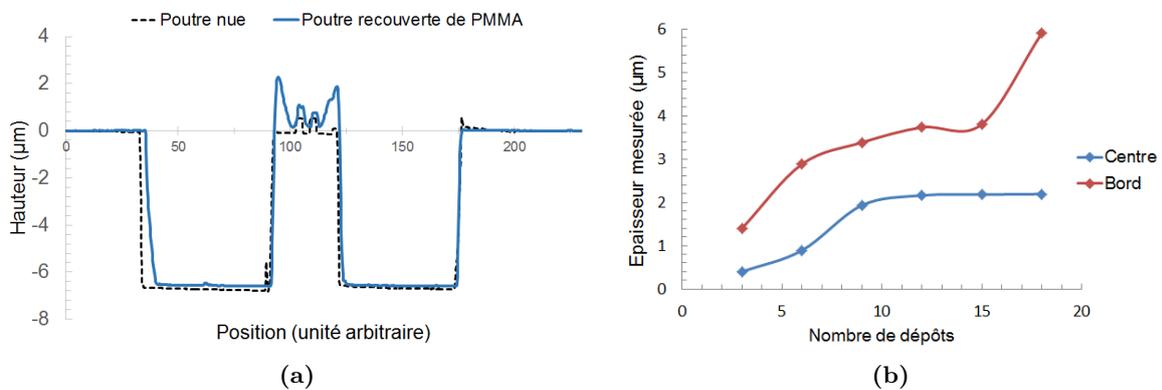


FIGURE 4.8 – (a) Profil d'une poutre en silicium nue et avec dépôt de polymère PMMA (b) Mesure d'épaisseur au centre et aux bords d'une poutre en silicium en fonction du nombre de dépôts

A partir d'une série de courbes de mesure d'épaisseur comme celle de la Figure 4.8 (a) nous avons extrait l'épaisseur déposée en fonction du nombre de dépôt au milieu de la poutre et dans les bords (Figure 4.8 (b)).

On peut observer sur la Figure 4.8 (b), une grande différence d'épaisseur de polymère entre le bord et le centre de la poutre. De plus, à partir de 9 gouttes déposées, l'épaisseur au centre

semble rester constante tandis que aux bords la matière se cumule. Ces résultats nous mènent à conclure que cette méthode ne convient pas à la fabrication standardisée de capteurs en vue de sa grande inhomogénéité. De toute évidence nous avons réservé cette technique pour les polymères dont la viscosité est plus importante (PDMS et Polypyrrole).

Dépôt par pulvérisation

Bien que nous ayons choisi de caractériser la méthode de dépôt par gouttes par mesure directe de l'épaisseur de la couche de polymère déposé, il est également possible d'estimer l'épaisseur de la couche sensible par une mesure de la variation de la fréquence de résonance des poutres. A cet effet, nous avons utilisé les résultats obtenus dans le chapitre 3 sur l'évaluation de la sensibilité de nos capteurs (3.6) en approximant les propriétés de tous les polymères par celles du parylène pour pouvoir estimer, à partir d'un décalage de fréquence, l'épaisseur de polymère déposé qui correspond au modèle établi. Afin de réduire l'incertitude de mesure nous avons déposé au même temps sur 4 poutres placées sur le même masque (voir Figure 4.7). Pour des raisons de simplicité, seulement les résultats pour un polymère, le PECH/THF, seront détaillés ici. Ce choix est totalement arbitraire.

Pour préparer la solution nous avons mélangé 63mg de PECH (en phase solide, densité : 1360kg/m^3) et 10.14g de THF (Tétrahydrofurane) et nous avons attendu 1 heure pour assurer la complète dissolution du PECH de sorte à obtenir une solution homogène à 0,62%. Nous avons ensuite suivi la méthode présentée dans la partie 4.2.2.1 pour réaliser le dépôt de couches successives sur les poutres. Pour cet essai nous avons choisi de travailler avec des poutres en silicium de même géométrie ($L = 260\mu\text{m}$, $l = 140\mu\text{m}$ et $e = 6.7\mu\text{m}$).

Pour éviter le gaspillage du matériel (évaporation, dépôt dans les parois de l'aérogaphe), nous avons déposé successivement en respectant le temps de séchage jusqu'à consommer une quantité équivalente de produit correspondant à 1/2 godet (3 ml) (environs 8 dépôts). Après chaque cycle de 8 dépôts nous procédons à la mesure de la fréquence de résonance pour les 4 poutres.

La Figure 4.9 montre un exemple d'une variation de fréquence mesurée après 6 cycles (48 dépôts) de PECH. En admettant que la variation de masse suite au dépôt de la couche sensible soit très petite par rapport à la masse de la poutre et que la rigidité ne soit pas affectée, nous allons utiliser le modèle présenté en section 3.6 en considérant une sensibilité gravimétrique constante.

A partir de la valeur de la nouvelle fréquence de résonance nous pouvons alors estimer l'épaisseur du polymère déposé. Comme nous pouvons l'observer sur la Figure 4.10 (a), les poutres choisies ne présentent pas exactement la même fréquence de résonance mais la valeur est très proche. Nous pouvons clairement identifier une tendance linéaire pour la plage de valeurs indiquées, ce que indique que la méthode de fonctionnalisation est répétable et qu'il est possible de contrôler l'épaisseur déposée avec une précision de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (le pire des cas, 33nm/dépôt. Nous pouvons également constater que les poutres

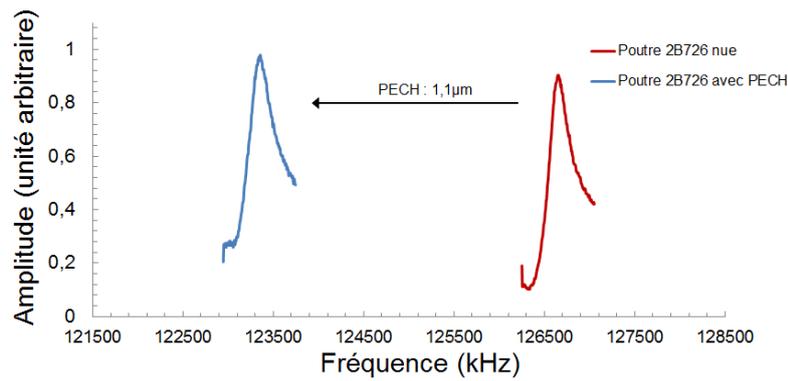


FIGURE 4.9 – Variation de la réponse fréquentielle d’une poutre (2B726) après le dépôt de couches de polymère (PECH)

2B726 et 2B226 présentent une tendance (inclinaison de la courbe) différente des poutres 2A66 et 2B636. Cela peut s’expliquer par la position des poutres dans le dispositif de support et masquage. Malgré nos efforts pour effectuer un bon alignement, des variations peuvent survenir dues à la position prise par chacune des poutre dans le support.

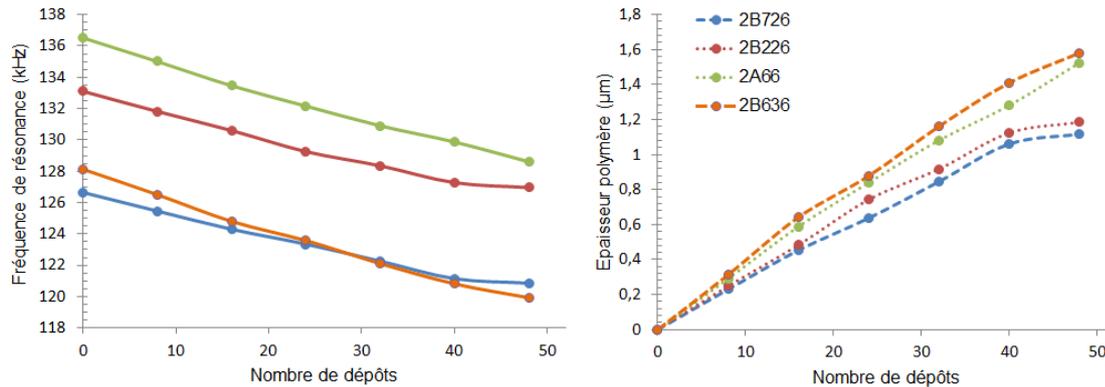


FIGURE 4.10 – (a) Fréquence de résonance mesurée en fonction du nombre de dépôts pour 4 poutres ($L = 260\mu\text{m}$) (b) Estimation de l’épaisseur du polymère déposé pour 4 poutres en fonction du nombre de dépôts

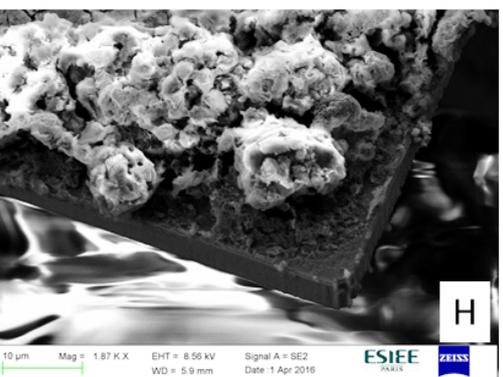
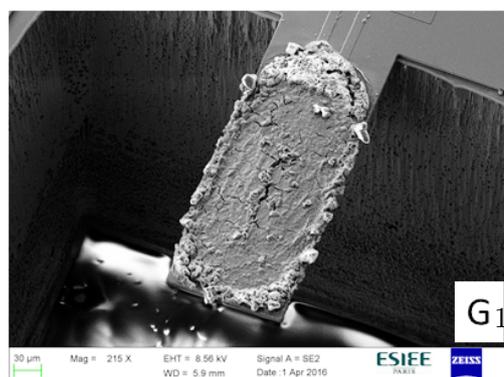
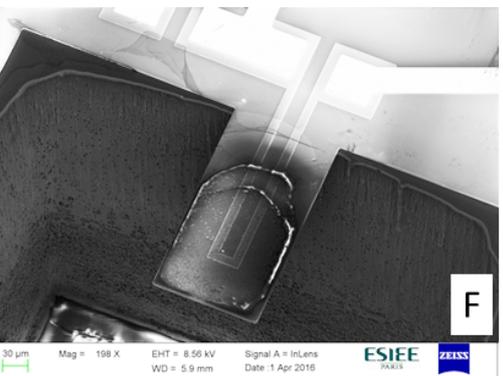
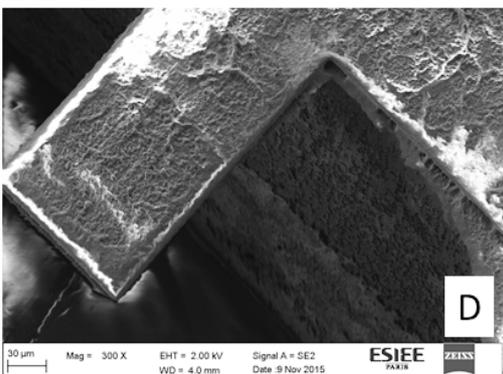
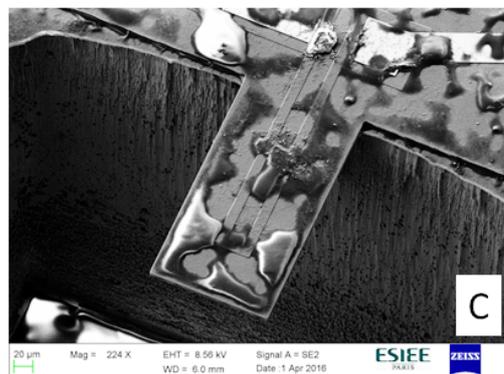
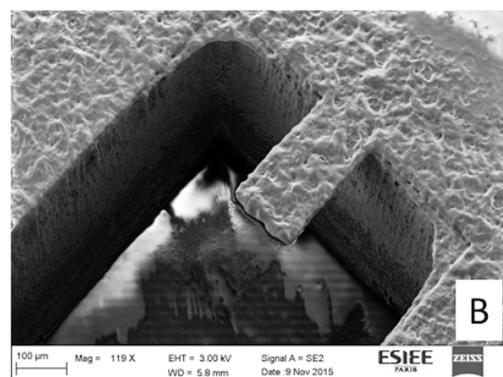
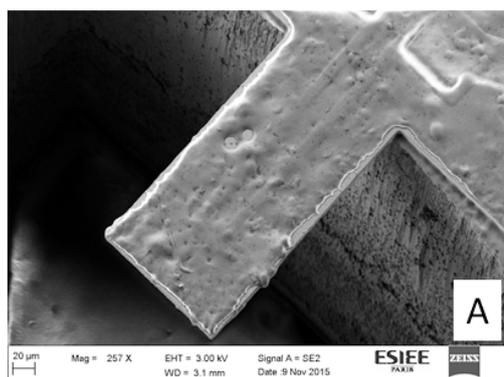
Les essais et caractérisations ont été appliqués à tous les polymères disponibles pouvant être déposés par la technique de pulvérisation. Le tableau 4.7 présente la liste des polymères caractérisés ainsi que les concentrations utilisées et les taux de dépôt obtenus. Ces données sont valables uniquement sous les conditions décrites précédemment.

Enfin, nous avons également observé les différentes couches déposées par les deux méthodes en microscope optique et au MEB afin de constater l’état des micro-poutres et de leurs couches sensibles (Figure 4.11).

4.2. DÉVELOPPEMENT D'UN CAPTEUR CHIMIQUE

TABLEAU 4.7 – Liste de polymères caractérisés et les concentrations et taux de dépôt obtenus par la méthode décrite en 4.2.2.1

Polymère	Concentration (%)	Taux de dépôt (nm/dépôt)
PECH	0,62	28 ± 5
PIB	0,56	47 ± 4
PMMA	0,47	45 ± 4
P(EM)MA	0,54	50 ± 5



4.3 Présentation du système de détection

Nos capteurs ne sont pas des systèmes autonomes mais représentent une des composantes fondamentales d'un système analyseur de gaz. Dans le premier chapitre nous avons présenté le principe d'un nez électronique et nous avons mis en évidence les principaux critères qui constituent leur cahier de charges. Le développement d'un tel système est d'une complexité évidente, et exige une récursivité dans l'organisation des tâches. Par conséquent, nous avons entrepris le développement de ce système en nous fixant comme principal objectif la conception et réalisation d'un système multi-capteur transportable et capable de détecter plusieurs types de gaz en temps réel.

Dans cette section nous décrivons les caractéristiques des briques qui composent un tel dispositif ainsi que les informations sur les performances individuelles des capteurs. Il s'agit d'un instrument autonome conçu pour réaliser la lecture d'un réseau de 8 capteurs pour la détection en gaz. Un des principaux avantages de ce système repose sur la façon dont les micro-poutres sont exposées à un flux constant de gaz dans une cellule gaz où les connexions électriques des capteurs sont effectuées sans fil de *bonding*. Les capteurs peuvent donc être facilement remplacés pour une autre application ou pour l'entretien. De plus, le système est capable d'extraire la réponse des capteurs en temps réel (1 lecture par seconde) en utilisant un circuit de traitement de signal mixte, avec auto-diagnostic et avec calibrage automatique. L'actionnement des capteurs est fait simultanément, par un circuit de polarisation à faible bruit.

Le cœur du système consiste en 4 éléments principaux :

- Les capteurs résonants ;
- La cellule gaz ;
- L'électronique de traitement ;
- Une interface homme-machine pour réglage de paramètres et visualisation du comportement des capteurs.

Pour ce qui est de la gestion des flux de gaz, nous avons utilisé une carte de pilotage développée par l'équipe de l'université de Manchester (dans le cadre du projet SNIFFER) et des micro-pompes disponibles commercialement. Ces éléments et leur assemblage sont illustrés dans la figure 4.12. Nous allons détailler chaque élément dans les sections suivantes.

4.3.1 Actionnement des micro-poutres

Dans la partie 2.2.1, nous avons traité du choix de l'actionnement des poutres par cellule piézoélectrique externe. Afin de valider cette méthode d'actionnement, l'impact de l'actionnement sur la fréquence de résonance et l'amplitude de l'oscillation des poutres en silicium et en diamant a été évalué. L'objectif est de déterminer le point de fonctionnement pour ce

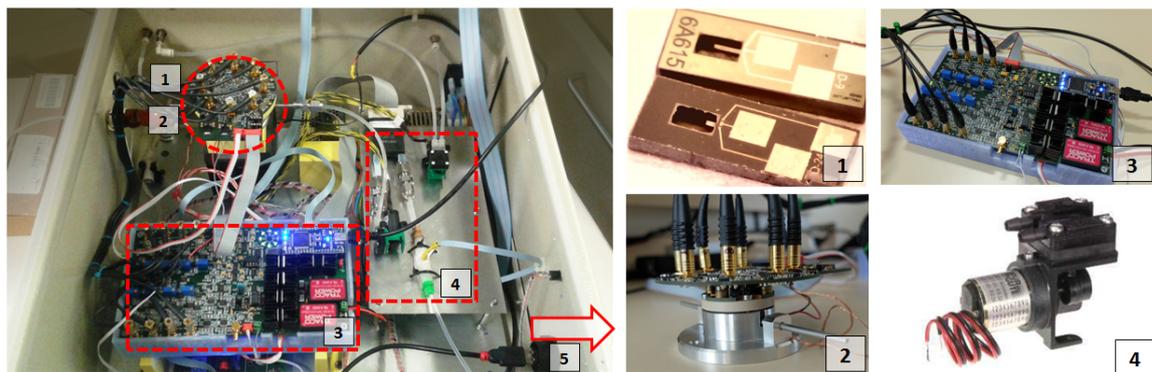


FIGURE 4.12 – Système complet pour la mesure en gaz : (1) Capteurs (2) Cellule gaz (3) Carte électronique de traitement (4) Micro-pompes et système de gestion de flux d'air (5) Connexion USB pour ordinateur

type d'actionnement pour éviter l'apparition d'effets non-linéaires. Pour ce faire, 3 poutres en diamant et 3 en silicium ($L=360\ \mu\text{m}$, $460\ \mu\text{m}$ et $660\ \mu\text{m}$) sont choisies et leur amplitude d'oscillation et fréquence de résonance sont mesurées en fonction de l'amplitude de la tension appliquée entre les électrodes de la cellule piézoélectrique. Dans cette partie, les fréquences de résonance et les amplitudes du déplacement sont mesurées par vibrométrie laser à effet Doppler (à l'extrémité de la micro-poutre). La Figure 4.13 montre une photographie des poutres placées sur une cellule piezo-électrique fixée sur une base (banc décrit dans le chapitre 3) et d'un profil en fréquence typique d'une micro-poutre affiché par un analyseur de réseau.

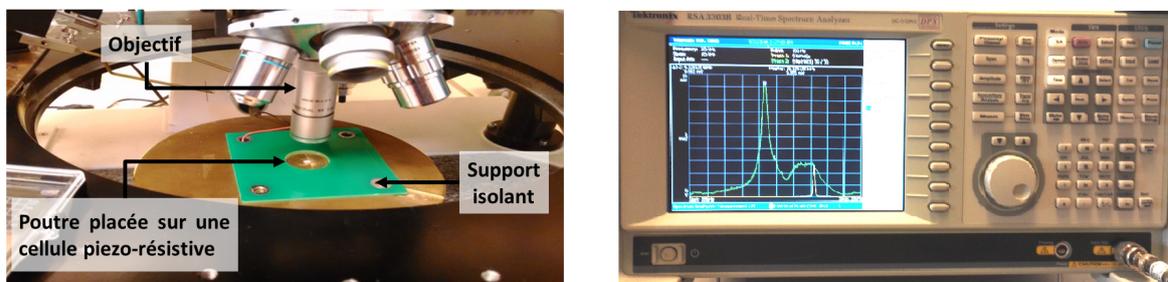


FIGURE 4.13 – Photographie du banc de caractérisation avec des poutres placées sur une cellule piezo-électrique fixée sur une base isolante et l'analyseur de réseau affichant un profil en fréquence

La Figure 4.14 (a) présente les résultats pour les mesures de l'amplitude des oscillations des six poutres. En effet, nous pouvons observer que l'amplitude des oscillations augmente linéairement avec la tension d'actionnement. Nous constatons également que dans ce graphique, l'amplitude du déplacement ne suit pas une tendance par rapport à la longueur des poutres. Cet effet est dû à la localisation de la poutre sur la cellule piézo-électrique qui ne présente pas une amplitude de déplacement homogène sur toute sa surface. Ainsi, une poutre placée plus aux bords peut être soumise à une amplitude d'oscillation plus ou moins intense

que celles placées au centre. Suivant cette hypothèse, nous avons caractérisé le déplacement de trois micro-poutres ($L = 360\mu\text{m}$) sur six zones d'une cellule piézoélectrique. Nous avons fixé la tension d'actionnement à 2V. Les résultats sont présentés sur la [Figure 4.14](#) (b).

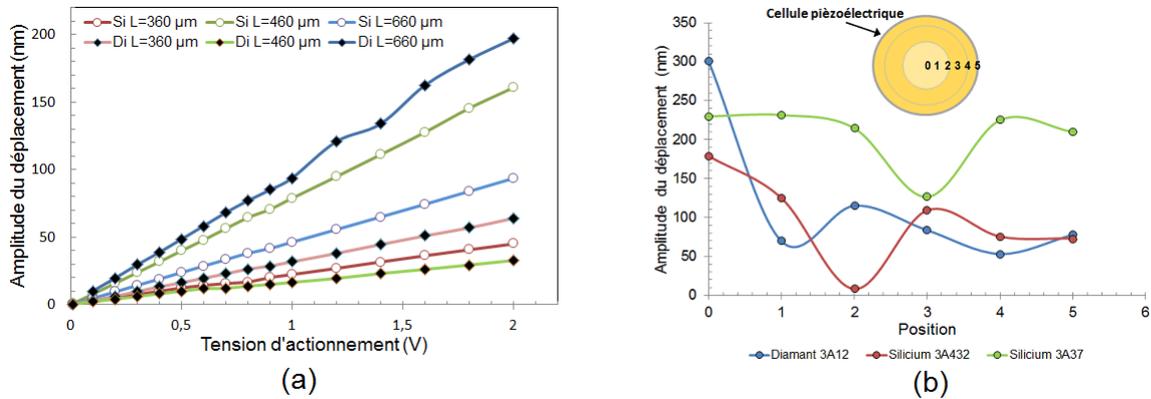


FIGURE 4.14 – (a) Variation de l'amplitude du déplacement à la résonance de six micro-poutres en fonction de l'amplitude du signal d'actionnement de la cellule piézoélectrique (b) Évolution de l'amplitude d'oscillation de trois poutres en silicium et en diamant en fonction de sa position sur la cellule piézoélectrique

Dans la [Figure 4.14](#) (b) nous pouvons noter que toutes les poutres ont présenté une réponse très faible (une vallée dans le graphique) aux environs des zones 2 et 3. Ce constat va être pris en compte dans la conception de la cellule gaz (voir section [4.3.2](#)) pour laquelle nous avons prévu un placement des capteurs symétrique et proche du centre de la cellule piézoélectrique.

Afin d'étudier la réponse fréquentielle de l'actionneur piézoélectrique nous avons mesuré l'amplitude d'oscillation d'un point au centre de la pastille en fonction de la fréquence pour douze valeurs de tension d'actionnement. Pour cela il a été nécessaire de balayer la fréquence de 1 kHz à 300 kHz par pas de 1 Hz pour chacune des tensions appliquées. La [Figure 4.15](#) présente les résultats de ces mesures.

A partir des résultats présentés dans la figure ci-dessus nous pouvons conclure que l'utilisation d'une cellule piézoélectrique externe permet d'actionner efficacement les micro-poutres pour une détection optique et électrique pour une plage de fréquences entre 5kHz et 300kHz sous réserve de ne pas utiliser des poutres dont la fréquence de résonance se trouve dans les environs des pics repérés dans la [Figure 4.15](#). En ce qui concerne la dépendance de la fréquence de résonance et du coefficient de qualité des poutres vis-à-vis de la tension d'actionnement, aucune variation n'a été constatée pour la plage d'amplitude de tension appliquée. En conclusion, les résultats présentés en [Figure 4.14](#) (b) ont permis de définir un placement optimal des micro-poutres dans la cellule gaz vis-à-vis de leur position sur l'actionneur piézoélectrique (voir [Figure 4.16](#)) et une tension d'actionnement standard (1V).

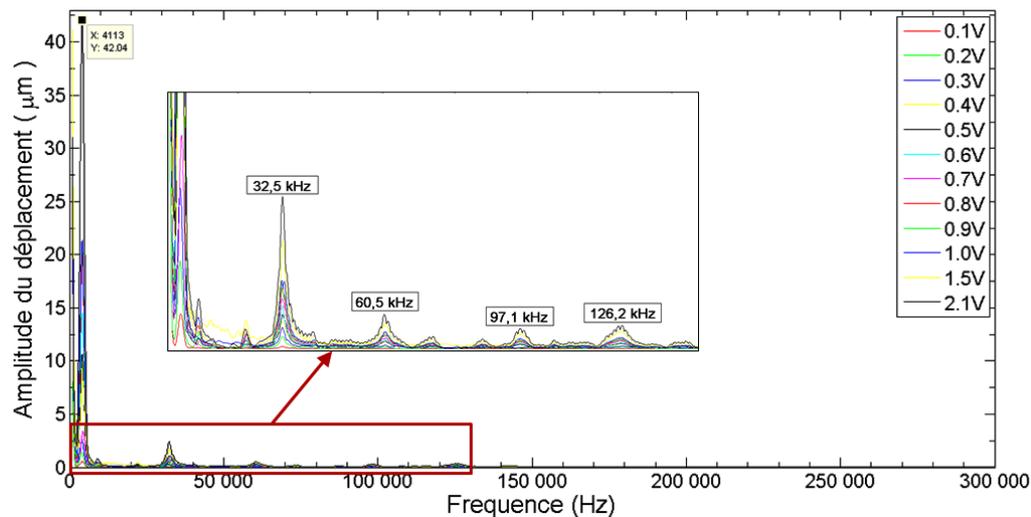


FIGURE 4.15 – Variation de l’amplitude du déplacement d’un point au centre de la pastille piézoélectrique en fonction de la fréquence pour douze valeurs de tension d’actionnement

4.3.2 Cellule gaz

Une des spécifications de notre cahier des charges est de travailler avec une matrice de capteurs. Une cellule⁴ pouvant contenir plusieurs transducteurs pour une détection en gaz a été conçue et fabriquée au cours de cette étude en collaboration avec le CEA et l’Université de Manchester. Pour que le système complet soit transportable, il est nécessaire qu’il soit le plus petit le possible. Dans ce contexte, les dimensions de la cellule qui contient les capteurs est un point déterminant. L’utilisation de cette cellule gaz présuppose un régime de travail dynamique, c’est-à-dire, un passage continu et ininterrompu du mélange gazeux dans un intervalle de temps défini. Cette méthode est à préférer dans le cas des enceintes à petit volume et permet de minimiser les problèmes d’absorption et de désorption sur les parois et de minimiser également les temps de réponse des capteurs. Au cours de cette thèse deux versions de la cellule gaz ont été développées. La figure 4.16 montre le schéma en détail des différentes pièces qui composent les cellules version 1 et version 2 où l’on peut observer les modifications.

La conception d’une seconde version de la cellule visait à simplifier le dispositif, à optimiser le positionnement des micro-poutres et à réduire les dimensions, la masse et le coût de fabrication. La figure 4.17 présente plusieurs vues de la cellule gaz (version 2) avec huit capteurs en diamant placés à l’intérieur.

Les huit capteurs sont disposés circulairement afin d’assurer une même exposition au gaz pour tous les dispositifs. Tous les capteurs sont actionnés par un seul transducteur piézoélectrique placé en dessous de la pièce qui contient les capteurs. Pour assurer une même amplitude d’actuation, les capteurs sont placés à même distance du centre de la cellule. La cellule est fabriquée en acier inoxydable, chimiquement inerte et bonne conductrice de la chaleur (la

4. brevetée

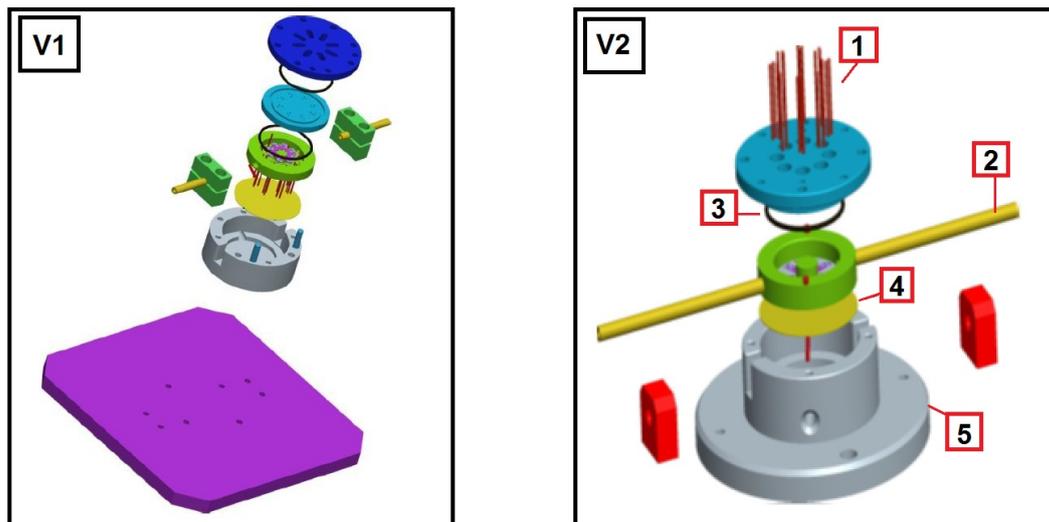


FIGURE 4.16 – Schéma détaillé des différentes pièces qui composent les deux versions de la cellule gaz : (1) Pointes rétractables (2) Entrée et sortie de gaz (3) Système de scellage hermétique (4) Actionneur piézoélectrique (5) Base en aluminium, bonne conductrice de chaleur

température des capteurs peut être contrôlée par un module Peltier externe). En outre, elle présente des canaux d'entrée et sortie de gaz compatibles pour connecter, par exemple, une ligne de gaz ou une pré-concentrateur [Camara et al., 2015, 2016] comme celui développé par les partenaire Mines Saint-Étienne⁵ et l'EPFL⁶ dans le cadre du projet SNIFFER.

Pour conclure, toutes les spécifications propres à la conception d'une cellule gaz d'un système multi-capteur ont été respectées. Il convient de souligner que le volume interne de la cellule est de 1 cm^3 , suffisamment petit pour assurer l'homogénéité du gaz à l'intérieur. En outre, le principal avantage de cette cellule gaz est d'être facilement adaptable à d'autres applications, étant donné qu'il est possible d'échanger aisément un ou plusieurs capteurs afin de tenir compte des gaz à détecter.

4.3.3 Principe de détection

Les jauges piézorésistives intégrées dans les micro-poutres permettent une lecture électronique de la fréquence des oscillations. Pour obtenir une compensation des effets de la température une autre jauge est intégrée sur le substrat (partie fixe) et est utilisée en tant que jauge de référence. Il est alors possible de travailler en configuration demi-pont de Wheatstone comme montre le schéma de la Figure 4.18 (a) où bien utiliser les jauges dans un pont de Wheatstone complet avec deux résistances externes supplémentaires (Figure 4.18 (b)). Dans la conception de notre système électronique de détection nous avons fait l'option de travailler en pont complet avec deux résistances numériquement configurables afin de pou-

5. École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

6. École Polytechnique Fédérale de Lausanne

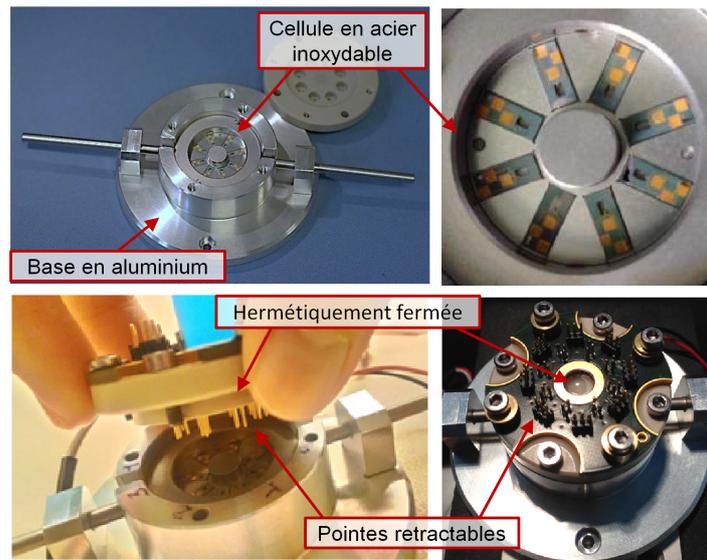


FIGURE 4.17 – Images de différentes vues de la cellule gaz (version 2) avec huit capteurs en diamant placés à l’intérieur.

voir connaître le déséquilibre du pont (*via* quantification de la compensation de la branche externe) et de pouvoir rééquilibrer le pont avant d’effectuer les mesures, permettant ainsi de s’affranchir de la composante continue et d’avoir accès à la plage complète d’utilisation du circuit amplificateur d’instrumentation.

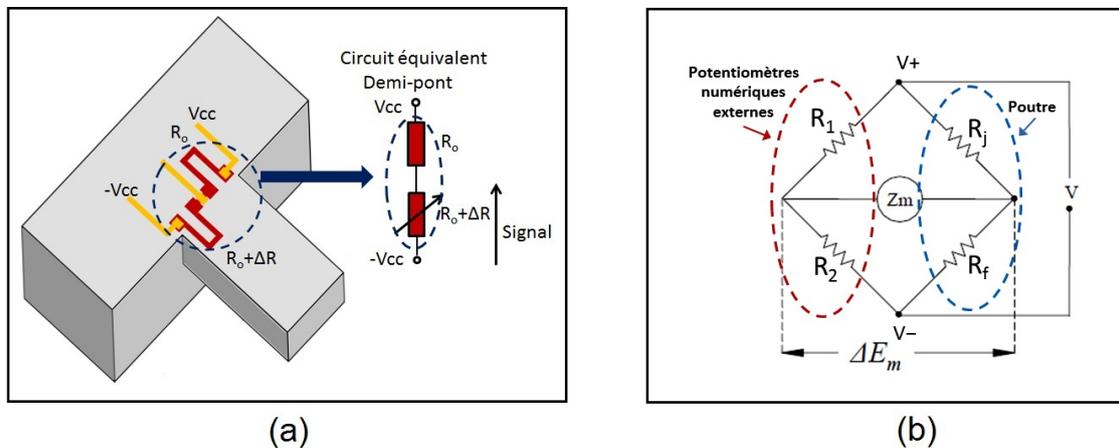


FIGURE 4.18 – (a) Schéma de lecture des jauges piézo-résistives intégrées (demi-pont) (b) Schéma de lecture des jauges en configuration pont de Wheatstone complet avec deux résistances externes configurables numériquement

Si on néglige la résistance des fils et si l’on considère que la résistance des instruments de lecture est très grande, la tension de déséquilibre peut s’exprimer de la façon suivante :

$$\Delta E_m = V \frac{r}{(1+r)^2} \frac{\delta_1 - \delta_j + \delta_f - \delta_2}{\left[1 + \frac{r(R_1 + R_j)}{(1+r)}\right]} \quad (4.1)$$

avec :

$$\frac{R_j}{R_f} = \frac{R_1}{R_2} = r \quad (4.2)$$

avec R_j la résistance de la jauge de contraintes, R_f la résistance de la jauge de référence, R_1 et R_2 les résistances externes, les termes δ_i les variations de la valeur des résistances et V la valeur de la tension appliquée aux bornes du pont ($2V_{cc}$). Dans les conditions d'opération, les résistances R_f , R_1 et R_2 ne sont pas supposées varier. Dans ce cas et en considérant $r \approx 1$, l'équation 4.1 devient :

$$\Delta E_m \approx -\frac{V}{4} \frac{\delta_j}{R_j} \quad (4.3)$$

Dans la pratique $R_j \neq R_f$ et donc, la sensibilité du pont ($\frac{E_m}{\delta_j}$) est toujours inférieure à $\frac{V}{4R_j}$. A partir de l'équation 4.3 nous pouvons conclure que la tension appliquée aux bornes du pont est un facteur critique, étant donnée que $\frac{\delta_j}{R_j}$ est en général très faible et que δ_j et R_j sont corrélés. Ainsi, la tension d'alimentation de la carte doit être stable et très peu bruitée.

L'électronique de détection (*front-end*) montré dans la figure 4.19 permet la lecture différentielle entre les tensions de chaque demi-pont. Dans les conditions d'actionnement utilisées, les micro-poutres peuvent vibrer à des amplitudes de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Pour une tension de polarisation de 8 V ($V_{cc} = 4V$) on estime fournir à l'amplificateur d'instrumentation un signal de l'ordre du μV . Ainsi, l'amplificateur à un gain fixe de 2000 fournit un signal de l'ordre du mV en sortie. Toutefois, il est très sensible aux interférences électromagnétiques. La présence d'éléments de commutation de courant dans le système (pompes, vannes, régulateur thermique, etc) contribue à la dégradation du signal du capteur. Pour cela nous avons introduit un circuit passe-bande EMIR (*Electromagnetic Interference Rejection*) à la sortie du pont.

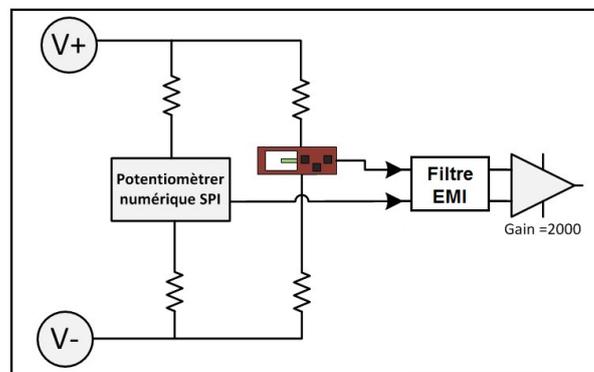


FIGURE 4.19 – Schéma du circuit de détection (*front-end*) détaillé.

4.3.4 Électronique de détection et de pilotage

Dans cette partie, nous abordons le développement du système électronique dédié à la réalisation d'un appareil multi-capteurs pour la détection en gaz⁷. Les principales exigences dans la conception de ce système sont :

- De faibles dimensions : il n'est pas possible d'employer un instrument de mesure comme par exemple un analyseur gain-phase ;
- Une interface homme-machine : une interface est nécessaire pour la visualisation des données en temps réel et pour l'intervention sur les configurations de mesure ;
- Une carte de traitement analogique pour saisir les réponses des capteurs avec une résolution suffisante.
- Une mémoire suffisante pour stocker une certaine quantité de mesures et de données d'étalonnage des capteurs ;
- Une architecture autonome : étalonnage, diagnostique exécutés de manière autonome, sans intervention de l'utilisateur ;
- Des interfaces de communication : pour communiquer avec les autres modules (système de contrôle des pompes, interface homme-machine, etc).

Comme abordé dans le chapitre 1, le principe de détection consiste à mesurer la fréquence de résonance au cours du temps d'acquisition du gaz à analyser et suivre les variations de cette fréquence pour pouvoir les relier au phénomène de détection. Il existe principalement deux stratégies pouvant être envisagées : le balayage en fréquence et la réalisation d'un oscillateur ayant pour base les micro-poutres.

La méthode oscillateur consiste à reboucler la réponse de la micro-poutre de manière à réaliser un oscillateur dans lequel sont placés un amplificateur et le capteur et dont la fréquence est déterminée par la fonction de transfert de la poutre. La fréquence de l'oscillateur est extraite par le système électronique à la sortie de l'amplificateur.

La méthode de mesure par balayage (boucle ouverte) est plus simple et consiste à exciter les poutres en effectuant un balayage de fréquence autour de leur fréquence de résonance. Le rôle de l'électronique est alors de lire les oscillations des poutres et de détecter le maximum d'amplitude de leur enveloppe. La fréquence associée à ce maximum correspond à la fréquence de résonance de la poutre. Cette méthode nécessite une synchronisation parfaite entre le signal d'excitation et le signal issu de la poutre et aussi, des mesures à un grand nombre de fréquences pour déterminer précisément la fréquence de résonance. Pour cette raison, elle est souvent considérée comme très lente et la configuration en oscillateur est très souvent choisie pour les applications de détection en temps réel. Cependant, elle a pour avantage de mesurer le spectre du module du gain (profil en fréquence) permettant ainsi une estimation du coefficient de qualité du capteur.

7. Ce système est le résultat d'un travail dirigé par F. Ghassemi [Possas et al., 2015] à ESIEE-Paris pour lequel j'ai eu l'opportunité de collaborer dans sa conception et test

Puisque les capteurs sont excités par une seule cellule piézoélectrique placée au dessous de la pièce qui retient les capteurs (excitation commune) la méthode de mesure par balayage a été choisie pour des raisons de simplicité.

4.3.4.1 Circuits

L'électronique de traitement est composée de deux circuits indépendants :

1. La carte B1 (placée à la tête de la cellule gaz) : il s'agit du circuit de pré-amplification qui est situé au plus près des capteurs et de la cellule d'analyse de gaz. Il est formé par le circuit de *front-end* analogique des capteurs et dispose d'un circuit numérique (potentiomètres numériques) pour le calibrage automatique du pont de Wheatstone (en utilisant la tension de sortie de l'amplificateur d'instrumentation comme référence de calibrage). Il est relié à la carte B2 par l'intermédiaire de 8 câbles coaxiaux et un câble pour les commandes numériques. La figure 4.20 (a) montre le schéma de la carte et en (b) une photographie de la carte B1 adjointe à la tête de la cellule gaz.

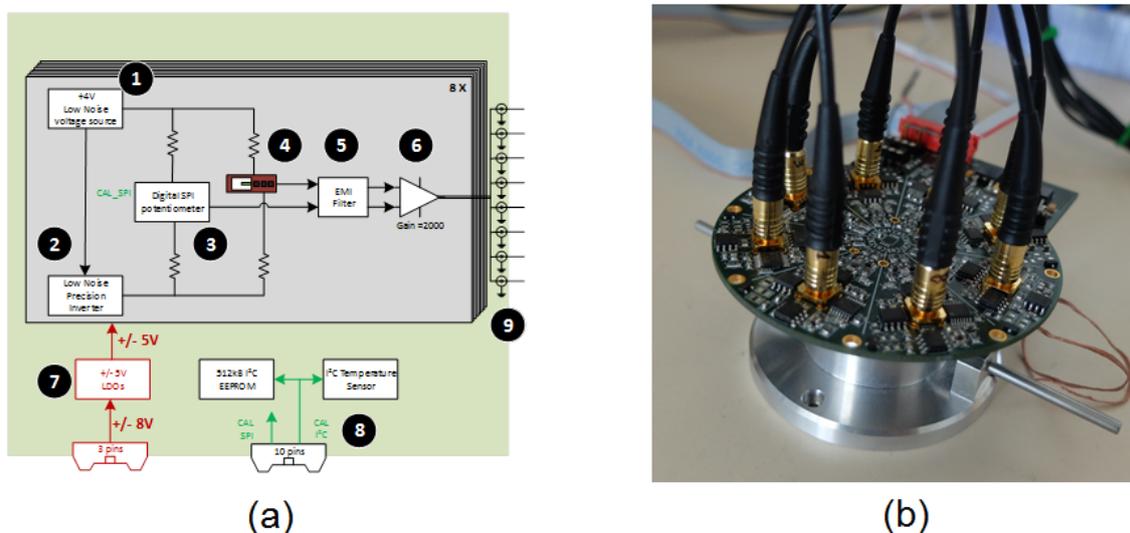


FIGURE 4.20 – (a) Schéma de la carte B1 en 8 canaux avec : 1-Régulateur de tension 4V bas bruit, 2- Génération -Vcc, 3- Potentiomètre numérique contrôlé *via* SPI, 4-Micro-poutre, 5-Filtre CEM, 6- Amplificateur d'instrumentation bas bruit et gain à 2000, 7-Alimentation pour les circuits de la carte ± 5 et ± 8 V, 8-Connecteur pour les signaux de contrôle SPI et I²C pour le calibrage, la mesure de la température et pour l'interface avec la mémoire, 9- Câbles coaxiaux avec connecteurs SMB relié à la carte B2.(b) Une photographie de la carte B1 montée sur la cellule gaz

Le connecteur de la Figure 4.20 (b) ramène le signal de contrôle (SPI et I²C) de la carte B2. Ces signaux commandent l'interface avec une mémoire E2PROM externe, connectée à la carte B2 contenant les caractéristiques de chacun des capteurs et à un capteur de température qui mesure en permanence la température de la tête du capteur pour permettre un ré-étalonnage dans le cas d'une modification significative.

2. La carte B2 comporte le circuit qui procède au traitement analogique spécifique, au traitement numérique mais contient également des éléments d'étalonnage ainsi que les alimentations. Le micro-contrôleur sur cette carte réalise la synchronisation entre la détection de la fréquence de résonance et l'excitation pour chacun des capteurs. Il contrôle également les éléments de diagnostic et d'étalonnage du système. Finalement, il gère le lien de communication série avec le micro-contrôleur maître. La Figure 4.21 présente une image de la carte B2. Pour plus de détails voir l'annexe 5.6.

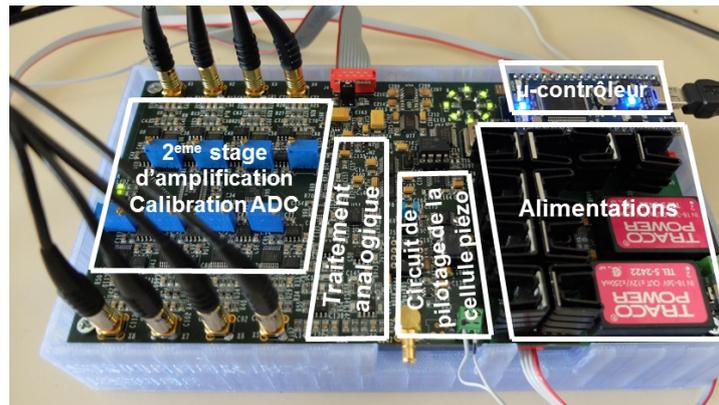


FIGURE 4.21 – Photographie de la carte B2

4.3.4.2 Cycles de travail et d'étalonnage

Afin d'obtenir un système autonome capable d'opérer un auto-diagnostic de l'état des capteurs dans le réseau et capable d'assurer un fonctionnement fiable et continu, il a été nécessaire de développer une stratégie reposant sur des cycles de travail bien définis. Les quatre scénarios de travail sont :

1. **Caractérisation** : Au cours de cette étape, le système réalise le calcul et le stockage des informations pertinentes sur chacun des 8 capteurs dans la mémoire externe. Cette étape est à réaliser sur demande avant le début des cycles de détection, quand le capteur est exposé à l'air purifié.
2. **Diagnostic** : A chaque fois que l'on redémarre le système, l'étape de diagnostic doit être exécutée. Au cours de cette étape, le système va vérifier que tous les capteurs sont présents, fonctionnels et se comportent comme prévu à l'égard de l'information stockée lors de la caractérisation.
3. **Etalonnage** : Les deux séquences précédentes sont totalement dédiées à vérifier que les capteurs répondent comme prévu. Elles sont effectuées uniquement lorsque demandé par le système principal hors étape de détection et signalent à l'utilisateur quand le système n'est pas approprié pour la détection. L'étalonnage est, cependant, une étape qui peut être exécutée avant lecture mais également lorsque que le système est en cours

d'acquisition. Il est donc étroitement intégré dans l'algorithme de suivi adaptatif de fréquence et sera exécuté sous demande de l'utilisateur également.

4. **Lecture (Suivi de fréquence) :** Cycle de détermination de la fréquence de résonance et de l'amplitude des 8 capteurs en continu. Ce cycle peut être exécuté avec ou sans l'étalonnage automatique. Pour un suivi plus rapide de la fréquence de résonance, l'utilisateur peut désactiver l'étape d'étalonnage intermédiaire.

4.3.4.3 Méthodes d'estimation de la fréquence de résonance

Pour mesurer la fréquence de résonance, l'algorithme construit d'abord le spectre de résonance d'une poutre à partir de la valeur RMS des oscillations mesurées. Ensuite il détermine la valeur du maximum des données échantillonnées et la fréquence correspondante. Cette méthode implique des exigences de calcul très faibles, car aucune information du profil de résonance des poutres est utilisée, mais il suffit de déterminer la position du maximum.

Cependant, cette technique n'est pas appropriée pour la mesure de faibles variations de la fréquence de résonance à cause du bruit de l'amplitude des oscillations. En outre, les informations contenues dans le reste des données acquises ne sont pas utilisées. La principale conséquence de ce problème est la dégradation de la sensibilité de la mesure. L'alternative trouvée pour améliorer l'estimation de la fréquence est l'ajustement d'une courbe sur les données brutes (*fit*). La Figure 4.22 (a) montre une réponse typique d'un profil en fréquence d'un capteur avec deux fonctions pouvant modéliser les données, et en (b) les paramètres de la fonction choisie (Cauchy) à déterminer à chaque itération.

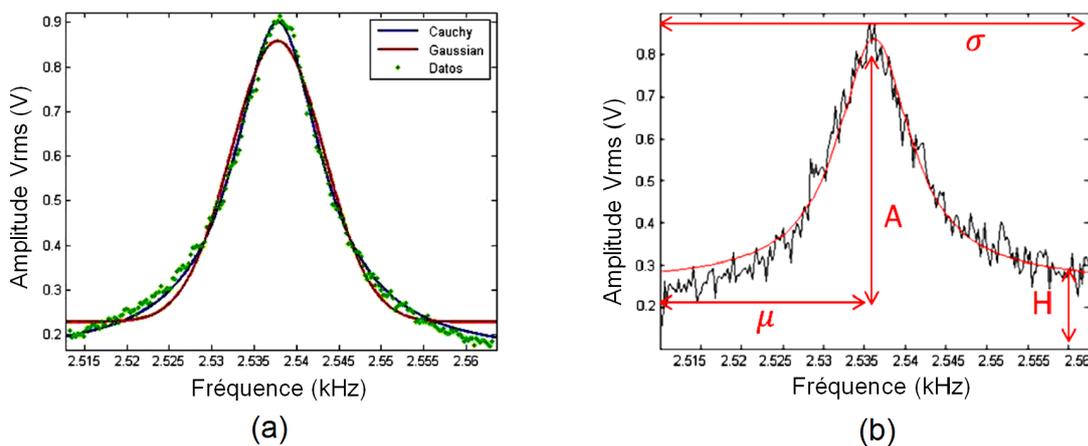
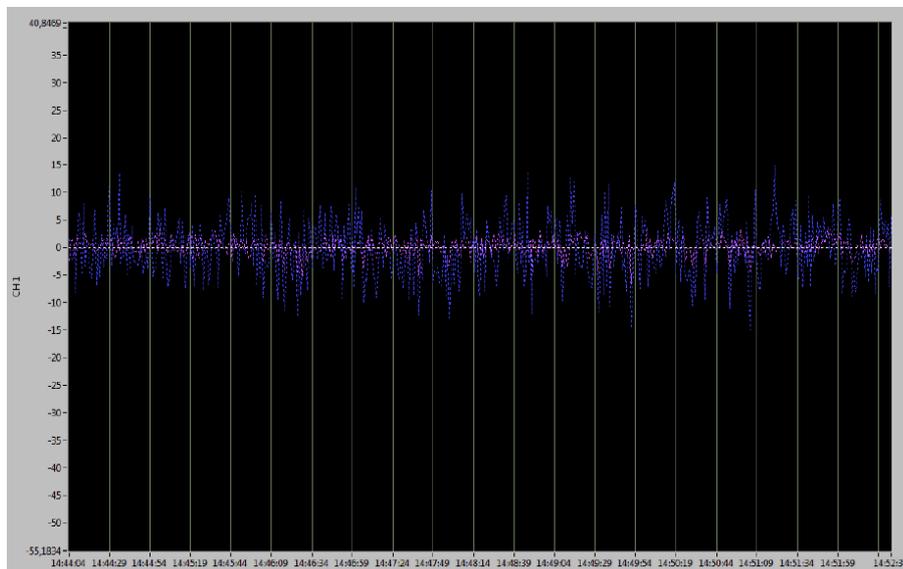


FIGURE 4.22 – (a) Ajustement des données d'un profil réel par la courbe de Gauss et la courbe de Cauchy (b) Paramètres du modèle choisi (courbe de Cauchy-Lorentz) à déterminer à chaque itération

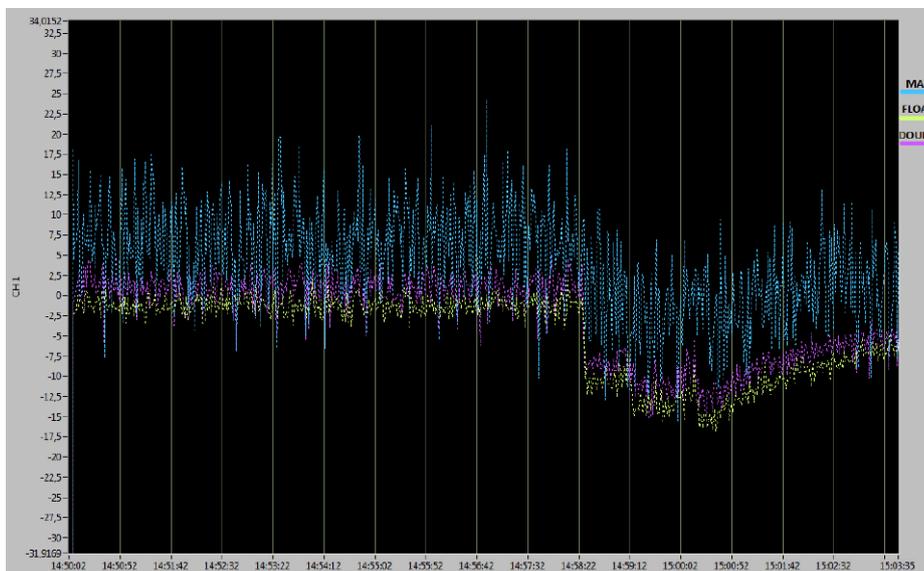
Une première implémentation de ces routines avec traitement externe (ordinateur) a été mise en place afin de valider la méthode. La Figure 4.23 (a) montre une comparaison entre la variation de fréquence estimée par la méthode de détection de l'amplitude maximale du

4.3. PRÉSENTATION DU SYSTÈME DE DÉTECTION

profil (ligne couleur bleue) et la variation de fréquence maximale estimée par l'algorithme de *fit* (ligne couleur violette). On observe que la variation de fréquence hors détection (bruit) se situe autour de 5Hz pour la méthode de *fitting* par rapport à 20Hz sur les résultats obtenus en utilisant le maximum.



(a)



(b)

FIGURE 4.23 – (a) Évolution de la fréquence de résonance détectée avec la méthode de valeur maximum (bleu) et le fit du modèle de Cauchy (violet) (b) Variation de fréquence de résonance détectée lors de l'injection de vapeur d'éthanol dans la cellule à gaz

Nous avons également procédé à l'estimation de la variation de la fréquence en condition de détection, afin de vérifier que l'algorithme est en mesure de suivre les variations de fréquence de résonance du capteur. À cet effet, une vapeur d'éthanol (concentration arbitraire) est introduite dans la cellule gaz où se trouvent les capteurs. La figure [Figure 4.23](#) (b) montre comment les deux méthodes suivent les variations de la fréquence de résonance du capteur. En bleu, la réponse utilisant la méthode basée sur le maximum, et pour la méthode d'ajustement, les courbes jaune et violette sont les résultats en utilisant une précision simple et double, respectivement. Cette image montre que la méthode d'ajustement peut suivre les variations toujours avec un niveau de bruit plus petit permettant de détecter des variations de fréquence plus petites.

Le défi de l'implémentation de ces améliorations dans le système est lié au besoin d'un dispositif autonome embarqué. En conséquence, les algorithmes de fit de courbes ont du être implémentés en langage C⁸ afin d'être embarqués dans le microcontrôleur avec un cœur AMR Cortex M3. Cependant, le temps total pour exécuter les interactions de l'algorithme pour chaque capteur a été estimé entre 200 à 300 ms (sous plusieurs conditions), ce que signifie un délai de 1,6 à 2,4 s pour déterminer la fréquence de 8 capteurs.

Par conséquent, même si l'algorithme apporte des améliorations par rapport au procédé précédemment estimé, il ne peut pas être utilisé dans le système car il n'est pas en mesure de traiter les données en temps réel. Il a été donc nécessaire d'augmenter la vitesse de l'algorithme et ce, en modifiant le matériel sur lequel l'algorithme fonctionne. Ainsi, nous avons remplacé le Cortex M3 par un Cortex M4 avec unité de virgule flottante (UVF). Cela a permis de réduire le temps d'itération de 10 ms à moins de 1 ms. Le temps pris par chaque capteur est désormais compris entre 20 ms et 30 ms en utilisant ce processeur. Ces temps appliqués aux huit capteurs permettent une estimation de la fréquence de résonance chaque 240 ms au pire des cas. Autrement dit, pour chaque seconde d'exécution on obtient entre 4 et 5 mesures de fréquence de résonance de l'ensemble des 8 capteurs. Ceci permet d'obtenir un fonctionnement en temps réel.

4.3.5 Interface homme-machine

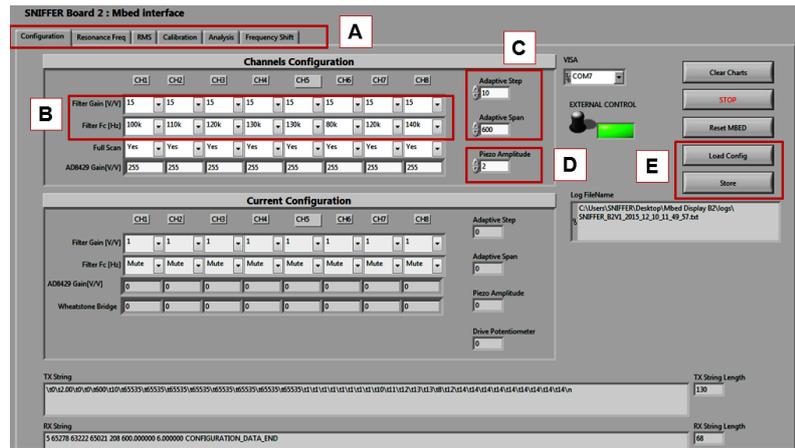
Le pilotage du système et la lecture en temps-réel de la réponse des capteurs est assurée par une interface développée sur LabVIEW⁹. La [Figure 4.24](#) montre deux des six fenêtres qui composent l'interface :

1. Configuration : Exhibe les options de configuration du système et permet le contrôle de certains paramètres, comme le gain et la fréquence de coupure des filtres, la bande de fréquences mesurée, le pas de mesure et l'amplitude du signal envoyé à la cellule piézo-électrique. Dans cette fenêtre il est également possible de faire l'option d'enregistrement des données des capteurs dans la mémoire externe.

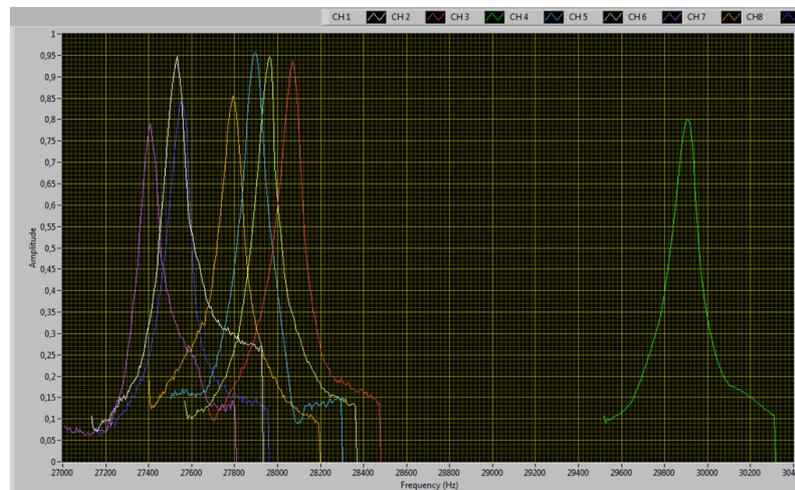
8. Code entièrement conçu par Eng. Pedro Gonzalez dans le cadre de son stage à l'ESIEE

9. Interface conçue entièrement à l'ESIEE par Eng. Farbod Ghassemi

2. *Resonance Frequency* : Exhipe les graphiques de l'évolution de la valeur de la fréquence de résonance dans le temps pour les 8 capteurs.
3. *RMS* : Exhipe l'évolution dans le temps de la valeur de l'amplitude à la résonance pour les 8 capteurs.
4. *Calibration* : Exhipe l'évolution dans le temps de la valeur de l'amplitude à la sortie de l'amplificateur d'instrumentation pour les 8 capteurs. Cette valeur est indicative du déséquilibre du pont et est importante pour la vérification des éventuels problèmes rencontrés lors de l'utilisation du système.
5. *Analysis* : Exhipe dans un même graphique les profils en fréquence (spectre) des 8 capteurs.
6. *Frequency shift* : Exhipe dans un même graphique l'évolution de la variation de la fréquence de résonance des capteurs. Il est également possible d'établir une ligne de base sous commande.



(a)



(b)

FIGURE 4.24 – (a) Fenêtre de configuration : A-Les 6 onglets correspondant à chacune des fonctionnalités, B-La configuration du filtre, C-Les paramètres de la mesure (bande, pas), D-Amplitude du signal d'excitation, E-Commandes pour enregistrer/charger une configuration et les données des capteurs (b) La fenêtre "analysis" et la réponse fréquentielle de 8 capteurs

4.4 Validation de la chaîne de mesure

Si le chapitre 2 et 3 se sont consacrés à caractériser les micro-poutres, dans le présent chapitre il est également nécessaire de valider les autres éléments du système. Dans cette section, plusieurs aspects liés à la performance du système ont été évalués afin de valider la chaîne de mesure.

4.4.1 Cellule gaz et connectique

Tout d'abord nous avons vérifié le fonctionnement de la cellule gaz, en commençant par son étanchéité. Nous avons, ainsi, mesuré le débit d'air à la sortie de la cellule connectée à une ligne d'azote à débit fixe. Ce test simple nous a permis de repérer des fuites (par les ouvertures dans le capot) et de les étanchéifier avec du PDMS. Nous avons également testé tous les pins rétractables qui assurent le contact entre la carte électronique et les capteurs vis-à-vis de la pression exercée sur les poutres. En effet, si cette pression est trop importante, cela peut provoquer une perturbation dans le fonctionnement de la cellule piézoélectrique placée au dessous des poutres et par conséquent, des discrédances dans le mode de résonance peuvent se produire. Ainsi, nous avons placé une même poutre en diamant dans chacune des positions dans la cellule et sa fréquence de résonance et son coefficient de qualité ont été évalués par mesure électrique. Pour s'affranchir du bruit imposé par notre électronique, dans cet essai nous n'avons pas utilisé le système développé pour la mesure de la résonance mais un amplificateur connecté à un analyseur de spectre (RSA 3303B). La [Figure 4.25](#) montre les résultats des mesures.

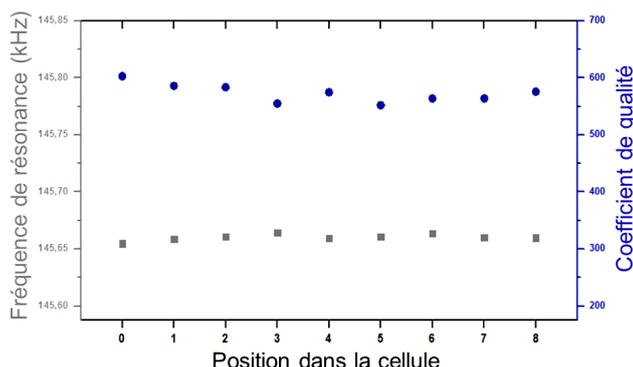


FIGURE 4.25 – Fréquence de résonance et de facteur de qualité d'une micro-poutre placée dans différentes positions dans la cellule gaz

La pression qui est appliquée par les pointes rétractables sur les poutres assure également que les capteurs soient en contact direct avec la cellule piézoélectrique pour une excitation mécanique optimale. Toutefois, si une pression non uniforme est appliquée sur le réseau de capteurs, les poutres présenteront des amplitudes différentes. Pour assurer un serrage uniforme du couvercle de la cellule de gaz, un tournevis dynamométrique doit être utilisé. Nous avons déterminé la valeur du couple de serrage à 7 cN.m. Ces tests ont permis de configurer la cellule gaz et valider son intégration dans le système.

4.4.2 Chaîne de mesure

Afin de vérifier que le système est capable d'extraire le profil en fréquence des capteurs et donc que toute la chaîne de détection fonctionne correctement, nous avons comparé la réponse fréquentielle obtenue par mesure optique par rapport à la réponse extraite par mesure

électrique du signal des jauges piézorésistives et traitée par la chaîne électronique de détection. Au total, 37 poutres ont été utilisées dans cet essai afin de valider la méthode de mesure électronique.

La méthode de caractérisation optique décrite dans la section 3.3 a été utilisée pour caractériser chaque micro-poutre et les comparer aux profils de fréquence extraits par le système électronique. Des profils de fréquence sont collectés et normalisés. Nous avons réglé la mesure à une plage de balayage de 3kHz autour de chaque fréquence de résonance avec un pas de 5Hz. Un exemple de la comparaison de la réponse d'un jeu de 8 poutres pour les deux méthodes est illustré sur la figure 4.26.

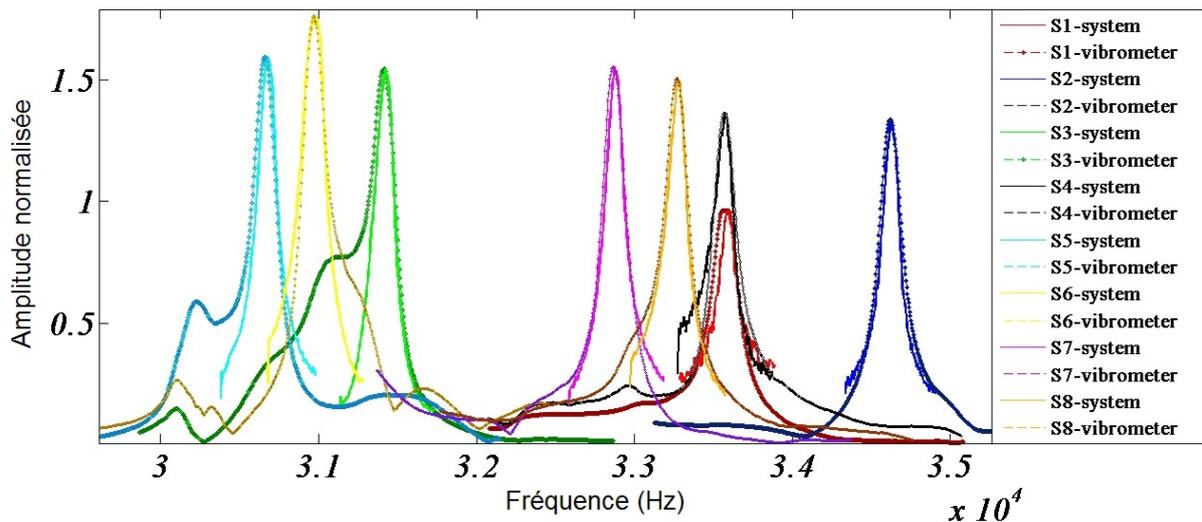


FIGURE 4.26 – Comparaison entre les deux méthodes pour 8 micro-poutres de même longueur $L = 560 \mu\text{m}$

Tout d'abord, les poutres ont été placées dans la cellule gaz et leur profil en fréquence a été mesuré et enregistré en utilisant le système électronique. Une fois que les mesures électriques ont été effectuées, la cellule de gaz est démontée et la caractérisation optique est effectuée tout en gardant les micro-poutres dans la même position dans la cellule. Les données recueillies à partir de deux méthodes de mesure sont traitées par une routine (sur MATLAB) qui ajuste un modèle de Lorentz à trois paramètres afin d'extraire la fréquence de résonance et estimer le coefficient de qualité à partir des données brutes.

La figure 4.27 présente la superposition des deux signaux enregistrés et le modèle ajusté (en rouge) sur chacune des courbes. Le coefficient de détermination (R^2) a été calculé pour les courbes ajustées aux mesures électriques et optiques. Dans le cas des données de la Figure 4.27 R^2 vaut respectivement, 0.9871 et 0.9995. Nous avons ensuite vérifié tous les coefficients de déterminations calculés pour le fit des 74 mesures afin d'éviter que les éventuels écarts entre les fréquences déterminées par les deux méthodes ne soient pas un effet d'un mauvais ajustement de courbes.

Les fréquences de résonance estimées dans les deux expériences ont été comparées et les

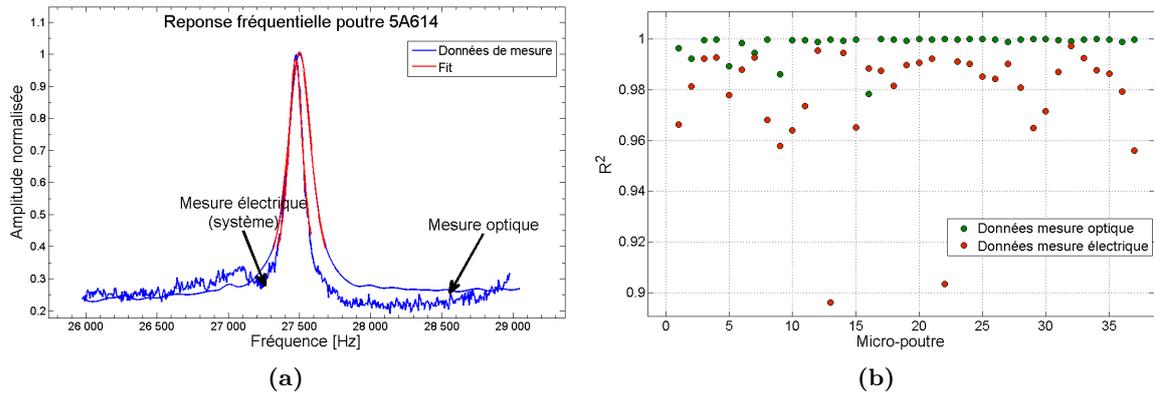


FIGURE 4.27 – (a) Comparaison entre les données obtenues par les deux méthodes de mesure et le résultat de la régression (*fit* d’une courbe de Lorentz) (b) La valeur du coefficient de détermination (R^2) calculée pour toutes les courbes ajustées aux mesures optiques et électriques. Le modèle représente moins bien les données issues des mesures électriques (système) en raison du bruit

résultats sont présentés dans la [Figure 4.28](#) où le graphique à gauche représente les données des capteurs de longueur $L = 460 \mu\text{m}$ et le graphique de droite les données des capteurs de longueur $L = 560 \mu\text{m}$.

Comme on peut observer à partir des courbes présentées dans la [Figure 4.28](#), la fréquence de résonance estimée par notre système électronique (chaîne complète) est très proche de celle mesurée par vibrométrie. La différence en valeurs absolues entre la fréquence de résonance estimée par mesure optique et par mesure électrique a été calculée pour chacune des 37 micro-poutres. La valeur moyenne de la différence est de 24,26 Hz pour les poutres de $560 \mu\text{m}$ de longueur et 31,50 Hz pour les poutres de $460 \mu\text{m}$. Ces résultats démontrent que le système est capable d’estimer la fréquence de résonance avec moins de 0,13% d’erreur.

La [Figure 4.28](#) nous montre également que la fréquence de résonance mesurée par le système n’a jamais été plus élevée que la fréquence mesurée par vibrométrie. Cette différence systématique est probablement due au fait que dans la méthode d’acquisition par balayage fréquentiel mise en place, la synchronisation entre le signal d’excitation et le signal issu de la poutre ne peut pas être parfaite. Ainsi un décalage sera toujours un ajout de la fréquence d’excitation inférieure à la valeur maximale de l’amplitude.

La [Figure 4.29](#) montre les résultats de la comparaison entre les coefficients de qualité estimés à partir des deux expérimentations. Tout d’abord, nous pouvons remarquer une sous-estimation des valeurs du coefficient de qualité optique vis-à-vis de celui fourni par le système. Ceci étant, il faut également noter que pour un jeu de poutres d’une longueur donnée et une méthode d’évaluation donnée, les valeurs estimées des Q sont proches. Par conséquent, nous sommes amenés à penser que les écarts entre méthodes sont la conséquence d’un biais expérimental. En effet, lors de la mesure électronique, le contact entre les poutres et la cellule piézoélectrique est assuré par la pression des pointes rétractables, ce qui n’est pas le cas lors

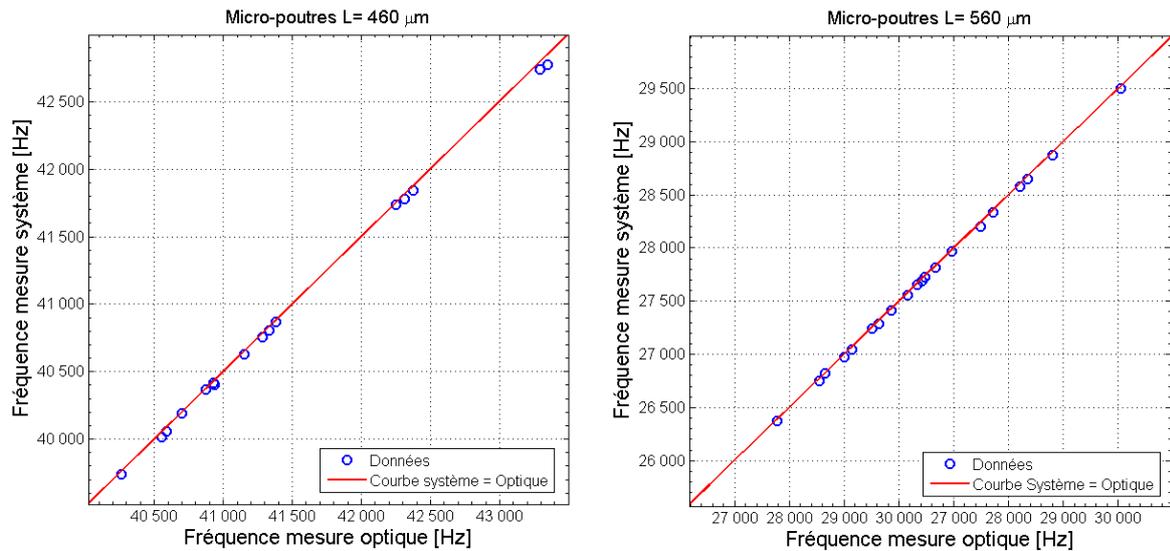


FIGURE 4.28 – Comparaison entre les fréquences de résonance estimées à partir des deux expériences (mesure électrique *via* système et par vibrométrie) pour 37 micro-poutres de longueurs $L = 460 \mu\text{m}$ et $L = 560 \mu\text{m}$

de la mesure optique. Le capot étant retiré pour cette phase, la liaison mécanique entre la cellule et les poutres est détériorée, limitant de fait le transfert de l'énergie d'excitation et augmentant les pertes.

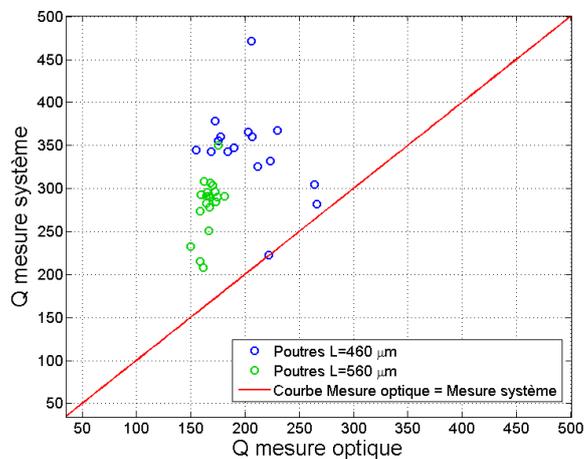


FIGURE 4.29 – Comparaison entre les coefficients de qualité estimés à partir des deux expériences (mesure électrique *via* système et par vibrométrie) pour 37 micro-poutres de longueurs $L = 460 \mu\text{m}$ et $L = 560 \mu\text{m}$

Afin de quantifier le niveau de signal sur bruit (S/B) des profils en fréquence construits par le système électronique nous avons procédé à l'acquisition des profils pour différentes poutres en diamant et en silicium de longueurs variées. Bien évidemment, le niveau de signal dépend de la longueur de la poutre, de sa rigidité et de l'amplitude du signal d'excitation. Le tableau 4.8 présente quelques résultats pour une excitation à 1.5 V pour des poutres choisies

arbitrairement. Les mesures ont été faites simultanément.

TABLEAU 4.8 – Comparaison des rapports S/B estimés à partir des mesures du pic de résonance et du bruit avec le système électronique pour 8 poutres différentes

	L = 260 μm	L = 360 μm	L = 460 μm	L = 560 μm
Diamant	13,88	27,75	32,48	46,25
Silicium	26,82	32,93	40,54	99,65

Les rapports signal sur bruit (S/N) mesurés avec le système électronique sont suffisants pour une bonne identification du pic de résonance et même comparables à ceux obtenus avec l'équipement de caractérisation (vibromètre laser à effet Doppler) comme montre la [Figure 4.27](#). Cela est obtenu grâce à un bon facteur de jauge (supérieur à 20) et l'utilisation d'une chaîne d'amplification à faible bruit. Les amplificateurs utilisés sont à $1.5 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$, ce qui s'avère suffisant pour cette application.

4.5 Conclusion du chapitre 4

Dans le contexte de la réalisation d'un système multi-capteur pour la détection multi-gaz, ce chapitre a traité dans un premier temps de la réalisation d'un capteur à partir de la fonctionnalisation de micro-poutres fabriquées. Deux types de couche sensible ont été présentées et, pour chacune les différentes méthodes employées pour parvenir à fonctionnaliser localement les structures. Pour ce qui est de la fonctionnalisation de poutres en diamant avec des bio-récepteurs OBPs, nous avons démontré que la méthode de greffage par hydrogénation de poutres ne convient pas pour le greffage de nos capteurs due à l'incompatibilité avec les jauges en polysilicium. Une méthode alternative "à froid" consistant à utiliser des sels de diazonium a été proposé et mise en place. Nous avons pu démontrer faisabilité et la compatibilité de cette méthode avec nos structures.

La caractérisation du greffage des OBPs par mesure de la variation de la fréquence de résonance en air menées dans cette étude n'a pas abouti à une conclusion sur la densité des OBPs ajoutés. Toutefois, dans ses travaux, [Manai \[2014\]](#) est parvenue à suivre le greffage sur des micro-poutres en liquide. En effet, le greffage d'OBPs sur des transducteurs SAW recouverts d'une surface diamanté a révélé une densité de greffage moyenne de l'ordre de 1×10^5 molécules/ μm^2 . On peut alors supposer que la faible densité de greffage, 100 fois inférieure à la valeur pour laquelle les poutres ont été dimensionnées, est la raison pour laquelle aucune variation de fréquence de résonance significative n'a été observée. Malgré ce fait, les résultats de détection obtenus seront présentés dans le chapitre 5. Pour la fonctionnalisation de poutres avec des polymères, nous avons mis en place et caractérisé deux méthodes de dépôt. Les essais ont permis de valider un protocole pour la méthode de pulvérisation permettant un contrôle sur l'épaisseur déposée. Par la suite, les deux méthodes seront utilisées en fonction du type de polymère pour la préparation de capteurs pour la détection de COVs.

En parallèle, nous avons conçu un système portable et autonome composé d'une cellule gaz, d'une électronique et d'une interface homme-machine permettant d'actionner et de faire la lecture, l'étalonnage et traitement de signaux des capteurs en réseau. La méthode d'actionnement des poutres par cellule piézoélectrique externe a été caractérisée et s'est avérée efficace pour notre cas d'études. Finalement, la chaîne complète de mesure, développé par l'équipe de chercheurs à ESIEE-Paris en coopération avec le CEA-List a été validé par les essais menés dans cette thèse. En ajoutant à ce système la gestion du flux et de la température permettant de piloter les essais, nous développons un instrument complet de détection de gaz.

Bibliographie

- Ambrosi, A., Morrin, A., Smyth, M. R., and Killard, A. J. (2008). The application of conducting polymer nanoparticle electrodes to the sensing of ascorbic acid. *Analytica Chimica Acta*, 609(1) :37–43.
- Betts, T. A., Tipple, C. A., Sepaniak, M. J., and Datskos, P. G. (2000). Selectivity of chemical sensors based on micro-cantilevers coated with thin polymer films. *Analytica Chimica Acta*, 422(1) :89–99.
- Bongrain, A., Agnes, C., Rousseau, L., Scorsone, E., Arnault, J.-C., Ruffinatto, S., Omnès, F., Mailley, P., Lissorgues, G., and Bergonzo, P. (2011). High sensitivity of diamond resonant microcantilevers for direct detection in liquids as probed by molecular electrostatic surface interactions. *Langmuir*, 27(19) :12226–12234.
- Breer, H. (1994). Odor recognition and second messenger signaling in olfactory receptor neurons. In *Seminars in cell biology*, volume 5, pages 25–32. Elsevier.
- Camara, M., Breuil, P., Pijolat, C., Viricelle, J., de Rooij, N., and Briand, D. (2016). Tubular gas preconcentrators based on inkjet printed micro-hotplates on foil. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 236 :1111–1117.
- Camara, M., Rieu, M., Breuil, P., Pijolat, C., Briand, D., and de Rooij, N. (2015). Gas preconcentrator made by rolling up a printed hotplate on foil. *Procedia Engineering*, 120 :265–268.
- Fischer, M. J. (2010). Amine coupling through edc/nhs : a practical approach. *Surface plasmon resonance : methods and protocols*, pages 55–73.
- Manai, R. (2014). *Réseaux de biocapteurs de type MEMS en diamant pour la reconnaissance d'odeurs*. PhD thesis, Paris 6.
- Meierhenrich, U. J., Golebiowski, J., Fernandez, X., and Cabrol-Bass, D. (2005). De la molécule à l'odeur. *L'actualité chimique*, 289 :29.
- Nagnan-le Meillour, P. (1998). Function of the odorant-binding proteins (obp) in the olfactory transduction. *l'Annee Biologique*, 2(37) :69–93.
- Possas, M., Rousseau, L., Ghassemi, F., Lissorgues, G., Scorsone, E., Manai, R., and Bergonzo, P. (2015). Frequency profile measurement system for microcantilever-array based gas sensor. In *Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP), 2015 Symposium on*, pages 1–5. IEEE.
- Viel, P., Le, X. T., Huc, V., Bar, J., Benedetto, A., Le Goff, A., Filoramo, A., Alamarguy, D., Noël, S., Baraton, L., et al. (2008). Covalent grafting onto self-adhesive surfaces based on aryldiazonium salt seed layers. *Journal of Materials Chemistry*, 18(48) :5913–5920.
- Zimmermann, C., Rebière, D., Dejous, C., Pistré, J., Chastaing, E., and Planade, R. (2001). A

love-wave gas sensor coated with functionalized polysiloxane for sensing organophosphorus compounds. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 76(1) :86–94.

Détections en phase gazeuse

Sommaire

5.1	Introduction du chapitre 5	186
5.1.1	La détection d'explosifs dans le Contexte du Projet Européen SNIF-FER	186
5.1.2	La détection de composés organiques volatils	186
5.2	Matériel & méthode	187
5.2.1	Choix des agents chimiques	187
5.2.2	Présentation des dispositifs de génération de vapeur	187
5.2.2.1	Banc de génération de vapeurs	187
5.2.2.2	Dispositif de désorption thermique	190
5.2.3	Conditions expérimentales influant sur la mesure	191
5.2.3.1	Stabilité des capteurs	191
5.2.3.2	Influence du débit	197
5.2.3.3	Évaluation du bruit de mesure	198
5.2.3.4	Outils d'évaluation de l'état des capteurs	198
5.2.4	Méthodes d'analyse des détections	199
5.3	Résultats de détection	201
5.3.1	Tests sans couche sensible	202
5.3.2	Résultats de détection avec OBPs	203
5.3.3	Détection d'explosif en phase solide	205
5.3.4	Détection de Composés Organiques Volatils	208
5.3.4.1	Choix des poutres	208
5.3.4.2	Résultats de détections	212
5.3.4.3	Exploitation des données	219
5.3.5	Discrimination <i>via</i> ACP	221
5.4	Conclusion du chapitre 5	227
	Bibliographie	229
5.5	Méthode 1	241
5.6	Méthode 2	241
	Bibliographie	246

5.1 Introduction du chapitre 5

Dans ce chapitre nous allons présenter l'utilisation des micro-poutres et du système décrits dans le chapitre 4 pour la détection de différentes vapeurs. Tout d'abord nous examinons les types de gaz à détecter vis-à-vis de l'application souhaitée, le matériel et les méthodes employés dans les essais et finalement les résultats de détection, qui nous permettront par la suite d'évaluer la performance des micro-poutres et du système en général. Nous présenterons également, les premiers éléments contribuant à la discrimination des composés, étape élémentaire dans la conception d'un nez électronique.

5.1.1 La détection d'explosifs dans le Contexte du Projet Européen SNIFFER

Comme mentionné précédemment, cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet européen SNIFFER où nous collaborons avec plusieurs équipes pour la réalisation d'un système de détection d'odeurs innovant, proposant d'utiliser une approche biomimétique par la fabrication de bio-capteurs à base de récepteurs olfactifs pour la détection de substances illicites aux frontières (aéroports, ports, etc).

Dans ce contexte, notre équipe à ESIEE a été impliquée directement dans la fabrication des capteurs, dans l'élaboration d'une cellule gaz pouvant contenir plusieurs capteurs à la fois, dans la conception d'une électronique de détection et traitement du signal des micro-poutres et également, dans l'intégration du système.

En utilisant des polymères comme couche sensible, les substances illicites pouvant présenter des affinités avec ce type de couche sont principalement des explosifs, des précurseurs ou encore des solvants utilisés pour masquer les odeurs de ces substances. Ainsi, pour questions d'ordre pratique et également en raison de la couche sensible choisie, nous avons restreint les test aux substances suivantes :

- Tétranitrate de Pentaérythritol (PETN) : est l'un des plus puissants explosifs connus. Il est plus sensible aux chocs ou à la friction que le TNT. Il est principalement utilisé dans les cordons détonants pour les mines ou les carrières, ou dans les cartouches de petits calibres.
- Trinitrotoluène (TNT) : un explosif utilisé dans plusieurs mélanges.
- Toluène : Utilisé pour fabriquer des explosifs ou pour masquer l'odeur de substances illicites.

5.1.2 La détection de composés organiques volatils

Dans la perspective de fournir une preuve de concept de l'utilisation de micro-poutres résonantes en tant que capteurs pour le développement de systèmes multi-capteurs, nous avons choisi d'élargir le sujet pour une application en détection de composés organiques

volatils (COV). La plupart des COVs sont toxiques pour l'homme, inflammables et nocifs pour la couche d'ozone [Burn et al., 1993]. Plusieurs études sur des capteurs pour la détection de composés organiques volatils pour des applications environnementales ont été démontrées dans la littérature [Moretto and Kalcher, 2014] et il existe actuellement, un certain nombre de solutions commercialement disponibles. En revanche, la recherche sur l'utilisation de capteurs pour la détection de COVs pour des applications médicales n'est pas encore au même statut. En effet, certains COVs ont été identifiés en tant que biomarqueurs potentiels de maladies dans l'haleine, tels que les alcanes et les dérivés du benzène pour le cancer du poumon et de l'acétone pour le diabète [Amann and Smith, 2013].

Ainsi, dans l'objectif de développer les premières briques de la détection de COVs dans l'haleine, nous avons mené une étude en coopération avec l'Institut supérieur international du parfum, de la cosmétique et de l'aromatique alimentaire (ISIPCA) visant à collecter et identifier les composés organiques volatils présents dans l'haleine par analyse GC-MS dans le but de constituer notre propre base de données. A partir des haleines analysées nous avons déterminé l'ensemble de substances à être testées par notre système sur critère d'importance (présence dans l'haleine) et de disponibilité. Les détails sur cette étude sont fournis dans l'annexe 5.6.

5.2 Matériel & méthode

5.2.1 Choix des agents chimiques

Les substances à détecter ont été choisies vis-à-vis des applications présentées dans la section précédente. La liste de composés choisis est présentée dans le tableau 5.1. Certaines de ces substances se présentent en phase solide (explosives) et d'autres sont liquides à température ambiante. Les expérimentations menées avec les substances en phase solide diffèrent de celles mises en place pour les liquides.

5.2.2 Présentation des dispositifs de génération de vapeur

5.2.2.1 Banc de génération de vapeurs

Dans cette section, nous présentons les différentes méthodes de génération de vapeurs de composés volatils utilisés. Le banc gaz présenté dans la Figure 5.1 se trouve au laboratoire partenaire CEA. Il est composé de trois lignes indépendantes pour la connexion avec des bouteilles de gaz, une ligne de référence azote sec ou humide (généralisé via un *buller* intégré), et une ligne raccordée à un four (dans lequel des tubes à perméation ou de diffusion peuvent être placés pour générer des vapeurs). Pour la génération de différentes concentrations, les composés sont dilués dans le diazote sec.

TABLEAU 5.1 – Liste de substances choisies à détecter

Substance	Formule Brute	CAS	Aspect	Contexte d'utilisation
Tétranitrate de Pentaérythritol (PETN)	$C_5H_8N_4O_{12}$	78-11-5	Solide	SNIFFER
Trinitrotoluène (TNT)	$C_7H_5N_3O_6$	118-96-7	Solide	SNIFFER
2,6-Dinitrotoluène (2,6-DNT)	$C_7H_6N_2O_4$	606-20-2	Solide	SNIFFER
Toluène	C_7H_8	108-88-3	Liquide	SNIFFER/Détec. COV
Octanal	$C_8H_{16}O$	124-13-0	Liquide	Détec. COV
Benzaldehyde	C_7H_6O	100-52-7	Liquide	Détec. COV
Acetone	C_3H_6O	67-64-1	Liquide	Détec. COV
Alcool Isopropylique	C_3H_6O	67-63-0	Liquide	Détec. COV
Hexanal	$C_6H_{12}O$	66-25-1	Liquide	Détec. COV
Pentane	C_5H_{12}	109-66-0	Liquide	Détec. COV
2-Methyl-1-propanol	$C_4H_{10}O$	78-83-1	Liquide	Détec. COV
Butan-1-ol	$C_4H_{10}O$	71-36-3	Liquide	Détec. COV
Acetate de Phenyle	$C_8H_8O_2$	122-79-2	Liquide	Détec. COV
6-Methyl-5-hepten-2-one	$C_8H_{14}O$	409-02-9	Liquide	Détec. COV
Styrène	C_8H_8	100-42-5	Liquide	Détec. COV
Ethanol	C_2H_6O	64-17-5	Liquide	Détec. COV

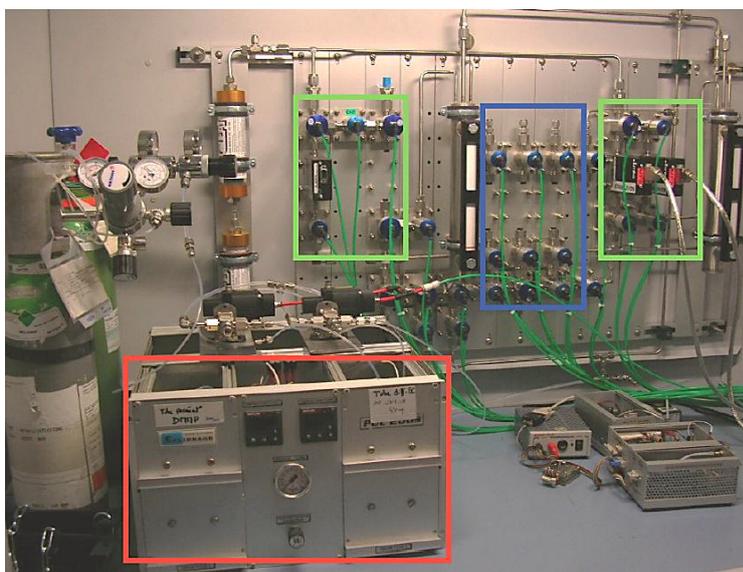


FIGURE 5.1 – Banc de génération et dilution - En rouge les fours, en vert et en bleu les lignes d'azote et de gaz respectivement

Les débitmètres massiques sont des MKS 1479A de débit maximal de 500 mL/min et le débit total maximal en sortie du système imposé par les micro-pompes (en aspiration) est de 200 mL/min. Le pilotage des vannes et des débitmètres s'effectue par l'intermédiaire d'une interface LabView (Figure 5.2 (b)).

La première méthode consiste à utiliser le générateur de vapeurs (en rouge). Il s'agit d'un

équipement composé d'un four assurant la génération d'une vapeur à concentration donnée, d'un étage de dilution permettant l'ajustement la concentration de la vapeur dans un gaz porteur inerte (dans notre cas, l'azote) et d'un étage de régulation de débit. A l'intérieur du four l'on trouve un tube à permeation à remplir avec la substance à vaporiser en phase liquide qui est constamment balayée par un flux d'un gaz porteur. On obtient ainsi un gaz à débit fixe dont la concentration en COV est stable et dépend de la température du four.

Pour vérifier les concentrations et donc permettre un contrôle précis, nous avons utilisé un détecteur par photoionisation (en anglais *Photoionization Detector* - PID), un instrument dont le principe de fonctionnement consiste à bombarder un gaz par des photons émis par une lampe, ce qui permet d'arracher des électrons aux molécules du gaz (Figure 5.2). Le gaz est donc ionisé, et l'on récupère en sortie le courant électrique issu de l'ionisation. Cette technique permet de détecter des gaz depuis les ppb jusqu'aux ppm, mais ne cible que les composants ayant une énergie d'ionisation inférieure ou égale à l'énergie des photons émis par le détecteur.

Le PID PhoCheck 2000+ IonScience (Figure 5.2), utilisé dans cette étude, présente un temps de réponse à 90% inférieur à 1s, une gamme détection de 0,1 à 4000 ppm, et une précision de $\pm 5\%$ sur le dernier chiffre affiché. Une photographie de l'expérimentation avec tous les éléments utilisés est présentée dans la Figure 5.3. Les éléments 1, 2 et 3 sont respectivement, le générateur de vapeurs (avec vannes, débitmètres et PID à côté), la système de détection développé et un ordinateur permettant de configurer la détection et lire la réponse des capteurs.

La méthode alternative consiste à utiliser des bouteilles de gaz à concentration donnée reliées aux lignes du banc. Toutefois, compte tenu du coût engendré par l'utilisation de plusieurs gaz différents nécessaires à notre expérimentation, nous avons favorisé la méthode de génération par tubes à diffusion. Les bouteilles ont été utilisées uniquement dans le cas de la génération de toluène à 100 ppm.

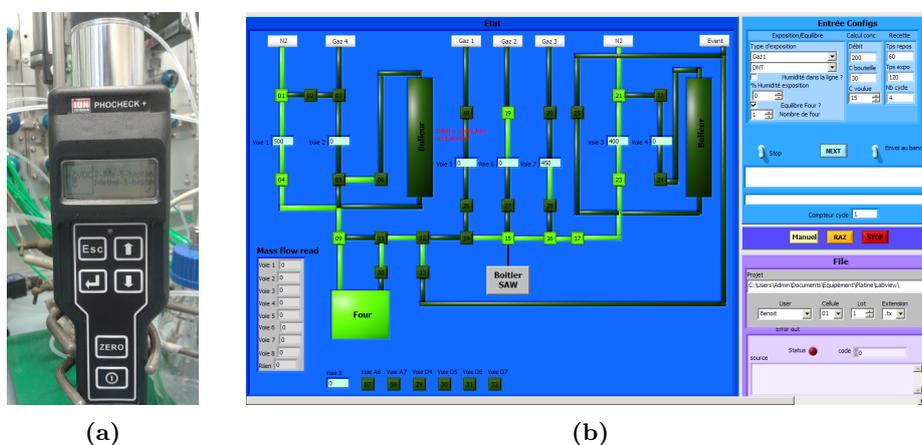


FIGURE 5.2 – (a) Un détecteur par photo-ionisation (*Photoionization Detector* - PID) de la marque PhoCheck 2000+ (b) L'interface de pilotage du banc gaz

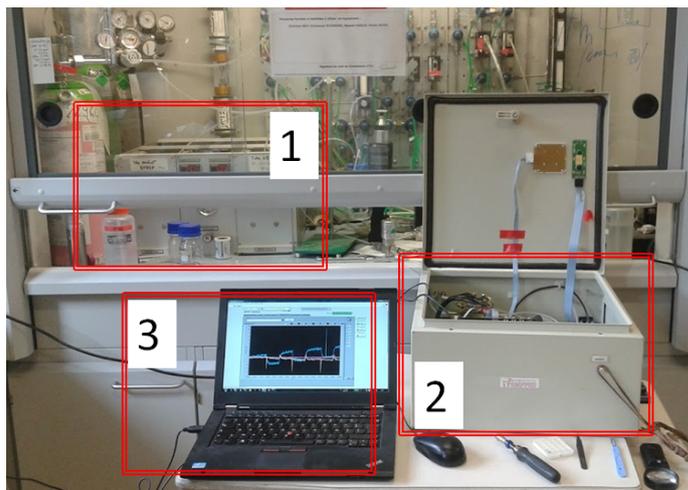


FIGURE 5.3 – Photographie du système de détection alimenté par le banc de génération de vapeurs pendant un essai de détection. 1 - Le générateur de vapeurs (avec vannes, débitmètres et PID à côté), 2 - le système de détection SNIFFER, 3- Un ordinateur permettant de configurer la détection et lire la réponse des capteurs

Une photographie de l'expérimentation pendant un essai est présentée dans la [Figure 5.3](#) où on peut voir le banc de génération de vapeurs (1) et le dispositif de détection conçu (2) assisté par l'interface LabView dédiée (3).

5.2.2.2 Dispositif de désorption thermique

Pour les essais avec des composés solides (explosifs), nous avons utilisé un échantillonneur de particules solide développé au sein du projet SNIFFER par le partenaire Airbus [[Beer et al., 2012](#)]. Un pré-concentrateur a également été développé par EPFL¹ et Armines² [[Camara et al., 2016](#)]. Malheureusement, pour des raisons d'ordre pratique, le pré-concentrateur n'a pas pu être utilisé dans le cadre de cette thèse.

L'échantillonneur de particules est un équipement capable de collecter et de séparer les composés solides à détecter (ici, les particules d'explosifs) des autres éléments présents. La [Figure 5.4](#) résume le principe de fonctionnement de ce dispositif. L'étape 1 de l'échantillonneur correspond à la précipitation électrostatique des particules sur une plaque chauffante et l'étape 2, la désorption thermique et la génération de vapeur.

Dans nos essais, nous avons utilisé seulement, une partie du dispositif (le désorbeur) et l'étape 1 n'a pas été nécessaire. Ainsi, nous avons déposé des quantités connues d'explosifs solides dissous en solution sur un *swab* qui est ensuite placé directement dans le désorbeur présenté dans la [Figure 5.5](#) (a) afin de pouvoir vaporiser les espèces et les envoyer vers les

1. Le laboratoire Sensors, Actuators and Microsystems Laboratory (SAMPLAB) de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne

2. Centre SPIN de l'École des Mines de Saint-Étienne (EMSE)

capteurs placés dans la cellule gaz. La Figure 5.5 (b) présente le dispositif développé complet avec le désorbeur intégré (en rouge).

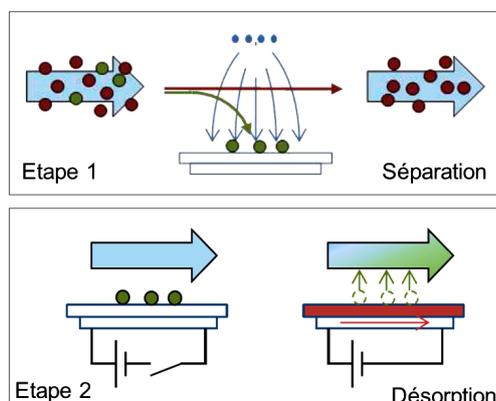


FIGURE 5.4 – Principe des étapes 1 et 2 du système échantillonneur/désorbeur conçu par le partenaire Airbus dans le cadre du projet SNIFFER



FIGURE 5.5 – (a) Schéma et photographie du désorbeur (b) Le désorbeur associé au système SNIFFER

5.2.3 Conditions expérimentales influant sur la mesure

Avant d'utiliser les capteurs pour la détection des vapeurs, nous nous sommes intéressés aux conditions expérimentales pouvant influencer sur les mesures. Dans un premier temps, il est nécessaire de connaître les variations possibles de fréquence de résonance d'origine autre que la détection d'analytes.

5.2.3.1 Stabilité des capteurs

Connaître la stabilité des capteurs dans le temps permet non seulement de détecter les éventuelles sources de perturbation mais également de compenser ces effets. Ainsi nous avons

testé plusieurs capteurs en silicium et en diamant sans et avec couche sensible afin d’observer les dérives de la ligne de base.

Sans couche sensible

Pour cet essai, nous avons observé les variations de fréquence de nos micro-poutres dans le temps dans une condition de fonctionnement le plus proche des conditions réelles d’utilisation (intégrées dans le système de détection). Tout d’abord 4 poutres en silicium et 4 poutres en diamant de même géométrie (sauf épaisseur) ont été placées dans la cellule gaz et calibrées par le système (automatiquement) pour une première mesure de la fréquence de résonance. Ensuite les poutres ont été soumises à un flux d’azote pur à 150 mL/min pendant 20 heures. Les 8 poutres ont été exposées à des conditions identiques de température et flux et perturbation externes. La température ambiante n’a malheureusement pas pu être mesurée pendant toute la durée de l’essai (température initiale : 21 °C). Cependant, le flux d’azote à température contrôlée et constante nous assure de la stabilité en température de cette expérimentation. Le tableau 5.2 résume les conditions d’expérimentation. Les graphiques de la Figure 5.6 montrent les résultats obtenus.

TABLEAU 5.2 – Conditions expérimentales de l’évaluation de la stabilité des micro-poutres en silicium et en diamant sans couche sensible

Gaz	Débit (mL/min)	Température initiale (°C)	Intervalle de fréquence (Hz)	Pas (Hz)	Tension d’actuation (V)	Affichage (mesure/s)	Temps (h)
Azote	150	21	600	5	2	1	20

Dans cet essai, l’algorithme de *fitting* de la réponse fréquentielle de la micro-poutre n’a pas pu être utilisé due à des incompatibilités de l’algorithme pour le temps de mesure prolongé³. Ainsi, les données représentent l’évolution de la fréquence estimée par le pic de la résonance, une mesure qui est plus bruitée. Comme nous pouvons l’observer à partir des résultats de la Figure 5.6 les poutres en diamant et en silicium ont subi une variation de fréquence au cours des 20 h d’expérimentation avec une tendance toujours positive. La fréquence de résonance des poutres est en général moins bruitée pour le silicium que pour le diamant sur toute la plage de mesure. Nous présentons les résultats de 3 des 4 poutres en silicium pour la raison que nous avons perdu le signal d’une poutre au début de l’expérimentation. A partir de 7 h de mesure, nous pouvons noter que les dérives du signal augmentent pour plusieurs poutres et s’intensifient à partir de 9 h.

La stabilité de la réponse des micro-poutres dans le système dépend en partie de la stabilité de la poutre, mais également de la stabilité et de la linéarité de l’actionnement et de la stabilité des composants du système électronique. La Figure 5.6 présente également l’évolution de la

3. En effet, nous avons réalisé que l’algorithme conçu s’arrêtait au bout d’une période de temps (erreur logiciel) et la cause n’a pas encore été identifiée

tension en sortie de l'amplificateur d'instrumentation (représentative du déséquilibre du pont) pour les poutres en diamant et en silicium. Cette fois, les micro-poutres en diamant présentent l'avantage d'avoir une réponse électrique plus stable, ce qui suggère une meilleure stabilité thermique des jauges. En effet, la conductivité thermique du diamant, supérieure à celle du silicium pourrait offrir aux jauges en polysilicium une meilleure stabilité en évacuant la chaleur produite par effet Joule au sein des jauges.

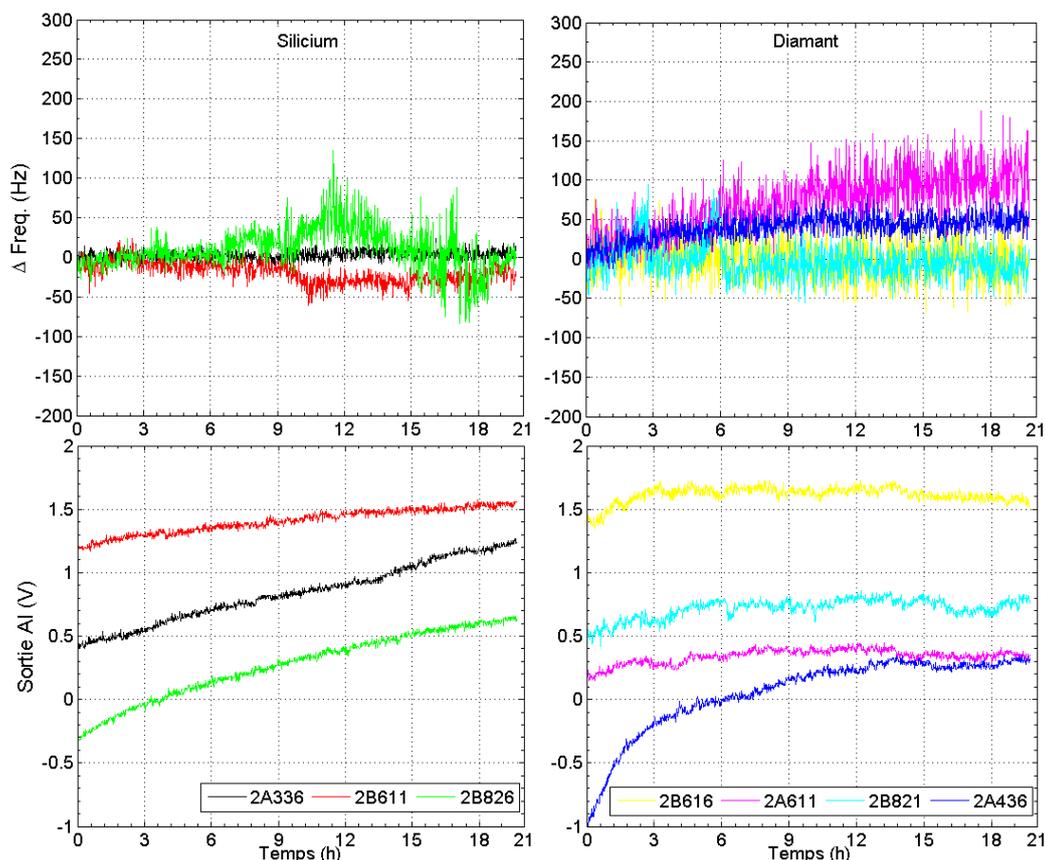


FIGURE 5.6 – Évolution de la fréquence de résonance et de la tension en sortie de l'amplificateur d'instrumentation (déséquilibre du pont) dans le temps pour des poutres en silicium (gauche) et en diamant (droite) sans couche sensible

Les suivis de détection réalisées dans le cadre de cette thèse ont une durée pouvant varier de quelques minutes à quelques dizaines de minutes. A la fin d'un cycle de détection, dans les conditions normales d'utilisation, l'utilisateur est supposé réaliser une remise à la ligne de base (*baseline*). Ainsi il convient d'évaluer en détail les variations de fréquence de résonance dans une durée plus courte et en utilisant la méthode de *fitting* de la fréquence de résonance. La Figure 5.7 présente les données de cette expérience pour une plage de 60 minutes à partir d'un délai de stabilisation de 30 minutes (temps de stabilisation de la température du système électronique).

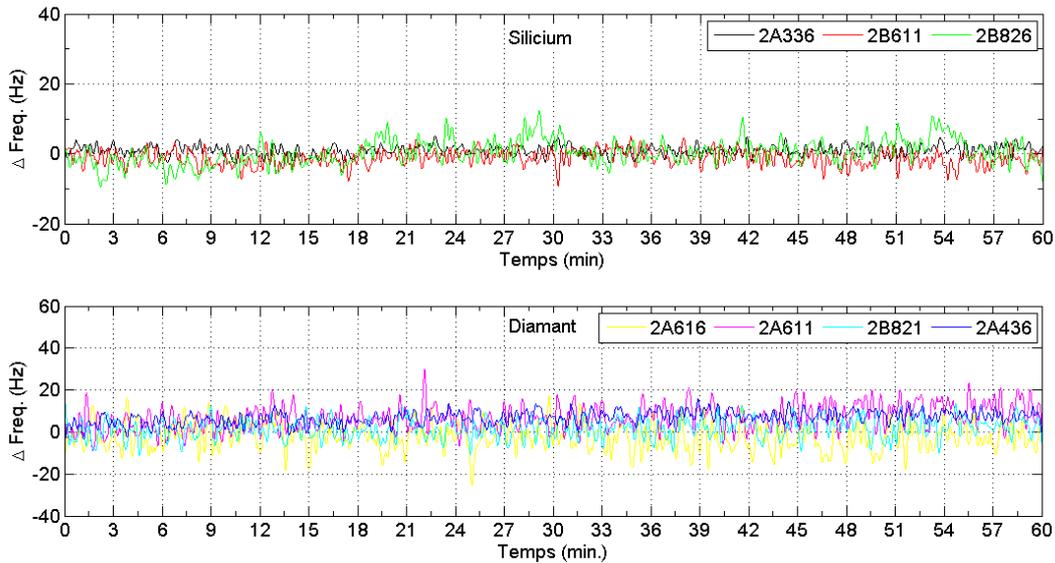


FIGURE 5.7 – Évolution de la fréquence de résonance et de la tension en sortie de l'amplificateur d'instrumentation (déséquilibre du pont) pendant 60 minutes pour des poutres en silicium et en diamant sans couche sensible

Avec couche de polymère

Nous avons également soumis des micro-poutres avec couche polymère à des essais de stabilité sous un flux d'azote à débit fixe. Pour ce test, nous avons utilisée 7 poutres en silicium et 8 poutres en diamant recouvertes d'un même polymère (PECH) déposé par pulvérisation et présentant des épaisseurs similaires (moyenne = 2,14 μm , écart type = 0,52). Cette approche permet de comparer des poutres dans des conditions similaires et investiguer la source des dispersions. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 5.3 et les résultats sont présentés dans la Figure 5.8.

TABLEAU 5.3 – Conditions expérimentales de l'évaluation de la stabilité des micro-poutres avec couche sensible

Gaz	Débit (mL/min)	Intervalle de fréquence (Hz)	Pas (Hz)	Tension d'actuation (V)	Affichage (mesure/s)	Temps (min)
Azote	50	600	5	2	1	25

Les résultats pour les micro-poutres en silicium recouvertes d'une couche de PECH révèlent une variation positive rapide de la fréquence de résonance pour une courte période de temps, bien différent du comportement observé pour les poutres sans couche sensible. D'ailleurs, pour la poutre 7, étant une poutre en silicium nue, les mêmes variations positives de la fréquence n'ont pas été observées. Après 18 minutes d'exposition à l'azote sec, les fréquences de résonance semblent se stabiliser (plateau). Une hypothèse qui pourrait expliquer cet effet est de considérer que la couche sensible (PECH) exposée initialement à l'air ambiante se

trouvait chargée principalement de vapeur d'eau et de quelques COVs présents dans l'air. Ainsi, lorsque ces poutres ont été soumises à un flux constant d'azote sec, la couche de polymère relargue les molécules adsorbées selon l'équilibre de sorption. Dans le cas des poutres en diamant, dont le niveau de bruit est plus élevé, cet effet serait masqué dans le bruit. En effet, les deux matériaux recouverts de polymère présentent en général un niveau de bruit plus élevé en comparaison avec le niveau de bruit des poutres nues.

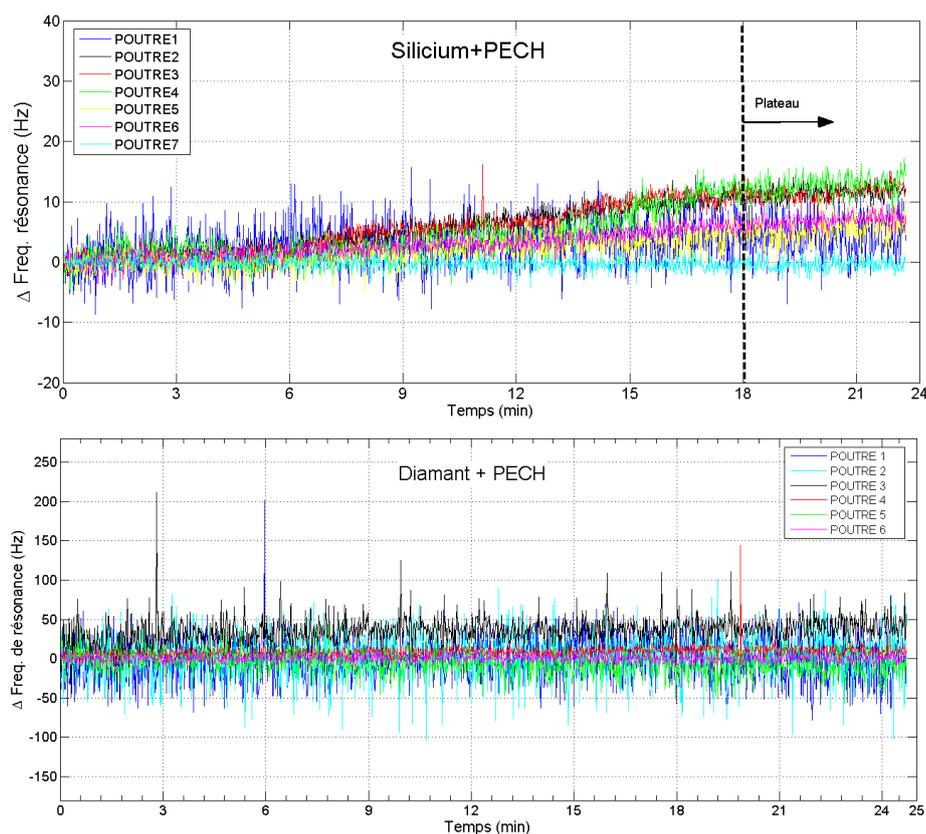


FIGURE 5.8 – Évolution de la fréquence de résonance dans le temps pour des poutres en silicium et en diamant avec couche de polymère PECH - La poutre de référence (sans couche sensible) en silicium est la poutre 7 et pour le diamant, la poutre 6

Résultats préliminaires sur l'influence de la température

En raison des limitations du système complet (volume, restrictions de température pour certains composants, etc), nous n'avons pas encore procédé à des tests en température et humidité contrôlée en enceinte climatique. Toutefois, cela ne nous a pas empêché de réaliser quelques tests en variant la température de la cellule gaz (et des capteurs en contact direct avec la cellule). Pour réaliser ces expérimentations nous avons utilisé une plaque chauffante mise en contact avec la cellule gaz (la cellule est posée sur la plaque chauffante) et nous avons relevé la valeur de la température en continu grâce à deux capteurs, l'un en contact avec le fond de la cellule et l'autre en contact avec la surface de la cellule la plus éloignée du

premier capteur. Chaque mesure est réalisée à l'équilibre entre les deux capteurs de manière à s'assurer de l'homogénéité de la température de la cellule. Un intervalle de 1 minute est respecté par palier de température. Les résultats de ces tests préliminaires sont présentés dans la Figure 5.9.

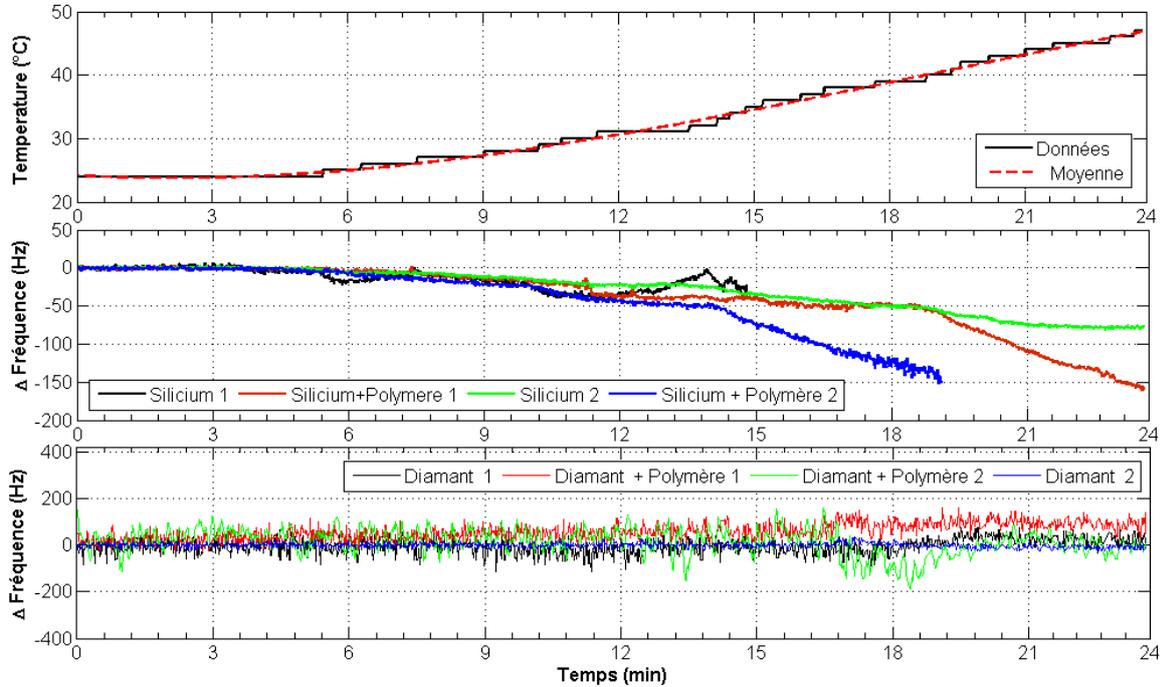


FIGURE 5.9 – Évolution de la fréquence de résonance dans le temps pour des poutres en silicium et en diamant avec couche de polymère PECH soumises à une variation de température

Les résultats témoignent d'une variation importante de la fréquence de résonance en fonction de la variation de la température de la cellule pour les poutres en silicium notamment pour celles recouvertes d'une couche de polymère PECH (épaisseur aux environs de $2,2\mu m$). Les poutres en diamant, qu'elles soient recouvertes de polymère ou pas, présentent une augmentation du niveau de bruit et une variation de fréquence de résonance comparable au niveau du bruit. Compte tenu de l'influence de la température dans la réponse des capteurs, une technique de stabilisation en température à l'aide d'un module Peltier peut être utilisée pour s'assurer des bonnes conditions d'opération (implémenté sur le dispositif SNIFFER). En général, les micro-poutres s'avèrent plus stables en température vis-à-vis des autres types de capteurs (SAW, Mox, etc.) et pour les conditions de faible variation de température (en laboratoire à température contrôlée) et des expositions à courtes périodes, un étalonnage de la ligne de base peut être suffisant.

5.2.3.2 Influence du débit

Pour le bon fonctionnement des capteurs de gaz MEMS⁴, il est nécessaire d'assurer une pression dynamique constante. En effet, une variation de la pression (causée par une variation du débit ou de la vitesse du fluide) résulte en une variation de la fréquence de résonance des micro-poutres. Nous ne disposons pas de capteurs de pression pour mesurer la variation de la pression interne de la chambre hermétique mais il est possible de corréler la variation de la fréquence de résonance et le débit du gaz.

Dans les essais de détection, une atmosphère à concentration contrôlée est créée à l'intérieur d'une bouteille hermétique et le gaz est envoyé à l'intérieur de cellule gaz par aspiration (pompes placées "après" la cellule). Le débit de ces pompes est fixé à 150 mL/min (le fabricant assure une variation maximale de $\pm 5\%$ sur le débit calibré). Dans l'impossibilité de faire varier le débit en aspiration, une expérience a été réalisée en faisant varier le débit d'azote sec injecté entre 50 mL/min et 450 mL/min par pas de 50 mL/min pour une poutre en silicium et une poutre en diamant. Cela nous permettra de connaître l'ordre de grandeur de la variation de la fréquence de résonance vis-à-vis des changements de débit et donc d'évaluer l'impact des possibles oscillations du débit de la pompe sur la mesure. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la Figure 5.10 dont la ligne de base est toujours à 50 mL/min.

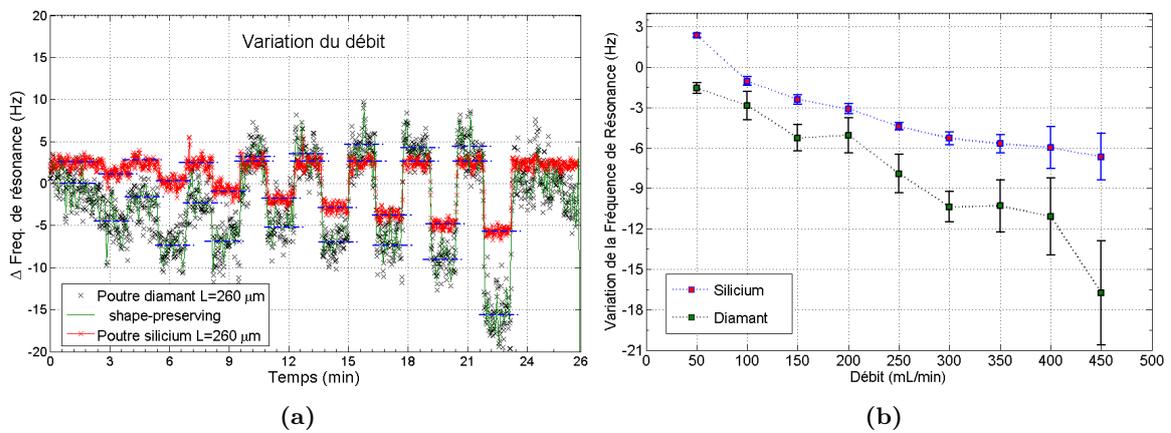


FIGURE 5.10 – Évolution la variation de la fréquence de résonance en fonction de la variation du débit pour deux poutres (silicium et diamant)

A partir des résultats présentés on peut remarquer que la fréquence de résonance diminue lorsque l'on augmente le débit du gaz injecté. Cette variation est évaluée à $22.10^{-3}\text{Hz.mL}^{-1}.\text{min}$ pour la poutre en silicium et à $45.10^{-3}\text{Hz.mL}^{-1}.\text{min}$ pour la poutre en diamant. Ceci nous suggère qu'une oscillation du débit de la pompe de quelques dizaines de mL.min^{-1} ne peut causer qu'une variation inférieure au Hz. Bien que dans notre cas le système fonctionne en aspiration, ces résultats nous confortent sur l'absence d'étalonnages des résultats vis-à-vis du débit.

4. On considère qu'un MEMS présente, fondamentalement, un ou plusieurs éléments mécaniques (mobiles)

5.2.3.3 Évaluation du bruit de mesure

A partir des mesures réalisées suivant les méthodes présentées dans les section précédentes, il est désormais possible d'évaluer le bruit de mesure dans les cas d'utilisation de poutres en silicium et en diamant avec ou sans couche sensible pour un suivi de la fréquence de résonance avec *fitting*. En effet, il est important de connaître le bruit de mesure pour le calcul de la limite de détection, définie comme étant la plus petite quantité détectable pouvant produire un signal d'amplitude égal à trois fois le niveau du bruit. Ainsi, étant donnée que nous avons fabriqué un grand nombre de micro-poutres et que le bruit total dépend également du niveau de bruit de la poutre, nous avons sélectionné les meilleures réponses (poutres moins bruitées) pour chaque cas afin d'obtenir une meilleure performance. Pour chaque cas de détection présentée par la suite, nous avons évalué le bruit sur une plage de 5 minutes avant toute exposition et ensuite le niveau de signal afin de déterminer le rapport signal/bruit.

La [Figure 5.11](#) montre le cas d'une mesure du bruit de la variation de la fréquence de résonance (avec *fitting* de la fréquence) d'une poutre en silicium peu bruitée.

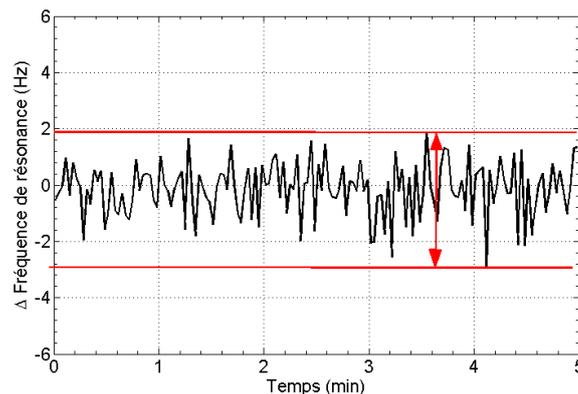


FIGURE 5.11 – Évaluation du bruit de mesure - Poutre en silicium peu bruitée

5.2.3.4 Outils d'évaluation de l'état des capteurs

Le système développé s'appuie sur la mesure de la fréquence de résonance des capteurs pour détecter (et quantifier) la présence d'un gaz et n'utilise pas pour l'instant, d'autres information comme le coefficient de qualité ou l'amplitude des oscillations. Pourtant, des informations complémentaires sur l'état des capteurs (et du pont résistif) peuvent être obtenues à l'aide d'autres propriétés des signaux traités par l'électronique. Comme nous avons vu dans le chapitre 4, l'amplitude de la tension à la sortie du premier amplificateur (dorénavant appelée "étalonnage"), représentatif du déséquilibre du pont et la valeur RMS du pic de la résonance (à l'avenir appelée "valeur RMS") ont été choisies pour affichage à l'interface homme-machine. La [Figure 5.12](#) montre des exemples de courbes "étalonnage" et "valeur RMS" contenant des informations sur le fonctionnement du système.

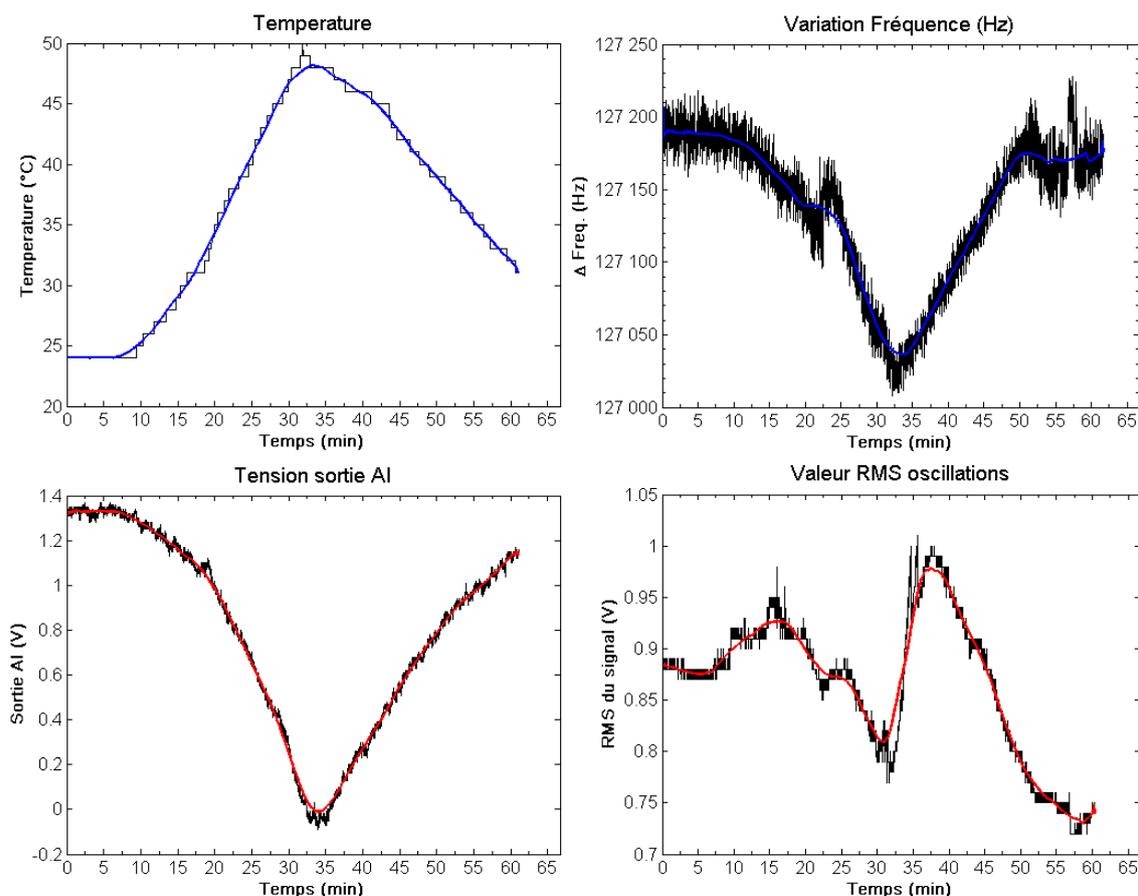


FIGURE 5.12 – Les signaux mis à disposition par le système : La variation de fréquence de résonance, la tension en sortie de l'amplificateur d'instrumentation (DC) et la valeur RMS des oscillations

Nous pouvons noter ici une variation de la température provoquant une variation de la fréquence de résonance et une variation de même allure est observée dans le signal de sortie de l'amplificateur d'instrumentation. La tension RMS des oscillations (amplitude des oscillations) est également perturbée par la variation de température. Nous avons également observé que, à température fixe, une exposition des capteurs à un gaz provoque une variation de fréquence de résonance mais pas une variation de la tension de déséquilibre. Ainsi, les variations de cette tension peuvent être corrélées à un effet externe, de variation de la température, etc. En parallèle, les variations observées pour la tension RMS maximale du signal (observée dans les essais de détection) s'avèrent très corrélées à la détection de masse.

5.2.4 Méthodes d'analyse des détections

Dans le contexte de l'utilisation d'un système multi-capteurs dont les couches sensibles interagissent avec les molécules cibles de façon non spécifique, les méthodes d'analyses multivariées sont indispensables pour fermer la chaîne du système sensoriel électronique. Ces

méthodes servent à construire, par apprentissage, une base de données basée sur des observations du fonctionnement du système. Une fois cette étape accomplie, il est possible de construire un modèle de prédiction et le système sera alors prêt à fonctionner dans le "mode reconnaissance" et identifier des substances inconnues qui lui seront présentées, comme illustré dans le schéma de la [Figure 5.13](#).

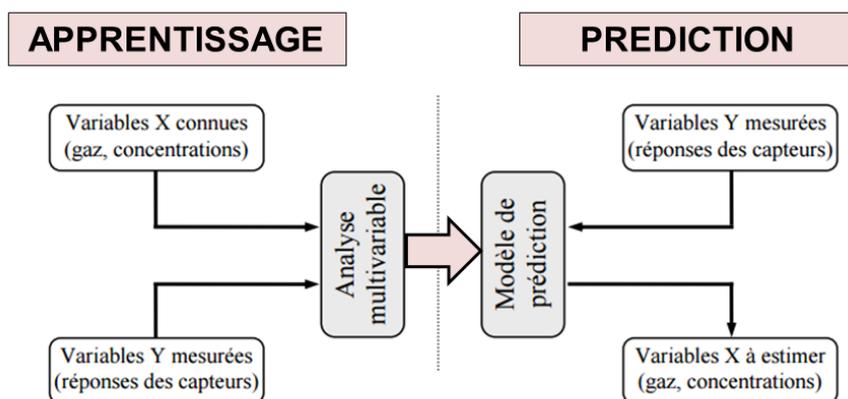


FIGURE 5.13 – Méthodologie fondée sur l'analyse multi-variable

Dans ce manuscrit nous nous concentrerons seulement sur la partie "apprentissage", afin de faire les premiers pas dans les techniques d'analyse pour système multi-capteurs. Étant donné que nous n'avons, à priori, aucune information permettant d'attribuer à un signal de sortie des capteurs une entrée correspondante (problème de classification), nous devons choisir, en tant que méthode d'analyse, une méthode non supervisée [[Crauser et al., 1989](#)]. Parmi les méthodes disponibles, l'Analyse en Composantes Principales (ACP) a été choisie. Nous allons également nous servir de la méthode de Classification Hiérarchique Ascendante (CHA).

L'analyse en composantes principales est une technique de description statistique conduisant à des représentations graphiques approchées du contenu d'une matrice de données en présentant de façon simultanée les liaisons entre variables (dans le cas présent, la réponse des capteurs) et les similitudes entre individus (ici, les essais) [[Lebart et al., 2000](#)]. Tout en limitant la perte d'information, elle permet de représenter les données originelles (individus et variables) dans un espace de dimensions inférieures à l'espace originel. Il s'agit de revenir à un espace de dimension réduite (un plan par exemple) en déformant le moins possible la réalité et d'obtenir le résumé le plus pertinent possible des données initiales.

Pour se faire, un changement de coordonnées est effectué afin de définir de nouveaux axes, appelés *composantes principales*, qui concentreront la plus grande partie de la variabilité des échantillons. Les composantes principales, extraites pour décrire la collection de données (variables expérimentales), sont classées en fonction de l'importance de la variabilité globale du jeu de données qu'elles expliquent.

Ensuite, chaque nuage de points (variables et individus) est construit en projection sur les plans factoriels, plans définis par les deux composantes principales retenues pour l'étude.

Une analyse de ces sous-espaces permet de visualiser les corrélations entre les variables et d'identifier les groupes d'individus ayant pris des valeurs proches sur certaines variables. Pour chaque axe retenu et chaque nuage de points, ces plans factoriels permettent de déterminer les individus (respectivement les variables) qui participent le plus à la formation de l'axe. En conséquence, ces représentations permettent également de constater les similitudes entre points en observant simplement la distance séparant chacun d'eux. Ainsi, deux points sont d'autant plus comparables qu'ils sont proches.

Si l'ACP conduit à des études sans *a priori* sur les données, la recherche de regroupements peut mener l'utilisateur à ne pas se satisfaire d'une visualisation plane et continue des informations. Ainsi, les méthodes factorielles (auxquelles appartient l'ACP) sont généralement couplées à des techniques de segmentation de données, lesquelles permettent d'automatiser l'obtention des classes à l'aide d'une démarche algorithmique. Parmi elles, se trouve la classification hiérarchique ascendante. Cette dernière utilise des calculs de distances entre les données afin d'agréger successivement les éléments et construire un système de partitions en classes. Les regroupements successifs sont alors représentés sous la forme d'un *dendrogramme* (ou *arbre de classification*), où en ordonnée sont portées les distances des différents niveaux d'agrégation.

Les analyses statistiques présentées dans ce manuscrit sont réalisées à partir de l'environnement logiciel statistique R et le package FactoMineR aussi bien pour l'ACP que pour la CHA.

5.3 Résultats de détection

Dans cette section nous allons présenter des résultats de détection à l'aide du réseau de micro-poutres et du système développé. Nous avons réalisé différents tests de détection avec des poutres en silicium et en diamant et nous pouvons lister les différents essais (et les résultats) en groupes comme suit :

- Poutres non-fonctionnalisées pour la détection de vapeurs de solvants
- Poutres recouvertes de polymère pour la détection d'explosifs
- Poutres recouvertes d'un même polymère pour la détection de vapeurs de solvants
- Poutres recouvertes de différents polymères pour la détection de vapeurs de solvants
- Poutres greffées avec OBPs et la détection de vapeurs (résultats préliminaires)

Les conditions de test peuvent varier selon la méthode de génération de vapeurs, la quantité et le type de capteur sélectionné et les configurations d'acquisition de du système électronique. En effet, le nombre de points (pas ou *step*) et la bande fréquentielle de mesure (*span*) sont configurés pour chaque cas de façon à optimiser le temps de réponse sans détériorer la précision de la mesure. Cela consiste à réduire la bande fréquentielle au minimum possible et également le pas de mesure afin de garder le plus grand nombre de points sur le pic de la résonance.

Le couple *step-span* approprié dépend du coefficient de qualité de la poutre et de la *vitesse* du phénomène que l'on souhaite observer. Pour chaque détection, nous avons empiriquement choisi le meilleur couple *step-span* de façon à réduire au minimum le bruit observé pour chaque cas sans augmenter le temps d'acquisition au-delà de 2s par lecture de 8 capteurs. Les valeurs de ces deux paramètres sont indiqués pour chaque test. Les protocoles d'envoi du gaz et les poutres utilisées sont également définies pour chaque cas.

5.3.1 Tests sans couche sensible

Plusieurs études ont démontré la possibilité de mesurer la concentration d'une espèce chimique en exploitant le mode dynamique des micro-poutres sans couche sensible [Tétin et al., 2010, Boudjiet et al., 2014b,a]. Dans ces cas d'études, la variation de fréquence de résonance dépend principalement de la masse volumique du gaz environnant.

Lors de nos essais avec des poutres recouvertes en polymère il est commun d'ajouter une poutre dite "de référence" sans couche sensible afin de mettre en évidence les effets distincts et commun aux structures. Dans ces essais, il est parfois possible d'observer une variation de fréquence de résonance des poutres de référence lors de l'introduction d'un gaz à détecter. Puisque cet effet est réversible et reproductible, nous constatons une détection. La Figure 5.14 présente quelques exemples de ce phénomène.

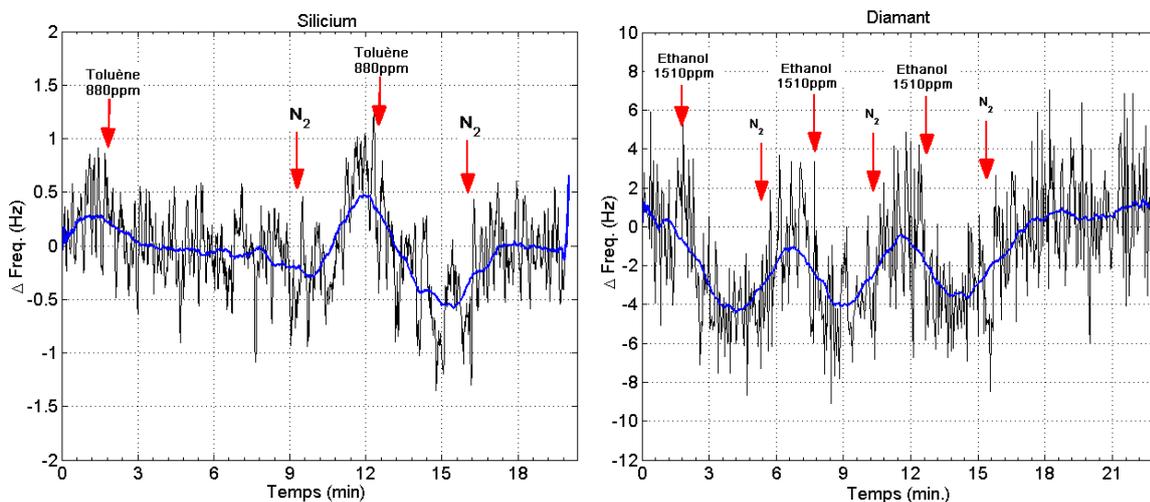


FIGURE 5.14 – Réponse de micro-poutres en silicium et en diamant non fonctionnalisées au Toluène (880 ppm) et à l'éthanol (1510 ppm) - Pas : 5, BFM : 800

Bien que la variation de la fréquence de résonance soit de l'ordre du bruit de mesure, ces résultats montrent une réponse des poutres aux vapeurs utilisées. Cependant, étant donné qu'une éventuelle variation de la masse volumique du gaz concentré à quelques pourcents entraînerait une variation de fréquence de l'ordre du Hertz, inférieure au niveau du bruit de mesure, cela nous mène à penser que les variations de fréquence de résonance peuvent avoir une autre cause. Il est possible que les vapeurs s'adsorbent sur la couche de dioxyde de

silicium et à la surface du diamant, provoquant une légère variation de masse. Au moment de l'écriture de ces lignes, cette hypothèse est encore à valider.

5.3.2 Résultats de détection avec OBPs

Le chapitre 4 s'est consacré, entre autres, à la présentation des méthodes de greffage des bio-récepteurs OBPs à la surface des micro-poutres en diamant ainsi qu'à la caractérisation de ces méthodes. Nous avons pu constater que, dans tous les cas de greffage, aucune variation significative de masse pouvant indiquer la présence ds OBPs n'a été observée. Nous avons, en revanche, pu vérifier la présence de ces bio-récepteurs par caractérisations en microscopie en fluorescence et par imagerie MEB. En outre, les caractérisations menées dans le cadre de la thèse de [Manai, 2014] révèlent une densité de greffage moyenne 100 fois inférieure à la densité pour laquelle les poutres seraient sensibles. Malgré ce constat, nous avons mené des essais de détection pour toutes les poutres greffées avec OBPs. Les résultats sont présentés dans la [Figure 5.15](#).

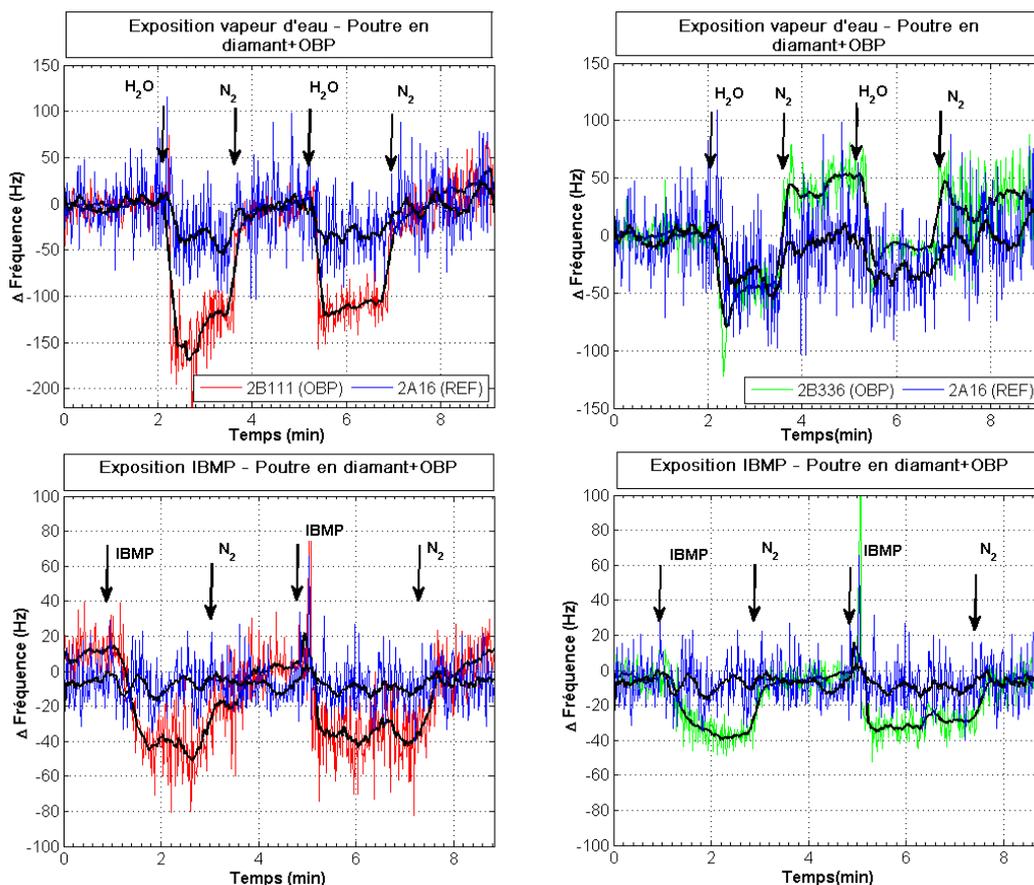


FIGURE 5.15 – Réponse de deux micro-poutres en diamant greffées à l'OBP à la vapeur d'eau et à l'IBMP. La poutre 2A16 (bleu) est une poutre en diamant non-greffée et sans aucun traitement de surface (Référence) - Pas :3, BFM (span) :600

Pour vérifier la présence d'OBP, le 2-isobutyl-3-méthoxy-pyrazine (IBMP) a été utilisé car il est un des meilleurs ligands pour l'OBP de porc. Il s'agit d'un des principaux ligands utilisés dans la littérature pour caractériser des OBPs, étant souvent considéré comme une référence de détection [Pevsner et al., 1990]. L'échantillon d'IBMP se trouvait à l'intérieur d'un tube métallique hermétique dans lequel on introduit un autre tube (aspiration) connecté à la cellule gaz. Cette technique, contrairement à celles présentées précédemment (banc gaz, tubes à diffusion), n'est pas quantitative mais qualitative, étant donnée que la concentration d'IBMP est inconnue. Parmi les 25 micro-poutres testées, seulement les réponses présentées dans la Figure 5.15 ont été observées. Ces réponses indiquent l'éventualité d'une détection vis-à-vis de l'affinité des OBPs par rapport à l'IBMP. Nous avons également pu observer une réponse à l'humidité plus importante par rapport à la poutre de référence, ce qui confirme l'hypothèse d'une détection *via* OBPs. Cependant, nous émettons des réserves sur ces observations étant donné que ces résultats n'ont pas pu être répétés.

5.3.3 Détection d'explosif en phase solide

Les détections du Tétranitrate, de Pentaérythritol (PETN) du Trinitrotoluène (TNT) et du 2,6-Dinitrotoluène (DNT) ont été réalisées en utilisant le dispositif de désorption thermique développée par le partenaire Airbus afin de se rapprocher de la thématique du Projet Sniffer. Dans cet essai, des quantités connues de poudre de chacune de ces substances ont été dissoutes dans du méthanol afin d'obtenir des solutions à différentes concentrations. Ensuite, nous avons déposé des quantités connues de la solution sur un *swab* (jamais utilisé auparavant) et nous avons attendu l'évaporation complète du solvant sous hôte afin de s'assurer que le swab ne contient que l'échantillon d'explosif en phase solide. Finalement, l'échantillon est inséré le plus rapidement possible dans le désorbeur pour éviter de la contamination pendant la manipulation. Le désorbeur peut ensuite vaporiser le matériau déposé sur le *swab* qui est aspiré directement vers la cellule gaz. En ce qui concerne les configurations du système, le pas de mesure est réglé à 5 et la bande fréquentielle de mesure (BFM) à 800.

Dans cet essai, nous avons utilisé des poutres en silicium nues et recouvertes de polymère (PMMA) à différentes épaisseurs sélectionnées pour avoir présenté un faible niveau de bruit. Ici, nous ne nous sommes pas servis des poutres en diamant disponibles puisque les poutres en silicium étaient plus stables et présentaient un niveau de bruit inférieur. Le tableau 5.4 regroupe des informations sur les poutres utilisées.

TABLEAU 5.4 – Principales caractéristiques des poutres utilisées pour la détection d'explosif

Poutre	PMMA1	PMMA2	PMMA3	PMMA4	PMMA5	REF1	REF2
ID	5A424	5B824	5B534	5B819	5A439	5A814	5A44
Fréquence de résonance (mesure électronique)	27791	27398	27950	27542	29899	28046	27876
Facteur de Qualité (mesure électronique)	361	315	288	205	314	308	290
Polymère	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	-	-
Épaisseur estimée (μm)	0.8 >	1,1	1,3	1,3	1,8	-	-

Des essais "blancs" ont été réalisés en suivant la même procédure en enlevant les substances cible afin de relever les courbes de dérive (température, contamination, etc). Ces résultats sont à soustraire des réponses de détections obtenues. Les réponses (données brutes) pour la détection du PETN, 2,4-DNT et TNT sont présentées dans les Figures 5.16, 5.17 et 5.18 respectivement, ainsi que les variations de fréquence estimées pour chaque résultat tenant compte des essais blancs.

La Figure 5.16 présente également, à titre d'exemple, le graphique de la réponse corrigée pour une poutre (afin de faciliter la visualisation) à partir duquel nous pouvons estimer les variations. Les autres figures présentent des superpositions des réponses corrigées.

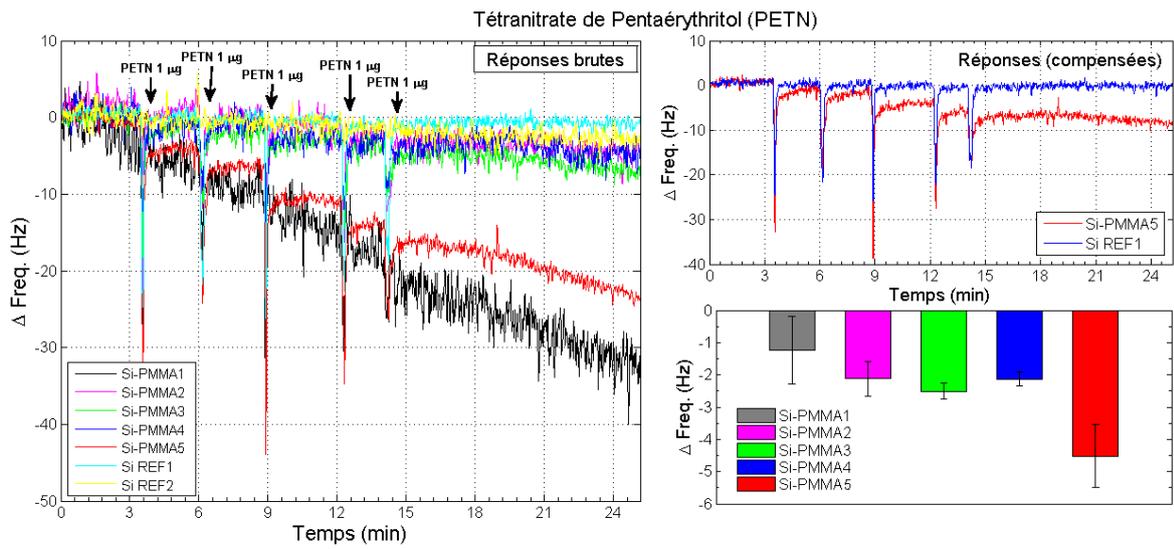


FIGURE 5.16 – Réponses de différents capteurs à 5 expositions de PETN à une concentration de $1 \mu\text{g}$ (à gauche). Les réponses du capteur Si-PMMA5 et de la micro-poutre de référence 1 compensées à l'aide d'une réponse à "blanc" et les variations de fréquence estimées pour chaque capteur compensé

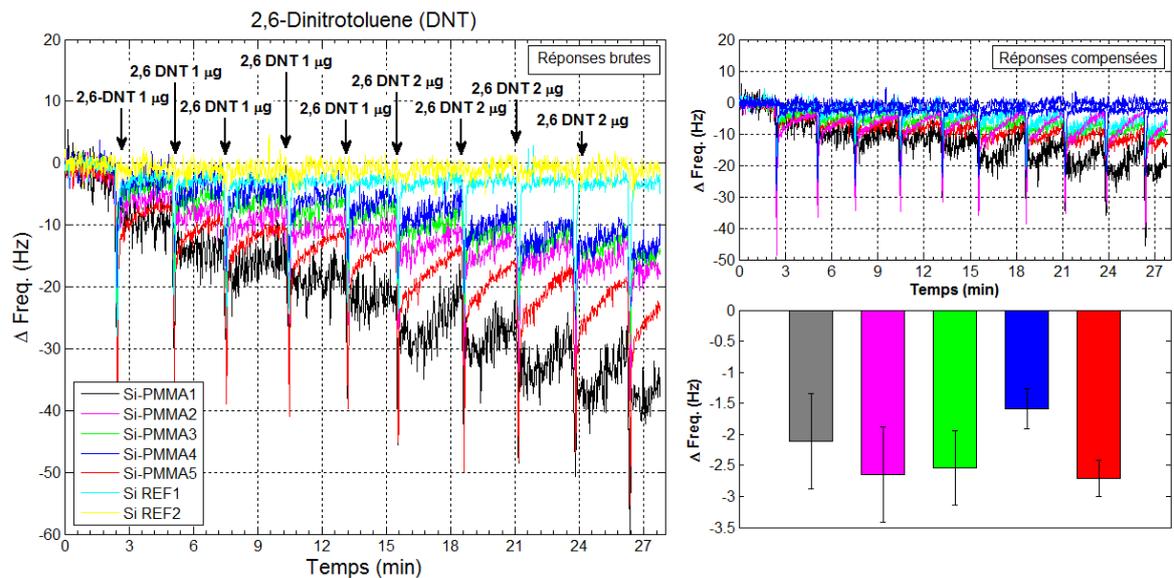


FIGURE 5.17 – Réponses de différents capteurs à des expositions de 2,6-DNT à des concentrations de $1 \mu\text{g}$ et $2 \mu\text{g}$ (à gauche). Les réponses compensées (à droite en haut) et les variations de fréquence pour chaque capteur compensé pour une concentration de $1 \mu\text{g}$

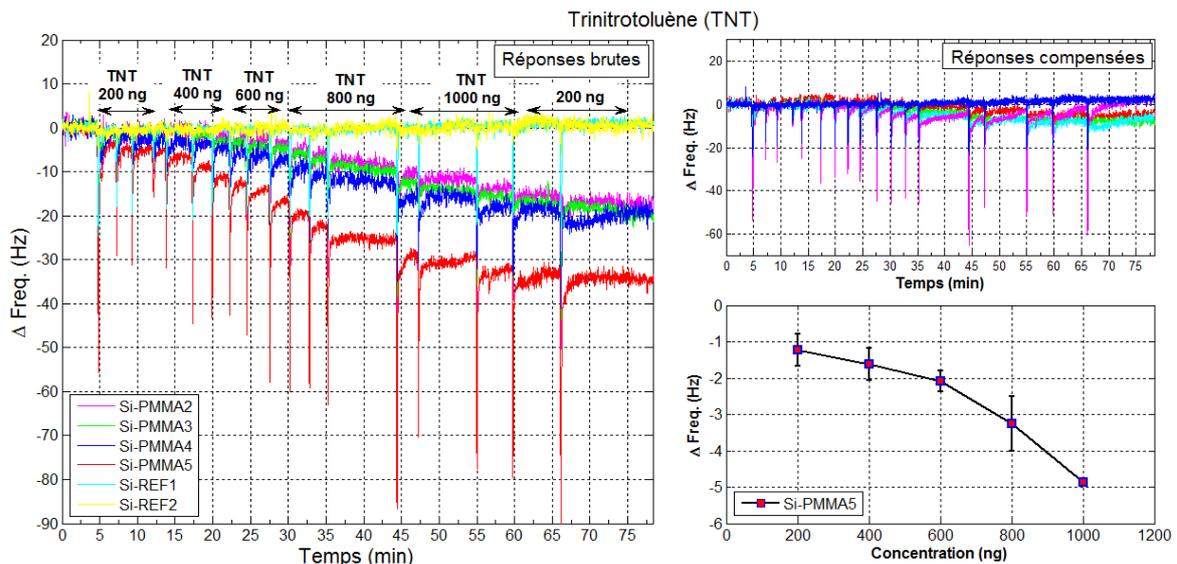


FIGURE 5.18 – Réponses de différents capteurs à des expositions de TNT à des concentrations variant entre 200 ng et $1 \mu\text{g}$ (à gauche). Les réponses compensées (à droite en haut) et les variations de fréquence pour le meilleur capteur compensé en fonction de la concentration

A partir de ces résultats nous pouvons constater, tout d'abord, une importante dérive sur l'ensemble des réponses des poutres, principalement pour celles fonctionnalisées avec polymère. Ceci est dû à la nature de l'essai, qui consiste à envoyer un flux chaud aux capteurs provoquant des effets thermiques importants. La réalisation des essais identiques à l'exception de l'utilisation des substances cible a permis d'obtenir des courbes d'étalonnage dont nous

nous sommes servis pour corriger la réponse des capteurs. Nous pouvons noter que, après correction, la réponse des capteurs s'avère, en général, très faible et parfois, comparable au bruit. Pour cette raison, afin d'obtenir les valeurs de la variation de la fréquence de résonance pour chaque cas, nous avons répété les essais de détection à plusieurs reprises et des fonctions d'approximations de données discrètes (préservation de forme) ont été utilisées. L'algorithme a été implémenté sur MATLAB et est à utiliser en tant que traitement *offline*. Malheureusement un traitement numérique embarqué permettant d'augmenter la limite de détection du système n'a pas été étudié dans le cadre de cette thèse.

Les micro-poutres fonctionnalisées au polymère présentent des réponses aux substances testées, tandis que les poutres de référence n'ont présenté aucune réponse mesurable. Les substances peuvent se lier aux micro-poutres par affinité avec la couche sensible mais également par dépôt lors du refroidissement. Afin d'éviter l'effet de dépôt des explosifs en phase solide, il faut s'assurer que les capteurs et le gaz soient du moins à la même température. Même si un polymère n'est pas aussi sensible et sélectif qu'un bio-récepteur pour la détection d'explosifs, nos résultats concordent avec des études antérieures [Toal and Trogler, 2006, Bunte et al., 2007, Seena et al., 2011] qui indiquent la possibilité de détection de ces substances par des polymères.

Le capteur Si-PMMA5 (5A439) est celui qui présente la meilleure réponse vis-à-vis des trois composés testés. En effet, comme on peut constater dans le tableau 5.4, il s'agit de la micro-poutre dont la fréquence de résonance est la plus élevée. Il est en même temps, le capteur avec la couche sensible (PMMA) la plus épaisse et présente un bon facteur de qualité en comparaison avec les autres poutres. En comparant les réponses et les caractéristiques des capteurs 3 et 4, nous pouvons noter que, pour une même épaisseur estimée de polymère déposée, le capteur 3 présente une meilleure réponse. En effet, ce capteur résonne à une fréquence de résonance légèrement plus élevée mais présente un facteur de qualité considérablement supérieur. Il est, d'ailleurs, moins bruyant. Nous pouvons noter, ainsi, qu'il est très important d'optimiser le facteur de qualité afin d'améliorer les performances. Dans le meilleur des cas, une détection de 200 ng a été observée pour le TNT, et 1 ng pour le 2,6-DNT et le PETN.

5.3.4 Détection de Composés Organiques Volatils

5.3.4.1 Choix des poutres

Afin de choisir la meilleure configuration du réseau de capteur pour la détection de composés volatils nous nous sommes tout d'abord intéressés à évaluer expérimentalement la performance de micro-poutres en diamant et en silicium avec couche de polymère dans les cas de détection avec le système complet. Ainsi, nous avons préparé un jeu de 4 poutres en silicium et 4 poutres en diamant présentant des fréquences de résonance proches et nous avons déposé un même polymère (par pulvérisation) tout en essayant d'obtenir une épaisseur constante. On remarque ici, que les poutres ne présentent pas les mêmes géométries, une conséquence

du choix de préserver la même fréquence de résonance pour deux matériaux distincts. Le tableau 5.5 regroupe les informations sur les poutres utilisées dans cette étude.

TABLEAU 5.5 – Principales caractéristiques des poutres utilisées. Pour toutes les poutres :
Largeur = 140 μm , Polymère : PECH

Poutre	Si1	Si2	Si3	Si4	Di5	Di6	Di7	Di8
Épaisseur de la poutre (μm)	6.7	6.7	6.7	6.7	2.00	2.6	2.07	1.50
Longueur (μm)	260	360	360	360	260	260	260	260
Fréquence de résonance (Hz)	122178	67524	65302	65402	76420	105403	85061	50332
Épaisseur polymère estimée (μm)	1,28	0,90	1,26	1,09	1,06	1,00	1,12	1,30
Variation moyenne de fréquence (Hz) - Toluène	240,52	104,71	124,95	101,11	273,29	203,60	288,2	246,28

En raison des nombreuses variations technologiques et également de conditions expérimentales, la tâche de comparer expérimentalement les performances des capteurs n'est pas simple. Cela requiert, idéalement, un grand nombre de capteurs soumis aux mêmes conditions afin de pouvoir procéder à une analyse statistique des résultats. Dans le cas de nos essais, nous ne pouvons soumettre que 8 capteurs à chaque fois aux mêmes conditions (le nombre de puces pouvant être placées dans la cellule gaz).

A l'époque de la réalisation de cette expérience, le générateur de vapeurs et le PID n'étant pas disponibles, nous avons procédé à la génération statique de vapeurs. Cela consiste à placer, dans une bouteille de volume connu, une quantité connue de la substance à détecter (en phase liquide). Un tube placé à une profondeur fixe à l'intérieur de la bouteille aspire la phase vapeur de l'échantillon. Un autre tube injecte de l'azote de façon à garder une concentration fixe à l'intérieur du récipient. Cette technique (dilution statique) employée dans plusieurs études [Morris et al., 1983, Greenhouse and Andrawes, 1990, Cao and Hewitt, 1994] peut générer des concentrations élevées et très stables à condition de limiter les variations expérimentales (variations de température, déplacement des tubes, etc). Pour basculer entre l'échantillon et l'azote pur, nous avons utilisé une bouteille identique fournie en azote en continu à débit identique et contrôlée. Des vannes permettent de basculer entre les deux bouteilles et aspirer l'échantillon choisi. La température sous hotte est de 22°C et reste inchangée pendant l'expérimentation. La réponse (Figure 5.19) très stable des capteurs est indicative de la fiabilité de l'essai.

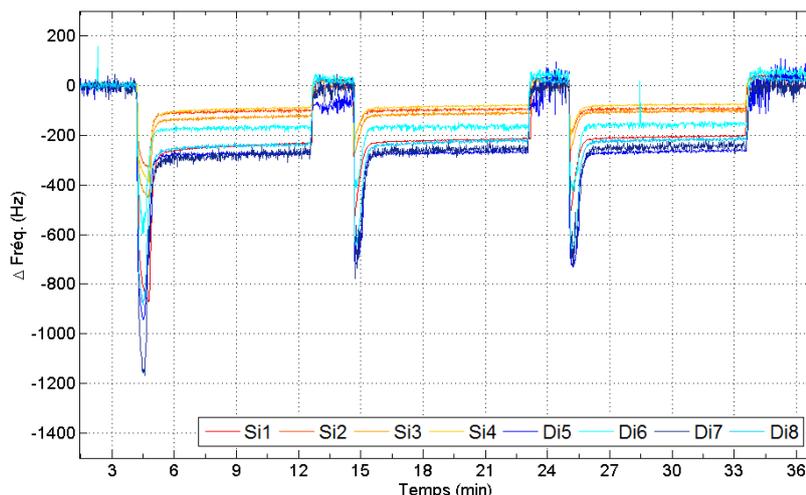


FIGURE 5.19 – Réponses de différents capteurs en silicium et en diamant avec couche de polymère PECH au Toluène

La Figure 5.20 présente les variations de fréquence de chaque capteur en fonction de leur fréquence de résonance pour chacun des capteurs testés ainsi que les incertitudes d'estimations correspondantes.

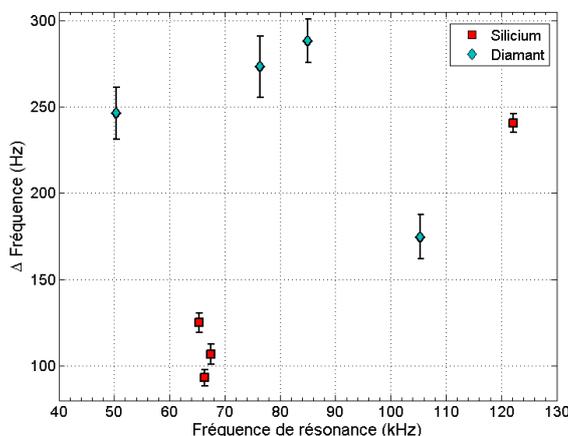


FIGURE 5.20 – Évaluation de la variation de la fréquence de résonance en fonction de la fréquence du capteur pour les poutres en silicium et en diamant

Étant donné que les poutres ont été soumises à la même variation de concentration (dC_g) de toluène, elles peuvent être comparées en termes de sensibilité directement par l'évaluation de la variation de la fréquence (df), en accord avec la définition de sensibilité d'un capteur :

$$S_{C_g} = \left| \frac{df}{dC_g} \right| \quad (5.1)$$

L'expression qui relie la sensibilité d'un capteur à une concentration donnée (S_{C_g}) pour des

faibles ajouts de masse (inférieur à la masse de la couche sensible)⁵ et les caractéristiques du capteur est [Lochon et al., 2006] :

$$S_{C_g} = f_{C_0} \frac{K e_c}{2(\rho_p e_p + \rho_c e_c)} \quad (5.2)$$

où f_{C_0} est la fréquence de résonance en absence du gaz à détecter, K est le coefficient de partage du couple couche sensible-gaz, ρ est la masse volumique et "e" l'épaisseur (p pour la poutre et c pour la couche sensible). A partir de cette équation, on peut noter que la sensibilité à une concentration donnée (et donc, la variation de la fréquence de résonance) est proportionnelle à la fréquence de résonance et est proportionnelle à l'épaisseur de la couche sensible pour des faibles épaisseurs de couche.

A partir des équations 5.1 et 5.2 nous avons évalué la concentration de toluène dans l'ordre des 10%. Pour cette plage de concentration et vue l'importante variation de la fréquence de résonance, nous estimons que les poutres se trouvent en régime de saturation. Dans ce cas, la capteur exhibe une valeur proche de la variation de fréquence maximale et, bien que nous ne pouvons plus comparer les poutres en termes de la sensibilité (établie pour des petites variations de concentration), nous pouvons extraire des informations sur la plage de variation de fréquences. En effet, la sensibilité à la concentration des capteurs dépend de la couche sensible, et pour une même épaisseur de couche, cela équivaut à comparer la sensibilité massique des capteurs, comme nous l'avons fait dans le chapitre 3.

Ici, dans les conditions de saturation, nous pouvons conclure que la plage de variation de fréquences, c'est-à-dire, l'amplitude maximale du signal (ou dynamique du capteur) des poutres en diamant est plus importante que la dynamique des capteurs en silicium pour une même épaisseur de polymère. Ne pouvant pas générer des concentrations dans la gamme de la centaine du ppm à l'aide de ce banc de génération, nous n'avons pas pu conclure sur la sensibilité pour ce jeu de poutres.

Par conséquent, vis-à-vis de la sensibilité gravimétrique et la dynamique des capteurs, les données semblent indiquer les poutres en diamant comme le choix idéal pour une détection de composés à faible concentration. Cependant, comme nous avons pu observer dans la Figure 5.19 et dans les expérimentations précédentes, les poutres en diamant présentent un niveau de bruit considérablement plus important par rapport aux capteurs en silicium. Bien que plus stables en température (vis-à-vis de la dérive), le niveau de bruit de l'ordre de la dizaine de Hz nuit à l'évaluation de la variation du signal. Ceci peut être constaté également par les barres d'erreurs associées à l'évaluation de la variation de fréquence pour des poutres en diamant et en silicium présentés dans la Figure 5.20. En effet, le bruit associé à la mesure pour des poutres en diamant est trop élevé pour assurer une limite de détection appropriée. Ainsi, ces considérations nous conduisent au choix des poutres en silicium pour mener à bien la suite des expérimentations de cette thèse. Nous concluons que des améliorations

5. Vu que nous ne connaissons pas la concentration du gaz, l'hypothèse des faibles ajouts de masse a été vérifiée en comparant la variation due à l'ajout de la couche sensible et la variation due à la détection. Elles diffèrent d'un facteur 10

technologiques (fabrication) pour la filière diamant sont encore nécessaires pour rendre les jauges et la structure mécanique plus stables.

5.3.4.2 Résultats de détections

Dans cette partie, les résultats des détections de plusieurs vapeurs sont présentés en utilisant le réseau de poutres et le système de détection. Pour chaque cas nous présentons le tableau des principales caractéristiques des poutres utilisées et le relevé des variations de fréquence de résonance. Les détections à plusieurs concentrations serviront à déterminer les courbes d'étalonnage des capteurs permettant de déduire la sensibilité des poutres avec couches sensibles vis-à-vis des différents composés.

Toluène Le tableau 5.6 détaille les caractéristiques des poutres utilisées dans cet essai. La Figure 5.21 trace les réponses obtenues pour chaque concentration (un graphique par concentration) pour tous les capteurs. Lorsque les capteurs sont exposés plusieurs fois successivement au même composé à la même concentration, la réponse à la première exposition diffère presque toujours des réponses suivantes en termes d'intensité et de cinétique. Pour cette raison, nous avons réalisé au moins deux expositions à la même concentration.

TABLEAU 5.6 – Principales caractéristiques des poutres utilisées. Pour toutes les poutres : Largeur = 140 μm ; Longueur = 260 μm ; Polymère : PECH ; pas : 5Hz ; BFM : 800 Hz

Poutres	2A416	2A116	2A611	2B421	2B621	2B821	2B111	2A26
Fréquence de résonance (Hz)	123137	124407	118763	123970	115483	115962	116379	120270
Épaisseur polymère (μm)	1,27	2,04	1,41	1,47	2,67	1,65	1,99	-

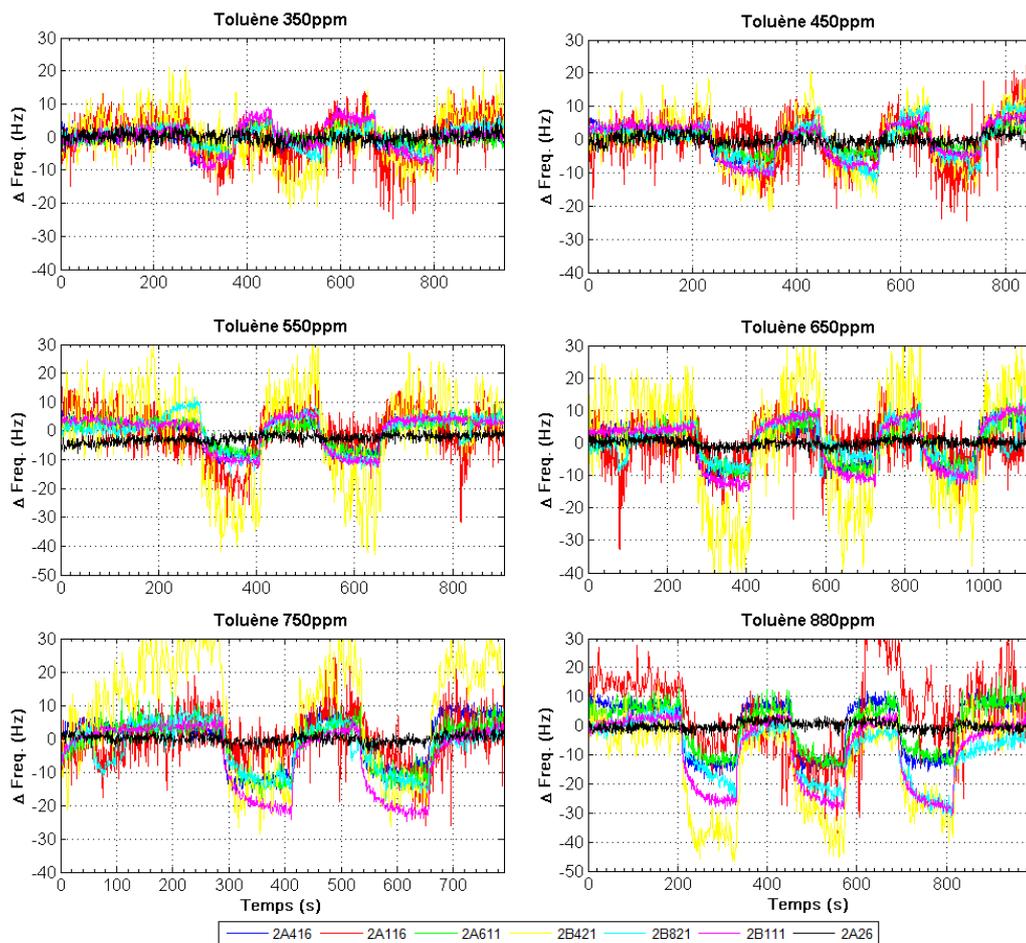


FIGURE 5.21 – Réponses des capteurs présentés dans le tableau 5.6 à différentes concentrations de toluène allant de 350 ppm à 880 ppm - Données brutes

Éthanol Les détections d'éthanol sont réalisées seulement à l'aide de la poutre 2B421 présentée dans le tableau 5.6. Il n'a pas été possible de générer plus que deux concentrations (940 ppm et 1090 ppm) afin d'établir les courbes d'étalonnage pour ce jeu de poutres. La Figure 5.22 trace les réponses obtenues pour deux concentrations.

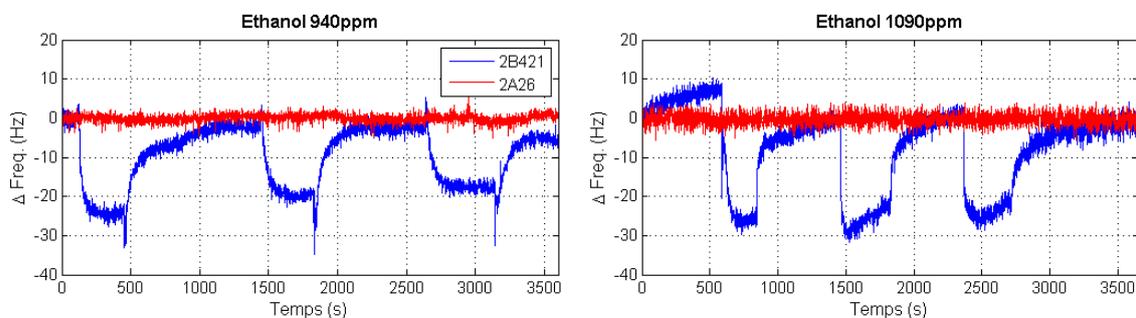


FIGURE 5.22 – Réponses des capteurs présentés dans le tableau 5.6 à deux concentrations d'éthanol - Données brutes

Octanal Les détections d'octanal et des substances qui seront présentées par la suite ont été réalisées à l'aide d'un nouveau jeu de poutres où chaque capteur est fonctionnalisé avec un polymère différent et selon les techniques que conviennent à chaque polymère (voir chapitre 4). Le tableau 5.7 présente les principales caractéristiques de ce lot de capteurs. La Figure 5.23 trace les réponses obtenues pour six concentrations.

TABLEAU 5.7 – Principales caractéristiques des poutres utilisées. Pour toutes les mesures : pas (step) : 5 Hz ; BFM (span) : 800 Hz

Poutres	2B611	2B426	3B522	2A111	2A26	2A416
Fréquence de résonance (Hz)	113954	127136	59965	124664	124236	120673
Polymère	PDMS	PMMA	Polypyrrole	PECH	PEMMA	PIB
Épaisseur polymère (μm)	2,42	1,05	5,5	1,27	1,17	1,75

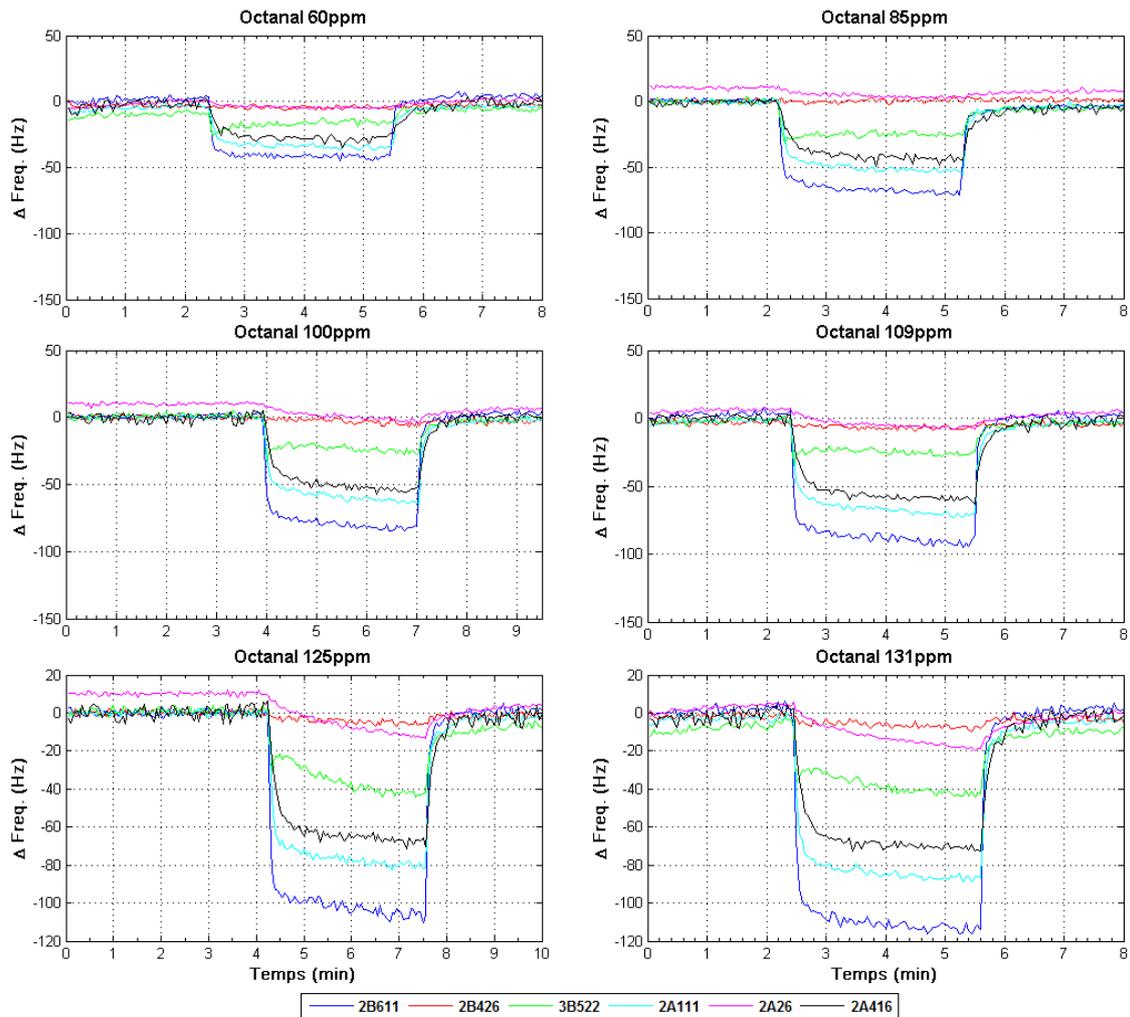


FIGURE 5.23 – Réponses des capteurs présentés dans le tableau 5.7 à différents concentrations d'octanal allant de 60 ppm à 131 ppm - Données brutes

6-Methyl-5-hepten-2-one Dans cet essai, le jeu de poutres présentées dans le tableau 5.7 a été utilisé. Nous avons ajouté à ce groupe une poutre en diamant (3B627, Fréquence : 31548 Hz) sans couche sensible. Les conditions de mesure (pas et BFM) sont identiques. Les réponses obtenues pour trois concentrations sont présentées dans la Figure 5.24

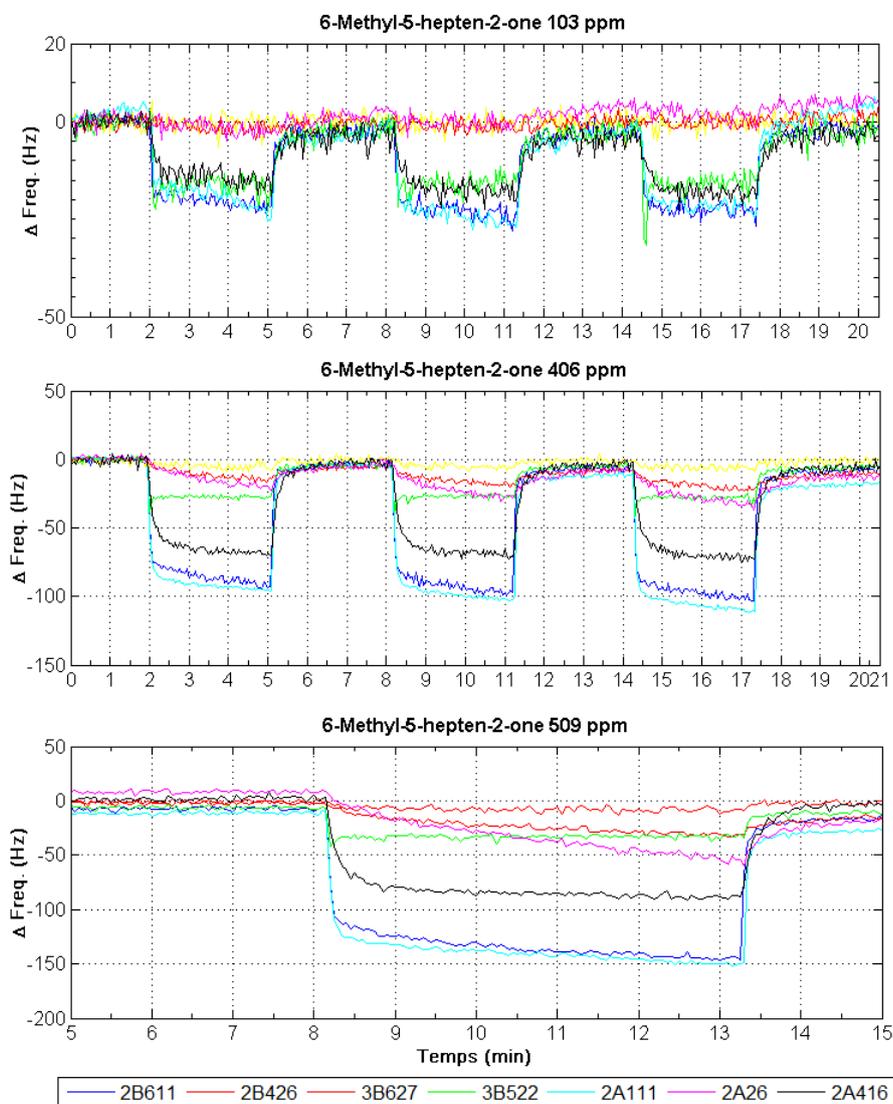


FIGURE 5.24 – Réponses des capteurs présentés dans le tableau 5.7 à différentes concentrations de 6-Methyl-5-hepten-2-one allant de 103 ppm à 509 ppm - Données brutes

Autres résultats de détection Afin de réaliser les premiers essais en détection pouvant aboutir à une discrimination entre les substances, des micro-poutres à caractéristiques différentes (les variables) ont été choisies pour former une matrice de capteurs. Dans un premier moment, il faut s'assurer que les capteurs de la matrice répondent différemment à chacun des échantillons étudiés et que les concentrations soient en adéquation avec la plage de détection pour chacun des capteurs.

Le jeu de poutres présenté dans le tableau 5.7 a été sélectionné de manière empirique parmi plusieurs poutres en diamant et en silicium fonctionnalisées grâce à leur stabilité, sensibilité et faible niveau de bruit. Il faut noter également qu'un réseau de micro-poutres excitées simultanément ne se comporte pas de la même façon qu'un système à capteur unique. Ainsi, ce jeu de poutres a été sélectionné entre autres, par leur capacité à "redémarrer" rapidement, de façon cohérente et répétable, après les redémarrages du système. Nous attribuons ces caractéristiques à la qualité des jauges piézorésistives (rapport signal sur bruit élevé) et à l'équilibre optimal entre les résistances (toutes les poutres sélectionnées présentent un déséquilibre inférieur à 5%). Ces aspects sont d'importance fondamentale afin de procéder à une batterie d'essais de détection à longue durée de manière fiable. En introduisant la micro-poutre 3B522 (Fréquence = 59,965kHz) dans le réseau de poutres à fréquence supérieure à 100 kHz pour des essais de détection, nous avons pu constater que des capteurs à des fréquences très éloignées peuvent cohabiter sans pour autant perturber les performances du système.

En conséquence de ces exigences, les 6 poutres avec couche sensible polymère sont des poutres en silicium. Deux poutres en diamant ont été ajoutées au lot de 6 poutres silicium-polymère afin de compléter le réseau de 8 capteurs. La poutre en diamant 3A827 a été choisie pour présenter une surface fortement hydrophobe. Un traitement de surface en plasma ozone a été réalisé pour la poutre 3B627 qui présente en conséquence un comportement hydrophile (vérifié par mesure d'angle de contact). L'objectif est d'intégrer des poutres en diamant au réseau de capteurs en tant que références (bien que bruitées, très stables en température) et utiliser les caractéristiques de surface du diamant (rugosité, caractère hydrophile/hydrophobe) en espérant augmenter la capacité de détection de notre système. La Figure 5.25 présente les informations sur la stabilité de ces capteurs : évolution de l'amplitude du pic de résonance (a) et stabilité de la tension (DC) en sortie de l'amplificateur d'instrumentation (b). Malgré les éventuelles variations observées pour les poutres en diamant (les meilleures parmi les poutres en diamant disponibles) nous pouvons constater que les capteurs choisis forment une matrice stable.

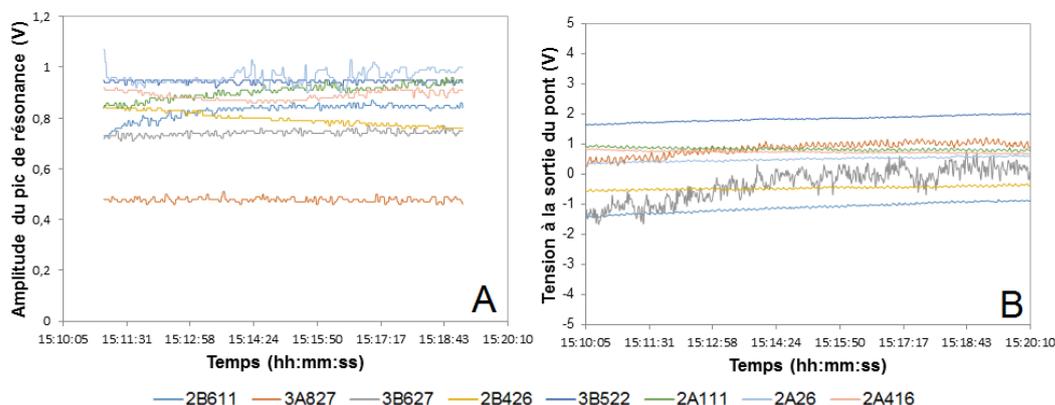


FIGURE 5.25 – Évolution de l'amplitude du pic de résonance (a) et stabilité de la tension (DC) en sortie de l'amplificateur d'instrumentation (b) pour les poutres présentées dans le tableau 5.8

5.3. RÉSULTATS DE DÉTECTION

Le tableau 5.8 recense les capteurs utilisés et leurs principales caractéristiques. Les figures qui suivent tracent les réponses de la matrice de capteurs pour une concentration de chaque échantillon testé. Toutes les vapeurs ont été générées à trois concentrations au minimum et neuf au maximum. Pour chaque concentration, trois échelons ont été mesurés et enregistrés.

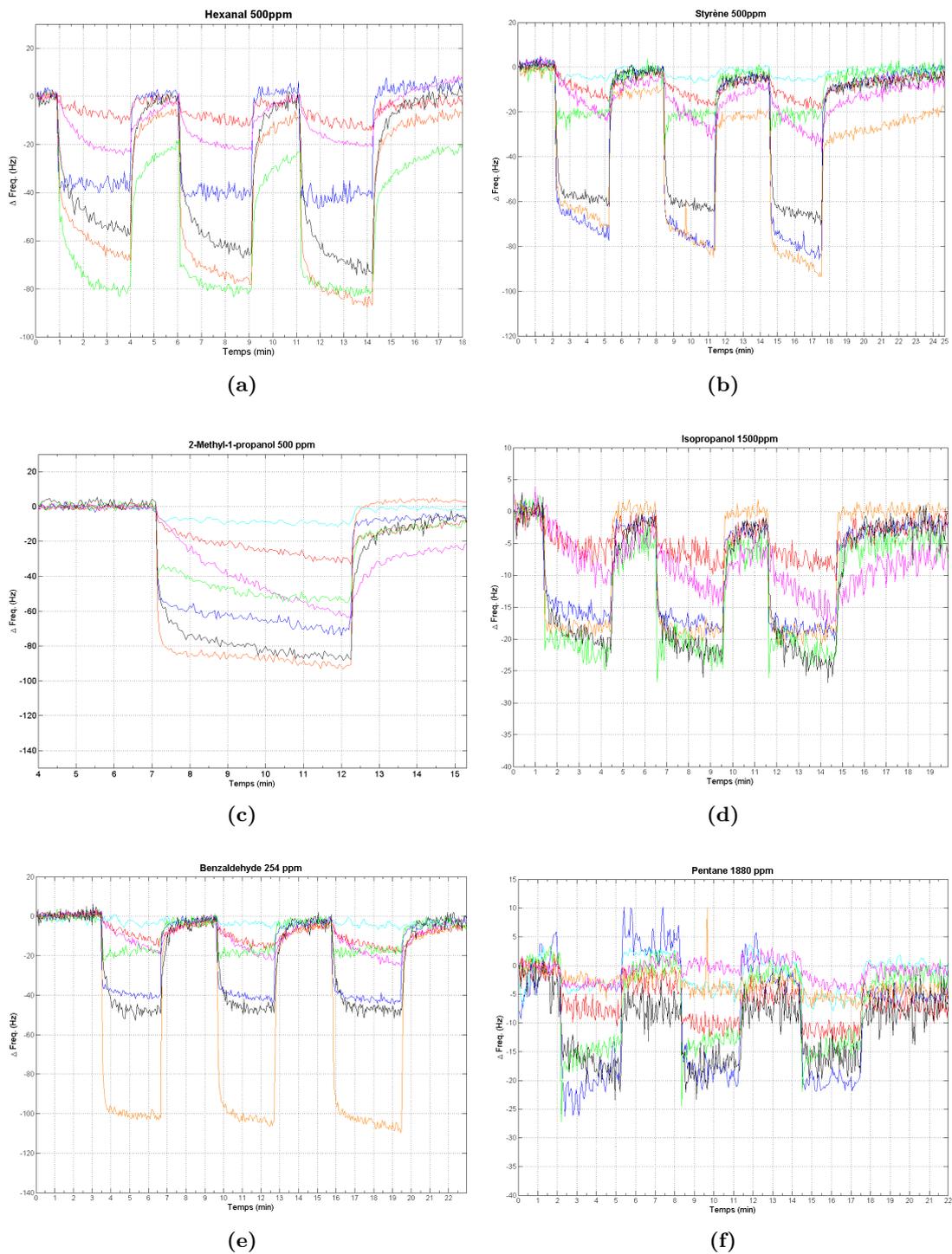


FIGURE 5.26 – Réponses obtenues pour différentes séquences de vapeurs des substances listées dans le tableau 5.1 - Légendes sur la Figure 5.27

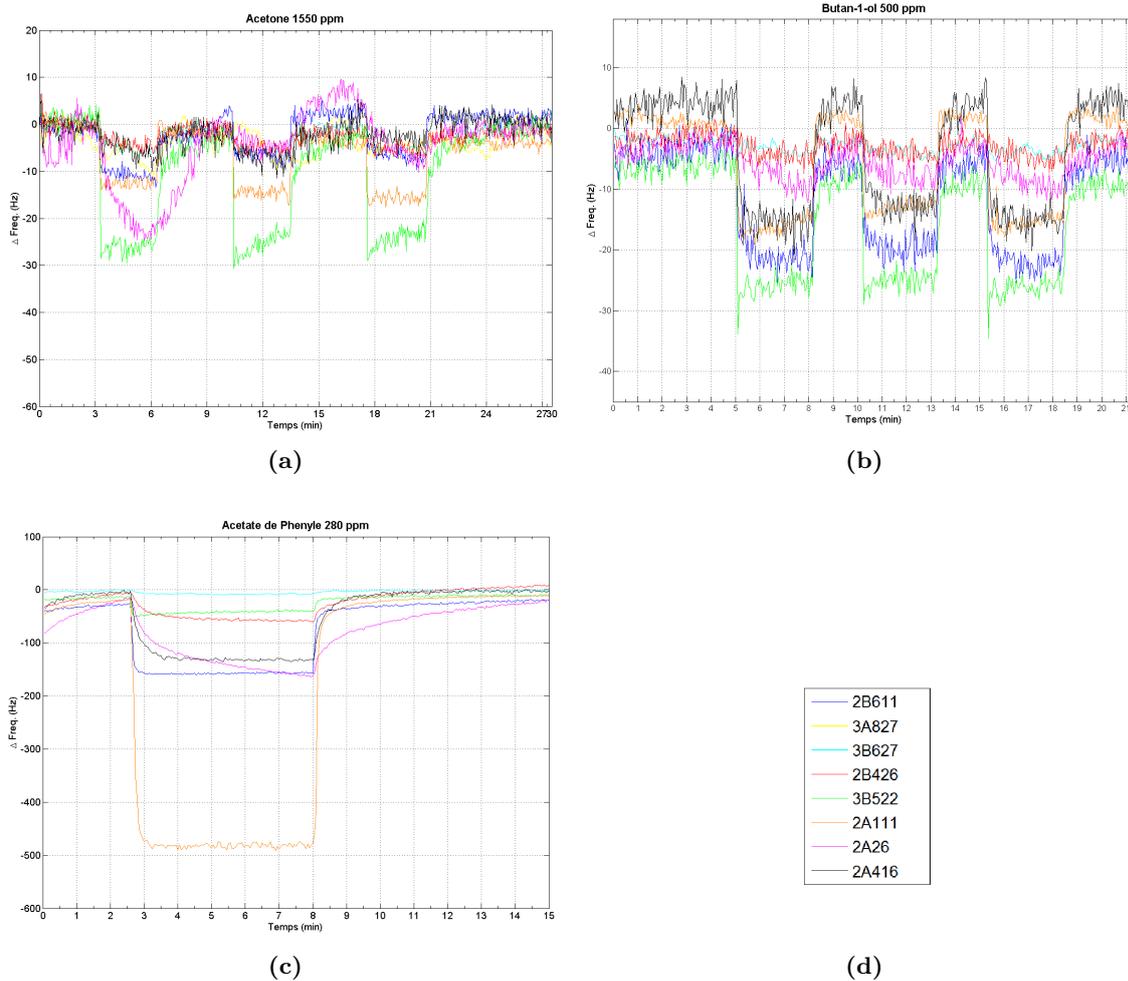


FIGURE 5.27 – Réponses obtenues pour différentes séquences de vapeurs des substances listées dans le tableau 5.1 (continuation)

TABLEAU 5.8 – Principales caractéristiques des poutres utilisées. Pour toutes les mesures : pas (step) : 5 Hz ; BFM (span) : 800 Hz

Poutres	2B611	2B426	3B522	2A111	2A26	2A416	3A827	3B627
Frequence de résonance (Hz)	113954	127136	59965	124664	124236	120673	28026	31549
Polymère	PDMS	PMMA	Polypyrrole	PECH	PEMMA	PIB	Diamant (hydrophile)	Diamant (hydrophobe)
Epaisseur polymère (μ m)	2,423237061	1,05	5,5	1,27	1,17	1,75	-	-

Comme nous pouvons observer, les poutres sont en général, sensibles à tous les composés testés et le niveau de signal est satisfaisant pour la plage de concentrations choisies pour chaque composé. Malgré le fait que les poutres 3A827 et 3B627 ne soient pas fonctionnalisées avec une couche de polymère, une détection des composés 2-Methyl-1-propanol à 500 ppm et de pentane à 1880 ppm ont été observées pour la poutre 3B627.

5.3.4.3 Exploitation des données

A partir des résultats de détection pour différents concentrations pour un même gaz il est possible d'extraire les variations de fréquence en fonction de la concentration pour chacun des capteurs et ce pour différents composés. Cette analyse nous permettra d'avoir une idée de la sensibilité des capteurs. Dans le cas du toluène et de l'éthanol, nous avons déterminé la sensibilité vis-à-vis des capteurs présentés dans le tableau 5.8 mais également pour ceux présentés dans le tableau 5.6. Du à la grande quantité de données (13 substances testées, 8 capteurs) nous présenterons seulement quelques exemples des courbes d'étalonnage obtenues (Figure 5.28).

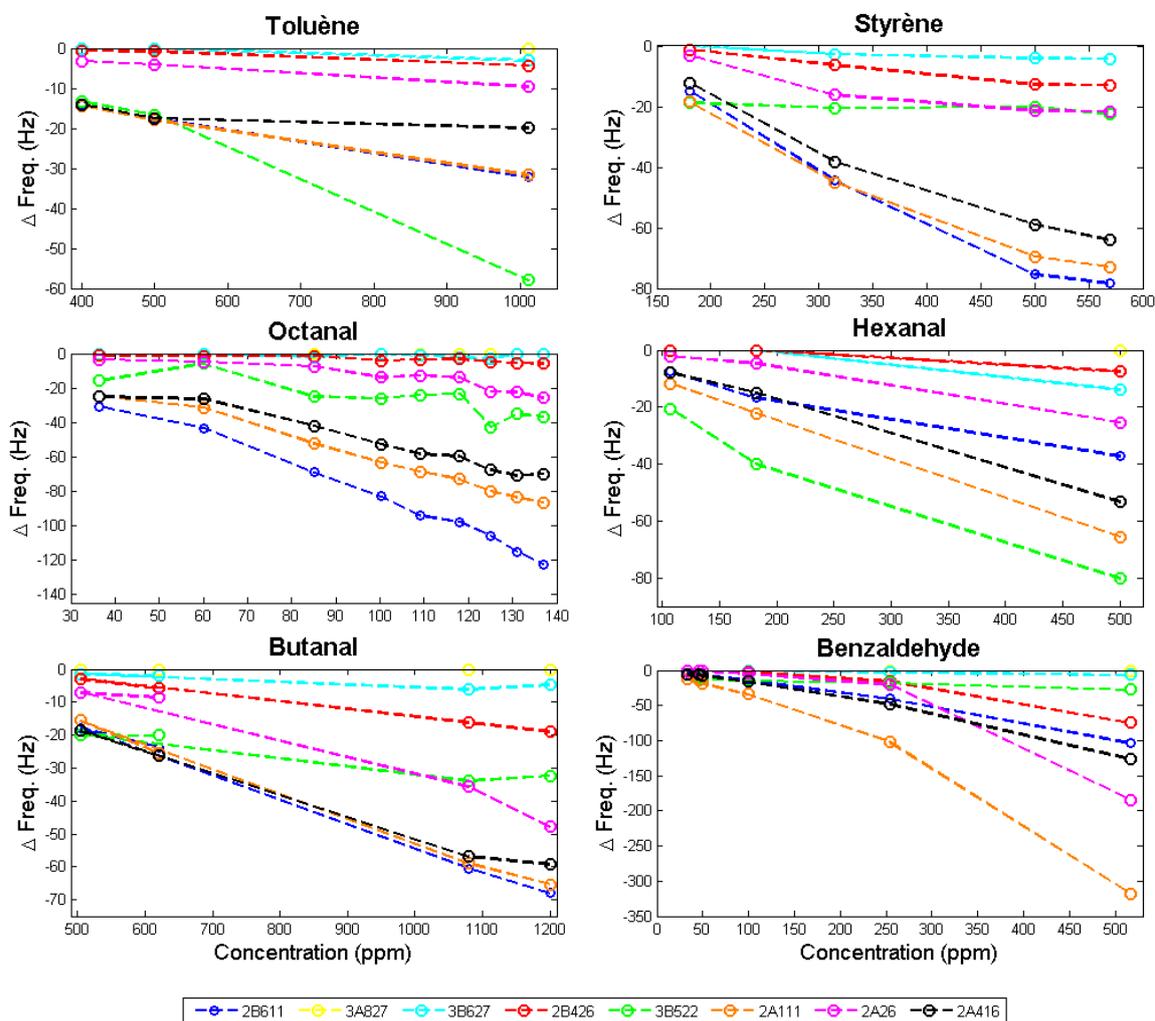


FIGURE 5.28 – Variations de fréquence de résonance en fonction de la concentration pour différentes substances pour les poutres présentées dans le tableau 5.8

Les valeurs des variations de fréquence pour chaque concentration utilisée dans les graphiques de la Figure 5.28 sont calculés par soustraction des moyennes de chaque réponse vis-à-vis du niveau à concentration 0 du palier immédiatement antérieur. A cette fin, nous

avons fait appel au *package changepoint* sous R, qui permet la détection automatique de ruptures dans un signal [Killick and Eckley, 2014, Killick et al., 2016]. Dans notre cas d'application, il s'agit de découper la réponse des capteurs en segments homogènes en termes de moyenne et de variance [Killick and Eckley, 2014, Killick et al., 2016]. Dans une perspective d'intégration du traitement, ces algorithmes doivent être implémentés sur le matériel *a posteriori*.

La sensibilité des capteurs vis-à-vis des concentrations des 13 composés est reportée dans le tableau 5.29. Elle permet de connaître la variation de fréquence de résonance en Hz provoquée par la variation de concentration de composé (en ppm). Les variations, n'étant pas toujours linéaires pour tous les cas de détection, nous avons fait attention à estimer la sensibilité par régression linéaire des données pour les plus petites concentrations en éliminant les points "aberrants" pour les fortes concentrations. Ceci a été réalisé de façon itérative (Toolbox *cftool* de MATLAB) et nous avons assuré que pour toutes les régressions, le coefficient de détermination (R²) est supérieur à 0.95 et que la concentration résiduelle soit inférieure à 5% de la valeur de concentration la plus petite pour chaque cas.

FIGURE 5.29 – Sensibilité des capteurs en Hz.ppm⁻¹ calculée à partir de la plus petite variation de fréquence de résonance en fonction de la concentration pour différentes substances pour les poutres présentées dans le tableau 5.8 - La couleur verte indique les meilleures sensibilités et le rouge les plus petites

Composés	2B611	3A827	3B627	2B426	3B522	2A111	2A26	2A416
Toluene	2,92E-02	N.A.	N.A.	1,53E-03	3,34E-02	2,79E-02	1,05E-02	3,51E-02
Styrène	1,88E-01	N.A.	N.A.	3,60E-02	9,67E-03	1,58E-01	9,67E-02	1,45E-01
Pentane	2,16E-02	N.A.	6,26E-03	5,88E-03	3,48E-03	3,29E-03	1,28E-03	2,16E-02
Octanal	9,24E-01	N.A.	N.A.	4,40E-02	2,05E-01	6,53E-01	2,18E-01	5,13E-01
Hexanal	7,24E-02	N.A.	3,81E-02	2,07E-02	1,45E-01	1,37E-01	6,09E-02	1,17E-01
Ethanol	4,99E-03	N.A.	5,99E-03	2,19E-03	5,97E-03	5,16E-03	6,63E-03	8,93E-03
2-Methyl-1-propanol	1,61E-01	1,04E-03	2,17E-02	7,17E-02	6,70E-02	2,18E-01	1,42E-01	1,89E-01
Butanal	7,46E-02	N.A.	2,64E-03	2,30E-02	2,18E-02	7,20E-02	5,90E-02	6,10E-02
Benzaldehyde	2,03E-01	N.A.	1,26E-02	1,51E-01	3,26E-02	6,22E-01	3,64E-01	2,49E-01
Acetone	7,72E-03	N.A.	4,77E-03	3,99E-03	9,97E-03	1,04E-02	1,73E-02	5,90E-03
Acetate de Phenyle	5,01E-01	N.A.	1,95E-02	3,73E-01	1,64E-01	1,62E+00	6,10E-01	4,26E-01
Alcool Isopropylique	6,77E-03	N.A.	N.A.	1,62E-03	2,47E-03	1,06E-02	4,96E-03	9,12E-03
6-Methyl-5-hepten-2-one	2,23E-01	N.A.	1,07E-02	4,28E-02	3,16E-02	2,35E-01	5,34E-02	1,77E-01

À partir des réponses des capteurs aux composés, il est également possible d'estimer la limite de détection de chaque couche testée en évaluant le bruit d'oscillation pour chaque mesure. Pour estimer le bruit d'oscillation, nous avons calculé, à partir d'une courbe de détection compensée vis-à-vis de la dérive, la valeur moyenne de l'écart-type calculé sur une période de temps constante pour tous les capteurs (90s). En moyennant la valeur obtenue par capteur sur les différentes détections, on obtient ainsi une estimation du bruit pour le capteur considéré. Cette moyenne permet ainsi de prédire le plus petit décalage de fréquence discernable et, en la combinant à la sensibilité, de déterminer la plus petite concentration

délectable. Ainsi, l'expression de la limite de détection (LDD) est établie par l'équation :

$$LDD = \frac{3\Delta f_{bruit}(t)}{S_C} \quad (5.3)$$

Ces limites de détection obtenus sont répertoriées tableau 5.30.

FIGURE 5.30 – Limite de détection (LDD) des capteurs calculée à partir du bruit de mesure (moyenné par capteur) et de la sensibilité de chaque capteur présenté dans le tableau 5.8 - La couleur verte indique les meilleures LDD et le rouge les valeurs plus élevées (Valeurs en ppm)

Composés	2B611	3A827	3B627	2B426	3B522	2A111	2A26	2A416
Toluene	1,34E+02	N.A.	N.A.	2,39E+03	1,27E+02	9,79E+01	4,18E+02	1,75E+02
Styrène	2,08E+01	N.A.	N.A.	1,01E+02	4,37E+02	1,73E+01	4,55E+01	4,25E+01
Pentane	1,81E+02	N.A.	9,17E+02	6,19E+02	1,21E+03	8,29E+02	3,43E+03	2,85E+02
Octanal	4,24E+00	N.A.	N.A.	8,27E+01	2,06E+01	4,17E+00	2,02E+01	1,20E+01
Hexanal	5,40E+01	N.A.	1,51E+02	1,75E+02	2,92E+01	2,00E+01	7,22E+01	5,26E+01
Ethanol	7,84E+02	N.A.	9,58E+02	1,66E+03	7,09E+02	5,28E+02	6,63E+02	6,88E+02
2-Methyl-1-propanol	2,43E+01	4,17E+04	2,64E+02	5,08E+01	6,31E+01	1,25E+01	3,10E+01	3,24E+01
Butanal	5,24E+01	N.A.	2,18E+03	1,58E+02	1,94E+02	3,79E+01	7,46E+01	1,01E+02
Benzaldehyde	1,92E+01	N.A.	4,57E+02	2,42E+01	1,30E+02	4,38E+00	1,21E+01	2,46E+01
Acetone	5,07E+02	N.A.	1,20E+03	9,11E+02	4,24E+02	2,63E+02	2,54E+02	1,04E+03
Acetate de Phenyle	7,82E+00	N.A.	2,95E+02	9,76E+00	2,58E+01	1,68E+00	7,21E+00	1,44E+01
Alcool Isopropylique	5,78E+02	N.A.	N.A.	2,24E+03	1,71E+03	2,57E+02	8,87E+02	6,74E+02
6-Methyl-5-hepten-2-one	1,75E+01	N.A.	5,36E+02	8,49E+01	1,34E+02	1,16E+01	8,23E+01	3,47E+01

La poutre 2A111 présente la sensibilité la plus élevée de la matrice, avec 1.62Hz.ppm^{-1} pour l'acétate de phényle suivie de la poutre 2B611 à environ 1Hz.ppm^{-1} pour la détection de l'octanal. La poutre 2A111 est également celle qui présente les plus faibles limites de détection, avec 1.68 ppm pour l'acétate de phényle et 4.38 ppm pour la détection du benzaldehyde. En général, tous les capteurs présentent des limites de détection allant du ppm à quelques centaines de ppm pour la majorité des vapeurs. L'éthanol est le composé plus difficile à détecter suivi de l'acétone et de l'alcool isopropylique (Propan-2-ol).

5.3.5 Discrimination *via* ACP

Les sections précédentes se sont intéressées à la caractérisation des réponses des poutres en présence de divers gaz d'intérêts afin de déterminer leurs performances individuelles. Cependant dans la mesure où nous visons le développement d'un outil multi-capteur, l'enjeu de nos travaux pousse à considérer plutôt la réponse du système complet - *i.e.* comprenant un jeu de 8 poutres aux caractéristiques et aux fonctionnalisations propres, aux différents composés volatils. De cette analyse, nous pourrons alors savoir si une signature peut être émise pour les discriminer. Afin de limiter la subjectivité humaine dans ce processus, deux techniques descriptives et exploratoires sont utilisées : l'Analyse en Composante Principale (ACP) et la Classification Hiérarchique Ascendante (CHA) (Section 5.2.4). Leur utilisation s'est faite sur une matrice où :

- les individus représentent les essais réalisés sur chaque COV présenté en Tableau 5.1. Afin de justifier la reproductibilité des mesures, nous utilisons au moins quatre mesures par COV. Ces mesures par la suite normalisées pour ne pas influencer l'ACP ont été obtenues pour des concentrations différentes.
- les variables sont les déplacements en fréquence de la fréquence de résonance de chaque capteur. Il faut noter à ce stade qu'a été également ajouté en termes de variables qualitatives la composition atomique de chacune des substances ainsi que le poids moléculaire de celles-ci.

La méthode ACP permet de regrouper les données ayant des caractéristiques similaires. Elle montre également l'importance relative de chaque variable, c'est à dire de chaque capteur. A l'issue de cette analyse, nous pouvons dire quels sont les capteurs les plus pertinents et ceux qui contribuent moins à la classification. Ainsi, elle permet de sélectionner les meilleurs capteurs et de déterminer le nombre minimal de capteurs nécessaire à la classification des vapeurs.

La Figure 5.31 présente le graphique des éboulis où le plan formé par les deux premières composantes concentre plus de 75% de l'inertie totale de la matrice.

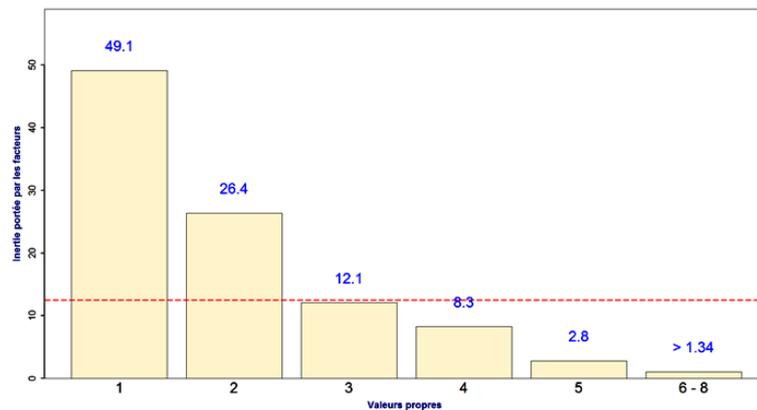


FIGURE 5.31 – Graphique des éboulis - Le plan formé par les deux premières composantes concentre plus de 75% de l'inertie totale de la matrice

Conformément à ce résultat, nous nous intéressons dans un premier temps à ce plan 1-2 présenté en Figure 5.33 et pour lequel nous associons le cercle de corrélation des variables proposé en Figure 5.32.

La position du capteur par rapport au centre représente sa contribution à la classification. Un capteur se trouvant loin du centre contribue plus à la classification qu'un capteur se trouvant proche du centre. De plus, plus le capteur est proche d'un axe principal, meilleure sera sa contribution pour cet axe. Les capteurs qui se trouvent à côté les uns des autres ont une contribution identique. Dans le plan de l'ACP, les individus associés à chacun des composés volatils étudiés sont représentés par une couleur qui leur est propre. Le meilleur

5.3. RÉSULTATS DE DÉTECTION

cas de figure est que chaque capteur de la matrice se trouve déphasé de 45° de l'autre (pour 8 capteurs).

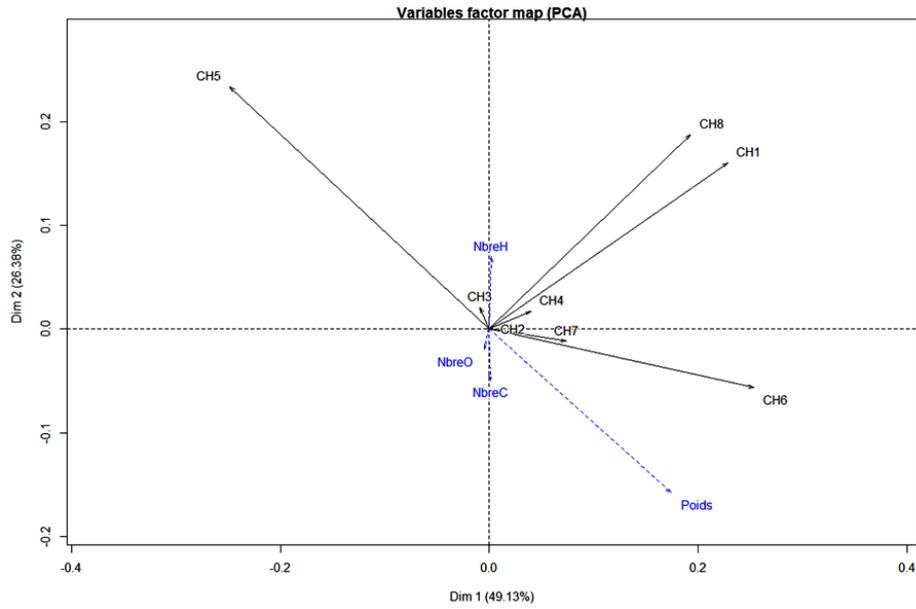


FIGURE 5.32 – Plan factoriel et cercle de corrélation des variables

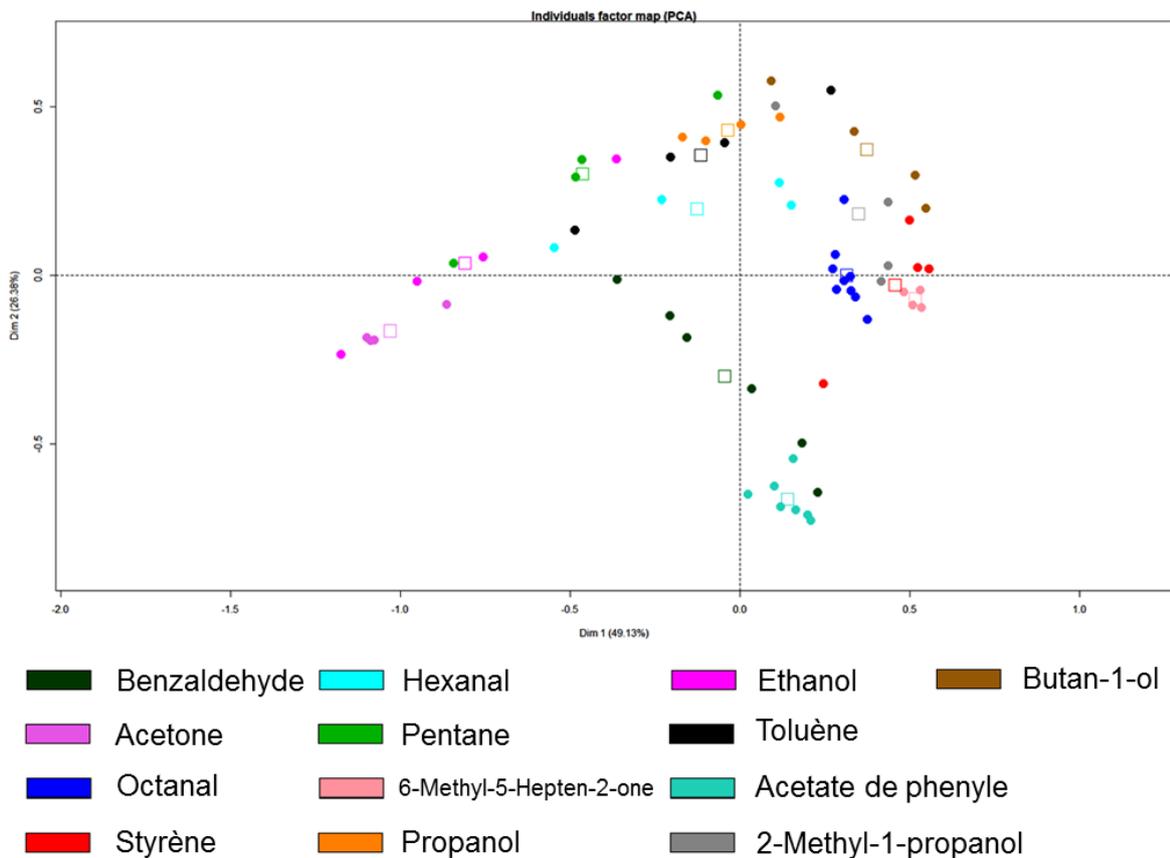


FIGURE 5.33 – Classification des 13 vapeurs (52 sujets) par une matrice de huit capteurs

Les variables CH1 et CH8 semblent contribuer de la même manière pour la construction des

axes 1 et 2. Ainsi dans ce jeu de 8 poutres, le PIB et le PDMS portent la même information.

La variable CH5 semble contribuer à la fois à la construction des axes 1 et 2 et est anticorrélée au poids moléculaire. Dit autrement, CH5 (recouverte de polypyrrole) sépare les substances vis-à-vis de leur poids et répond d'autant mieux que leur poids est faible. Ainsi, nous voyons que l'éthanol et l'acétone sont par exemple regroupés à une direction opposée à celle de l'acétate de phényle, le composé de plus grande masse molaire. Les variables associées aux poutres CH2, CH3, CH4 et CH7 ne semblent pas apporter de réelles informations sur la description du plan, laissant comme variables explicatives CH5, CH6 et le couple CH1-CH8. Ceci explique qu'il n'y ait pas de séparation de l'ensemble des composés, les uns des autres. Certains composés sont bien séparés : l'octanal, l'acétate de phényle, l'hexanal, le 6-methyl-5-hepten-2-one et le benzaldéhyde.

La figure [Figure 5.34](#) présente les résultats de CHA. Comme évoqué précédemment, nous voyons que les 3 branches notées A, B et C sont classées selon la longueur de la chaîne carbonée. Ensuite, les sous-branches semblent organisées selon le poids moléculaire des substances étudiées.

La CHA nous fournit davantage d'informations sur la manière par laquelle les composés peuvent être regroupés. En effet, les distances considérées pour le calcul des classes se fait sur l'ensemble des axes principaux mis en évidence par l'ACP. Se faisant, nous voyons que le pentane est par exemple bien distinct des autres composés, information masquée quand on considère seulement les axes 1 et 2 sur le plan factoriel de la figure [Figure 5.33](#).

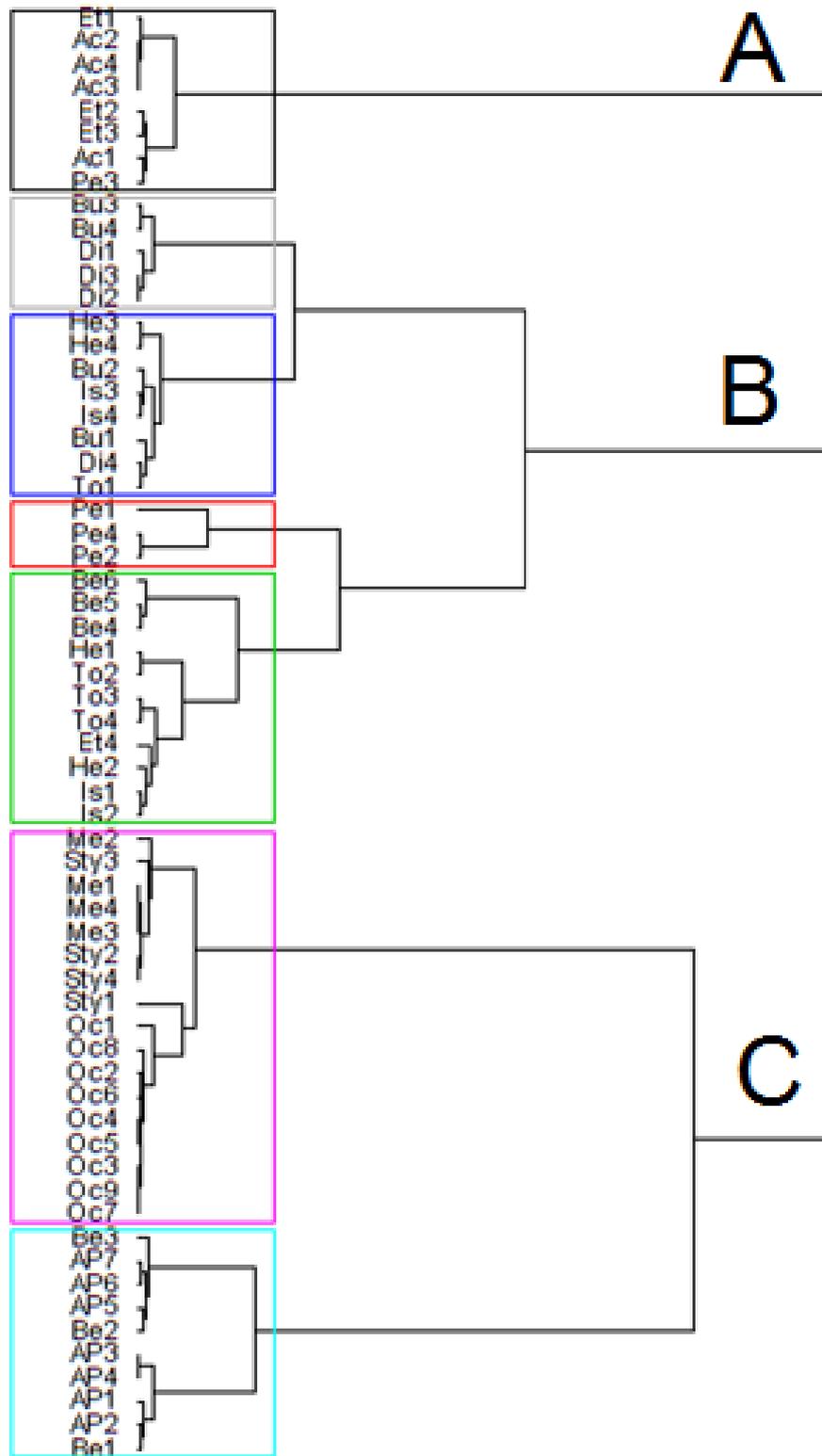


FIGURE 5.34 – Résultats de la classification hiérarchique ascendante

Comme nous avons pu observer, une matrice à nombre de variables réduit (De 8 à 4 capteurs portant une réelle contribution) ne permet pas la discrimination optimale de tous les 13 composés testés. Nous avons ainsi, pour investigation, analysé une matrice réduite à 8 composés et 4 variables. Les résultats sont montrés dans la [Figure 5.35](#).

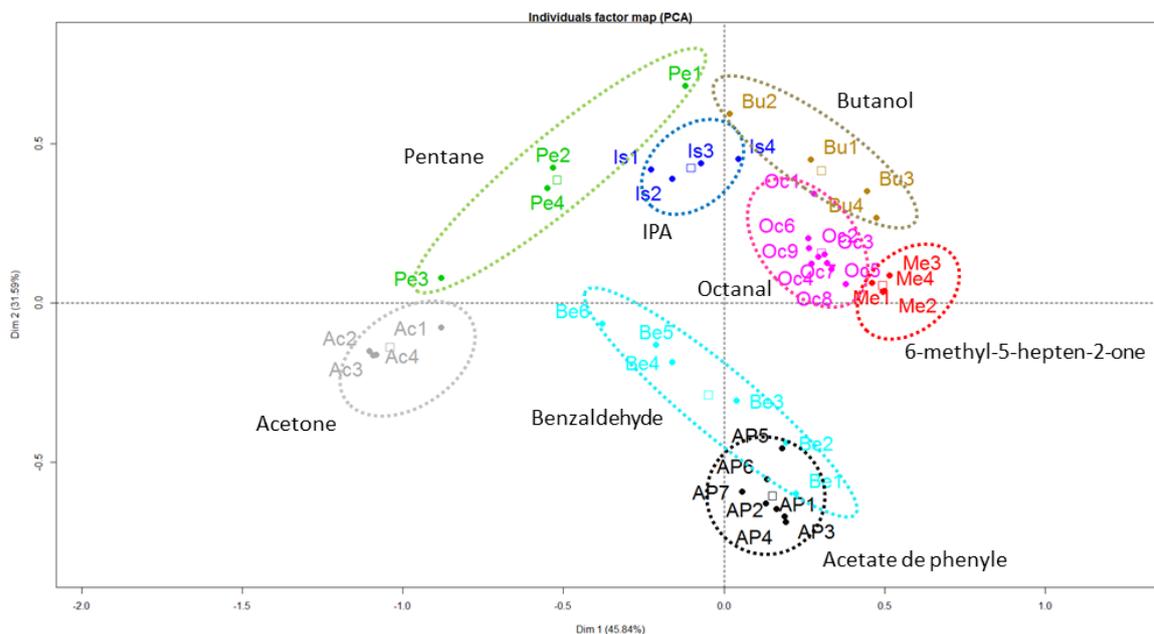


FIGURE 5.35 – Résultats de la classification de 8 vapeurs (32 sujets) et 4 variables (capteurs)

En éliminant les composés testés à plus forte concentration et ceux pour lesquels la réponse des poutres sortaient de la plage linéaire, nous avons obtenu un nouveau jeu de données pour lequel 4 capteurs ont suffi à discriminer les vapeurs.

Une augmentation du nombre de variables, en rendant les capteurs CH₂, CH₃, CH₄ et CH₇ plus sensibles aux composés permettrait d'améliorer la discrimination. Cependant, cette perspective ne doit pas être la seule démarche à considérer. Elle doit en effet être accompagnée par un travail sur la sélectivité des fonctionnalisations afin de séparer au mieux la contribution des variables. Ces conclusions concordent avec nos spécifications d'un système multi-capteur (chapitre 1) : le nombre de capteurs est un paramètre fondamental dans la détermination de la sensibilité et la sélectivité du système complet.

5.4 Conclusion du chapitre 5

Ce chapitre s'est consacré à l'utilisation des micro-poutres et du système décrits dans le chapitre 4 pour la détection de différentes vapeurs. Nous avons tout d'abord répertorié les types de gaz à détecter vis-à-vis de l'application souhaitée, le matériel et les méthodes employés dans les essais. Nous avons également présenté l'influence des paramètres environnementaux dans la réponse de nos capteurs. Des résultats de détection sans couche sensible

ont été observés dans les essais de "référence", ce qui nous suggère d'autres types d'utilisation des micro-poutres, éventuellement en exploitant les caractéristiques de surface du diamant. En n'utilisant que des polymères non-spécifiques, les micro-poutres testées ont permis la détection de substances explosives telles que le TNT, le DNT et le PETN. Dans le meilleur de cas, une détection de 200 ng a été observée pour le TNT, et 1 ng pour le 2,6-DNT et le PETN.

Pour ce qui est des poutres greffées avec des OBPs, les réponses indiquent l'éventualité d'une détection vis-à-vis de l'affinité des OBPs par rapport à l'IBMP. Nous avons également pu observer une réponse à l'humidité plus importante par rapport à la poutre de référence, ce qui confirme l'hypothèse d'une détection *via* OBPs. La détection de plusieurs composés organiques a permis d'évaluer la performance des micro-poutres et du système en général en termes de sensibilité et de limite de détection. Si les limites de détection de certains composés sont très importantes, cela est dû principalement au niveau de bruit (de l'ordre de quelques Hz à quelques dizaines de Hz). En effet, notre choix de méthode d'actuation et de lecture impose des limitations en termes de pas de mesure, bande fréquentielle, et de bruit, ce qui limite également la limite de détection. Nous avons présenté également, les premiers éléments contribuant à la discrimination des composés, étape élémentaire dans la conception d'un nez électronique.

Bibliographie

- Amann, A. and Smith, D. (2013). *Volatile biomarkers : non-invasive diagnosis in physiology and medicine*. Newnes.
- Beer, S., Müller, G., and Wöllenstein, J. (2012). Development and characterization of an electrostatic particle sampling system for the selective collection of trace explosives. *Talanta*, 89 :441–447.
- Boudjiet, M.-T., Bertrand, J., Pellet, C., and Dufour, I. (2014a). New characterization methods for monitoring small resonant frequency variation : Experimental tests in the case of hydrogen detection with uncoated silicon microcantilever-based sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 199 :269–276.
- Boudjiet, M.-T., Cuisset, V., Pellet, C., Bertrand, J., and Dufour, I. (2014b). Preliminary results of the feasibility of hydrogen detection by the use of uncoated silicon microcantilever-based sensors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(35) :20497–20502.
- Bunte, G., Hürttlen, J., Pontius, H., Hartlieb, K., and Krause, H. (2007). Gas phase detection of explosives such as 2, 4, 6-trinitrotoluene by molecularly imprinted polymers. *Analytica chimica acta*, 591(1) :49–56.
- Burn, J., Henk, J., and Bloemen, T. (1993). *Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment*. Springer.
- Camara, M., Breuil, P., Pijolat, C., Viricelle, J., de Rooij, N., and Briand, D. (2016). Tubular gas preconcentrators based on inkjet printed micro-hotplates on foil. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 236 :1111–1117.
- Cao, X.-L. and Hewitt, C. N. (1994). Study of the degradation by ozone of adsorbents and of hydrocarbons adsorbed during the passive sampling of air. *Environmental science & technology*, 28(5) :757–762.
- Crauser, J.-P., Harvatopoulos, Y., and Sarnin, P. (1989). *Guide pratique d’analyse des données*. Éditions d’organisation.
- Greenhouse, S. and Andrawes, F. (1990). Generation of gaseous standards using exponential dilution flasks in series. *Analytica Chimica Acta*, 236 :221–226.
- Killick, R. and Eckley, I. A. (2014). changepoint : An R package for changepoint analysis. *Journal of Statistical Software*, 58(3) :1–19.
- Killick, R., Haynes, K., and Eckley, I. A. (2016). *changepoint : An R package for changepoint analysis*. R package version 2.2.2.
- Lebart, L., PIRON, A., Lebart, M., Morineau, A., and Piron, M. (2000). *Statistique exploratoire multidimensionnelle*. Dunod,.

-
- Lochon, F., Fadel, L., Dufour, I., Rebière, D., and Pistré, J. (2006). Silicon made resonant microcantilever : Dependence of the chemical sensing performances on the sensitive coating thickness. *Materials Science and Engineering : C*, 26(2) :348–353.
- Manai, R. (2014). *Réseaux de biocapteurs de type MEMS en diamant pour la reconnaissance d'odeurs*. PhD thesis, Paris 6.
- Moretto, L. M. and Kalcher, K. (2014). *Environmental analysis by electrochemical sensors and biosensors*. Springer.
- Morris, C., Berkley, R., and Bumgarner, J. (1983). Preparation of multicomponent volatile organic standards using static dilution bottles. *Analytical letters*, 16(20) :1585–1593.
- Pevsner, J., Hou, V., Snowman, A., and Snyder, S. (1990). Odorant-binding protein. characterization of ligand binding. *Journal of biological chemistry*, 265(11) :6118–6125.
- Seena, V., Fernandes, A., Pant, P., Mukherji, S., and Rao, V. R. (2011). Polymer nanocomposite nanomechanical cantilever sensors : material characterization, device development and application in explosive vapour detection. *Nanotechnology*, 22(29) :295501.
- Tétin, S., Caillard, B., Ménil, F., Debéda, H., Lucat, C., Pellet, C., and Dufour, I. (2010). Modeling and performance of uncoated microcantilever-based chemical sensors. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 143(2) :555–560.
- Toal, S. J. and Trogler, W. C. (2006). Polymer sensors for nitroaromatic explosives detection. *Journal of Materials Chemistry*, 16(28) :2871–2883.

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour objectif la conception et la fabrication de micro-poutres résonantes pour le développement d'un système multi-capteur pour la détection de vapeurs. Ces systèmes sont des détecteurs dont l'utilisation semble très prometteuse notamment pour la détection de gaz dangereux ou pour les applications dans le domaine de la santé.

Une étude bibliographique a permis d'établir un l'état de l'art des systèmes multi-capteurs type nez-électronique, pour la détection multi-gaz. Il a abordé les généralités du système ainsi que les caractéristiques des différentes familles de capteurs utilisés afin d'établir un comparatif entre les différentes technologies. Le cahier de charge de ce type de système nous a permis d'émettre des hypothèses sur les moyens d'améliorer les performances de ces systèmes, ainsi que de faciliter son emploi. Nous avons conclu que les capteurs MEMS peuvent fournir à la fois une sensibilité élevée et la capacité d'utiliser un nombre beaucoup plus élevé de capteurs dans un réseau. Les micro-poutres en particulier, ont l'avantage de présenter une stabilité en température et une réponse linéaire, qui facilitent le traitement du signal, lequel se doit d'être autonome et temps-réel.

Dans la perspective de développer des capteurs toujours plus sensibles, nous avons ensuite, traité de l'utilisation du diamant comme matériau pour la conception de capteurs résonants. Les avantages de l'utilisation du diamant polycristallin liées à ses remarquables propriétés physico-chimiques ont été exposés.

Nous avons dans un premier temps mis en place des procédés de microstructuration du diamant qui ont abouti à la réalisation de différentes générations de micro-poutres dimensionnées en cinq différentes géométries. Deux méthodes de fabrication de poutres en diamant polycristallin reposant sur l'ensemencement de nano-particules ont été développées et évaluées par rapport à la morphologie, la qualité de la définition des motifs et la reproductibilité du procédé. Nous avons pu conclure que la méthode "2" conduit à des résultats plus reproductibles et moins dépendants des conditions de croissance. Nous avons également réussi à diminuer le taux de pertes (en comparaison avec les travaux précédents du laboratoire et la première plaquette de ce travail) en implémentant des mesures simples comme : la cartographie des valeurs de jauges, permettant un diagnostic de l'impact de certaines étapes dans le déséquilibre du demi-pont (et donc, dans qualité du capteur) ainsi que certaines améliorations dans l'étape de découpe.

Le procédé de fabrication des micro-poutres en diamant développé dans cette thèse apporte une importante innovation par rapport à ceux développés auparavant dans le laboratoire et dans la littérature du point de vue de l'intégration de la détection. Dans ce chapitre nous avons abordé les étapes nécessaires pour l'intégration de piézorésistances, via la structuration

des jauges en polysilicium sous les structures en diamant. En effet, il s'agit d'une étape qui n'était pas évidente du fait des températures élevées requises pour le procédé de dopage du polysilicium, qui graphitiseraient les couches en diamant. La structuration "inverse" a permis la réalisation des dispositifs sans détérioration de la qualité du diamant synthétisé. La caractérisation de l'impact des étapes de croissance du diamant sur les valeurs de jauges, étant fondamentale pour conclure sur l'efficacité du procédé, a été réalisée. Nous avons observé que seulement 30% des poutres de la plaquette ont présenté un déséquilibre inférieur à 10% après l'étape de synthèse du diamant, ce qui signifie que seulement 30% des poutres peuvent aujourd'hui être utilisées par l'électronique (déséquilibre maximum compensé = 10%). Toutefois, ces résultats ne signifient pas que ces capteurs sont inutilisables, mais seulement nous aident à optimiser les caractéristiques du système vis-à-vis des capteurs que nous pouvons fabriquer.

Nous avons également rapporté la fabrication de poutres en silicium à partir des mêmes masques (géométries) afin d'établir une étude comparative vis-à-vis des performances liées au matériau. Le chapitre 3 a mis en évidence la supériorité en termes de sensibilité gravimétrique : dans le meilleur des cas, et pour des fréquences de résonance très proches, les poutres en silicium présentent une sensibilité de 89 Hz/ng tandis que pour les poutres en diamant, la sensibilité s'élève à 212 Hz/ng. Moins sensibles à la détection de masse pour une géométrie identique, les poutres en silicium peuvent être également utilisées avec une fonctionnalisation par polymère pour la détection de vapeurs.

A partir des mesures géométriques et de fréquence de résonance des poutres fabriquées, nous avons pu corriger les valeurs théoriques adoptées dans notre modèle. Nous avons également utilisé les résultats de ces caractérisations pour estimer le module de Young de la couche mince de diamant polycristallin. Le diamant étant un matériau innovant et dont la qualité dépend très fortement des conditions de synthèse, il est important de caractériser ce matériau par rapport à ses propriétés mécaniques afin d'utiliser des données précises pour la conception des structures. La caractérisation de couches minces de diamant à l'aide des méthodes conventionnelles de mesure nécessite un investissement en équipements et parfois la fabrication de structures dédiées (dépôts pleine plaque, fabrication de membranes, etc). Dans cette thèse, nous avons appliqué deux méthodes de caractérisation réalisables directement sur les micro-poutres : l'estimation du module de Young par la fréquence de résonance et l'estimation par déflexion d'une poutre soumise à une force connue. Pour la première méthode, les résultats placent la valeur de E à 907,91 GPa (écart type = 21,56) pour la plaquette $w1$ et 915,2 GPa (écart type = 33,48) pour la plaquette $w2$. Pour la deuxième méthode, le module d'élasticité est estimé à 1080 GPa (écart type = 24 GPa) qui est une valeur plus réaliste vis-à-vis des conditions de synthèse. La deuxième méthode se fonde sur une mesure mécanique de la déflexion des poutres et l'incertitude dépend d'un nombre plus réduit de variables.

Dans le contexte de la réalisation d'un système multi-capteur pour la détection multi-gaz, nous avons également traité de la réalisation d'un capteur à partir de la fonctionnalisation de micro-poutres fabriquées. Deux types de couches sensibles ont été présentées et, pour chacune

les différentes méthodes employées pour parvenir à fonctionnaliser localement les structures. Pour ce qui est de la fonctionnalisation de poutres en diamant avec des bio-récepteurs OBPs, nous avons démontré que la méthode de greffage par hydrogénation de poutres ne convient pas pour le greffage de nos capteurs due à l'incompatibilité avec les jauges en polysilicium. Une méthode alternative "à froid" consistant à utiliser des sels de diazonium a été proposée et mise en place. Nous avons pu démontrer sa faisabilité et la compatibilité de cette méthode avec nos structures.

La caractérisation du greffage des OBPs par mesure de la variation de la fréquence de résonance en air menées dans cette étude n'a pas abouti à une conclusion sur la densité des OBPs ajoutés. En effet, le greffage d'OBPs sur des transducteurs SAW recouverts d'une surface diamantée a révélé une densité de greffage moyenne de l'ordre de 1×10^5 molécules/ μm^2 . On a pu alors conclure que la faible densité de greffage, 100 fois inférieure à la valeur pour laquelle les poutres ont été dimensionnées, est la raison pour laquelle aucune variation de fréquence de résonance significative n'a été observée. Malgré ce fait, des résultats de détection avec OBPs ont été obtenus et demeurent non-expliqués. Pour la fonctionnalisation de poutres avec des polymères, nous avons mis en place et caractérisé deux méthodes de dépôt. Les essais ont permis de valider un protocole pour la méthode de pulvérisation permettant un contrôle sur l'épaisseur déposée. Les deux méthodes ont été utilisées en fonction du type de polymère pour la préparation de capteurs pour la détection de vapeurs.

En parallèle, nous avons conçu un système portable et autonome composé d'une cellule gaz, d'une électronique et d'une interface homme-machine permettant d'actionner et de faire la lecture, l'étalonnage et traitement de signaux des capteurs en réseau. La méthode d'actionnement des poutres par cellule piézoélectrique externe a été caractérisée et s'est avérée efficace pour notre cas d'études. Finalement, la chaîne complète de mesure a été validée par les essais menés. En ajoutant à ce système la gestion du flux et de la température permettant de piloter les essais, nous avons développé un instrument complet et autonome de détection de gaz.

Concernant les essais de détection, nous avons, tout d'abord, répertorié les types de gaz à détecter vis-à-vis de l'application souhaitée, le matériel et les méthodes employés dans les essais. Nous avons également présenté l'influence des paramètres environnementaux dans la réponse de nos capteurs. Des résultats de détection sans couche sensible ont été observés dans les essais de "référence", ce qui nous suggère d'autres types d'utilisation des micro-poutres, éventuellement en exploitant les caractéristiques de surface du diamant. En n'utilisant que des polymères non-spécifiques, les micro-poutres testées ont permis la détection de substances explosives telles que le TNT, le DNT et le PETN. Dans le meilleur des cas, une détection de 200 ng a été observée pour le TNT, et 1 ng pour le 2,6-DNT et le PETN.

Pour ce qui est des poutres greffées avec des OBPs, les réponses indiquent l'éventualité d'une détection vis-à-vis de l'affinité des OBPs par rapport à l'IBMP. Nous avons également pu observer une réponse à l'humidité plus importante par rapport à la poutre de référence, ce qui confirme l'hypothèse d'une détection *via* OBPs. La détection de plusieurs composés

organiques a permis d'évaluer la performance des micro-poutres et du système en général en termes de sensibilité et de limite de détection. Nous avons présenté également, les premiers éléments contribuant à la discrimination des composés, étape élémentaire dans la conception d'un véritable nez électronique. Les résultats de ces détections forment une base de données à partir de laquelle nous avons, par l'application de méthodes statistiques multivariées, abouti à la discrimination de quelques uns des composés testés. Nous avons pu observer également la contribution de chaque variable (capteur) dans la discrimination de composés et conclure qu'une augmentation du nombre de variables, en rendant quatre des 8 capteurs de la matrice plus sensibles aux composés permettrait d'améliorer la discrimination.

Perspectives

Sur la base des résultats présentés, les perspectives sont multiples :

- La sensibilité des poutres peut être encore améliorée en augmentant la fréquence de résonance par n'importe quel moyen jusqu'à une limite de 300 kHz (fréquence maximale de l'excitation actuelle) et par une réduction de dimensions, qui est désormais possible grâce au développement d'un procédé de fabrication optimisé pour éviter les effets de sous-gravure.
- Les jauges peuvent désormais être raccourcies et optimisées vis-à-vis de leur placement et taille pour augmenter les rapports signal-sur-bruit.
- Le système électronique peut être également amélioré vis-à-vis des connaissances actuelles sur l'ordre de grandeur du déséquilibre du demi-pont et des informations sur le coefficient de qualité des poutres.
- Les résultats de détection avec OBPs non expliqués laissent suggérer des nouveaux essais et des expérimentations afin de caractériser le densité de greffage des OBPs sur la surface des poutres et les phénomènes autres que l'ajout de masse pouvant induire des changements de fréquence vis-à-vis de ce type de greffage.
- Il est fortement recommandable d'utiliser d'autres couches sensibles ou autres polymères pour améliorer la sensibilité des poutres à la détection d'explosifs.
- Il est également envisageable d'utiliser les mécanismes d'interaction polymère-molécules cibles afin d'optimiser les aspects de la détection et possiblement augmenter le nombre de variables du système (en exploitant le temps de réponse, par exemple)
- Un travail d'optimisation de la fonctionnalisation pour mieux distribuer la contribution des variables dans la classification des composés doit être mis en place. Les modèles de classification doivent également servir à construire des modèles de prévision dans une perspective future.
- Finalement, en termes de méthodologie de détection, nous pouvons conclure que, pour une utilisation performante de capteurs type micro-poutres en réseau, la méthode d'excitation doit être améliorée de façon à permettre un suivi plus rapide et moins susceptible au bruit. Ainsi, il est inévitable de passer à l'actuation intégrée pour réduire les limites de détection et diminuer le temps de détection.

Algorithmes Matlab d'estimation des propriétés de résonance des poutres dans l'air

```
%Calcul Sader_Maali – chapitre 3

%Pour le diamant:

clc
clear all
%Constantes:
lambda= 1.875;
%Parametres de la poutre :
%Les dimensions:
L=260*1e-6
l=140*1e-6
e=2.86*1e-6
%Les propriétés du matériau
p=3507 %Kg/m3
E=1000*1e9 %Pa
%Parametres du fluide à 25°C:
viscosite=1.85*1e-5; %viscosité dynamique [Pa.s]
p_air=1.177; %Masse volumique [Kg/m3]
T=300; %Température
%Frequence dans le vide
fo= ((lambda^2)*e*(sqrt((E)/(12*p))))/(2*pi*(L^2));
fr(1)=fo

for i=1:5

Re(i)=(p_air*(fr(i)*2*pi*(l^2)))/(4*viscosite);
arg(i)=((-1)*j*sqrt(j*Re(i)));

K0(i)=besselk(0,arg(i));
K1(i)=besselk(1,arg(i));

gama_cilindre(i)= 1+((4*j*K1(i))/(sqrt(j*Re(i))*K0(i)));
```

```

tau(i)=log10(Re(i));

%coefficients de correction pour une poutre rectangulaire (Sader):
corr_real=(0.91324-0.48274*tau(i)+0.46842*(tau(i)^2)-0.12886*(tau(i)^3)
+0.044055*(tau(i)^4)-0.0035117*(tau(i)^5)+0.00069085*(tau(i)^6))/
(1-0.56964*tau(i)+0.48690*(tau(i)^2)-0.13444*(tau(i)^3)+0.045155*
(tau(i)^4)-0.0035862*(tau(i)^5)+0.00069085*(tau(i)^6));

corr_imag=(-0.024134-0.029256*tau(i)+0.016294*(tau(i)^2)-0.00010961*
(tau(i)^3)+0.000064577*(tau(i)^4)-0.000044510*(tau(i)^5))/(1-0.59702*
tau(i)+0.55182*(tau(i)^2)-0.18357*(tau(i)^3)+0.079156*(tau(i)^4)-0.014369*
(tau(i)^5)+0.0028361*(tau(i)^6));

gama_rect(i)=(corr_real+(j*corr_imag))*gama_cilindre(i);

Gr(i)=real(gama_rect(i));

Gi(i)=imag(gama_rect(i));

g1(i)=pi*viscosite*Re(i)*Gi(i);
g2(i)=viscosite*Re(i)*Gr(i)/(2*fr(i))

%Facteur de Qualite:
M=p*l*L*e; %Masse de la poutre

Q(i)=2*pi*fr(i)*sqrt((L*g2(i)/(M))+1)/(L*g1(i)/M)

%frequence de resonance dans le fluide:

fr(i+1)=(fr(1)/sqrt(1+(L*g2(i)/M)))*sqrt(1-(1/(2*(Q(i)^2))));

end

q_SM=Q(end)
f_SM=fr(end)

```

Dessin de masques

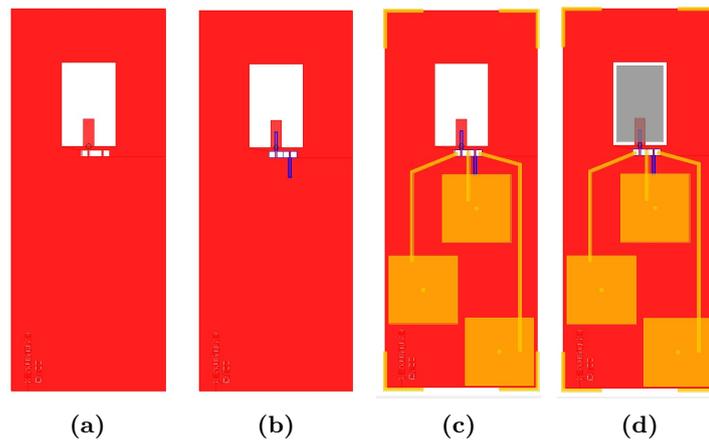


FIGURE 5.36 – (a) Niveau poutre (b) Niveau jauge

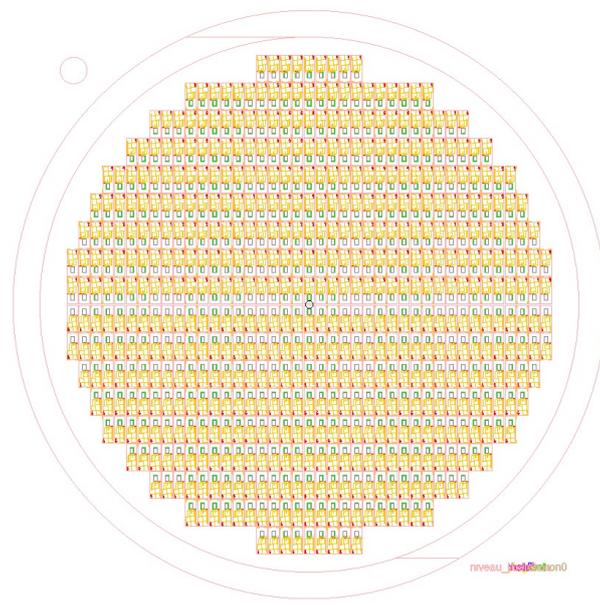


FIGURE 5.37 – Vue de l'ensemble de masques des structures

Protocoles de greffage d'OBDs sur les poutres en diamant

5.5 Méthode 1

Confidentiel -CEA

5.6 Méthode 2

Étape 1 : Préparation $\text{NH}_2 - \varphi - \text{COOH}$ 1 : Solution 1 : xx(mg) de $\text{NH}_2 - \varphi - \text{COOH}$ dissous dans xx(mg) d'HCl à 0,5 mol/l conservé à 4°C. 2 : Solution 2 :- xx (mg) de NaNO_2 dissous dans xx(ml) d'eau conservé à 4°C. 3 : Peser xx(mg) de Fer. Temps de greffage : 90min. Tout au long du temps de greffage, la conservation de l'échantillon se fait en milieu froid et sombre.

Étape 2 : Greffage du diazonium 4 : Ajouter solution 1 aux poutres. 5 : Ajouter Solution 2 et les limailles de fers

Étape 3 : Préparation de la solution d'EDC/NHS : 1 : Solution 1 : Peser xx(mg) d'EDC et ajouter xx(μL) de PBS. 2 : Solution 2 : Peser xx(mg) de NHS et ajouter xx(μL) de PBS. 3 : Mélanger les 2 solutions.

Étape 4 : Ajouter solution NHS-EDC aux poutres, laisser reposer pendant 120 min. **Étape 5 : Préparation de la solution de NTA :** Solution NTA : Peser xx (mg) de NTA (Nitriloacetic acid) et le dissoudre dans xx (ml) de PBS.

Étape 6 : Ajouter 20 μL de la solution de NTA aux poutres, laisser reposer pendant 5 min. **Étape 7 : Préparation de la solution Ni :** 1 : Solution 1 : Peser xx (mg) de Nickel et ajouter xx (ml) d'eau distillée. Rincer avec 2-3 gouttes d'eau les poutres, sécher puis sur chaque poutre mettre 20 μL de la solution Ni pendant 120 min.

Étape 8 : Préparation des OBD : 1 : Rincer avec 2-3 gouttes d'eau la poutre, sécher puis mettre 20 μL de la solution OBDs pendant 2 heures.

Électronique de traitement des signaux - Carte B2 détaillée

La figure 5.38 présente le schéma bloc de la carte B2 :

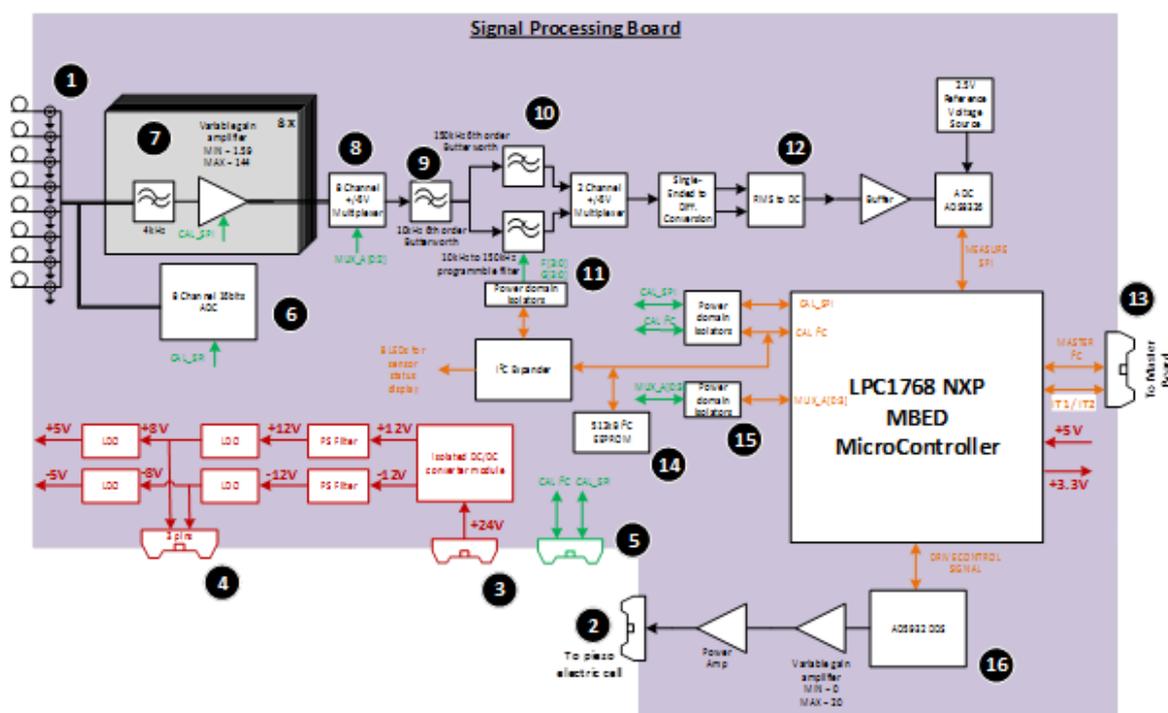


FIGURE 5.38 – Schéma de la carte B1

1. Huit connecteurs SMB pour la connexion des signaux analogiques de la carte B1.
2. Connecteur pour la cellule piézoélectrique.
3. Alimentation principale du système : 24 V.
4. Alimentation pour la carte B1 : 8V.
5. Connecteur pour la communication avec la carte B1.
6. Convertisseur A/N 8 canaux 16 bits bipolaire. Cet élément est utilisé pour accéder à la valeur DC à la sortie de chaque amplificateur d'instrumentation de B1 et détecter l'équilibrage des ponts de Wheatstone. La configuration nécessaire pour équilibrer chaque pont est une donnée à être enregistré dans la mémoire externe.
7. 2ème stage d'amplification : chaque signal des capteurs sont amplifiés avec un gain commandé numériquement entre 1 et 140.

8. Multiplexeur analogique utilisé pour choisir le signal de capteur et l'introduire dans le reste de la chaîne de traitement analogique du signal.
9. Filtre passe-haut 6ème ordre (Butterworth) avec une fréquence de coupure à 10kHz.
10. Filtre passe-bas 6ème ordre (Butterworth) avec une fréquence de coupure à 150 kHz.
11. Filtre numérique programmable passe-bas avec une fréquence de coupure configurable entre 10 kHz et 150 kHz avec un pas de 10 kHz. Un gain configurable (1 à 16 V/V) est également disponible. Ce circuit permet la sélection dynamique de la seule bande de fréquence d'intérêt pour chaque capteur de la matrice.
12. Convertisseur RMS-DC suivi d'un convertisseur A/N 16 bits.
13. Connecteur *via* le système maître.
14. Mémoire EEPROM I²C 512kb : la mémoire tient toute la configuration et le calibrage des informations directement liées à la chaîne de traitement analogique.
15. Isolateurs d'alimentation : Pour éviter le bruit numérique d'alimentation dans le domaine analogique, tous les signaux qui traversent la frontière analogique/numérique sont adaptés en utilisant des isolateurs d'alimentation.
16. DDS (*Direct Digital Synthesizer*) : Génère le balayage de fréquences pour exciter chaque cantilever à sa fréquence de résonance.

Analyse des COVs dans l'haleine : un effort vers le diagnostic médical

L'utilisation de l'haleine comme élément du diagnostic médical était une technique courante dans la médecine ancienne. Les anciens praticiens grecs étaient capables de déterminer, par exemple, un dysfonctionnement du foie en qualifiant l'odeur de l'haleine d'un patient. En raison de l'introduction de nouvelles technologies de diagnostic cette pratique fut abandonnée et reste oubliée jusqu'au début des années 70 quand Dr. Linus Pauling (prix Nobel) et son équipe utilisent pour la première fois, un spectromètre de masse pour analyser le contenu des échantillons d'haleine [Pauling et al., 1971]. Dans ce travail, Pauling et al. [1971] rapportent la détection de 250 substances dans l'haleine et affirment qu'une corrélation existe entre la quantité de ces substances et l'état de santé de l'individu.

Aujourd'hui, il est connu que l'haleine humaine contient plus de 3000 composés organiques volatils (COV) en phase gazeuse [Phillips et al., 1999, Moser et al., 2005]. Les COVs sont produits au cours des processus métaboliques dans le corps, voyagent via le sang et peuvent traverser l'interface alvéolaire et apparaître dans l'haleine. Les analyses de la composition et de la concentration de COV dans l'haleine peuvent fournir un indicateur de l'état métabolique, permettant une distinction entre les états sains et malades. Ainsi, ces techniques ont le potentiel pour détecter les maladies dans leurs premiers stades, de façon non invasive et indolore.

L'ambition de notre approche est de proposer un premier pas dans la thématique afin de contribuer à l'avancement de cette recherche en France, compte tenu de l'évolution à l'international du diagnostic précoce de maladies *via* analyse de l'haleine. Pour attendre ce but, le développement d'équipements capables de détecter les composés organiques volatils est devenu essentiel.

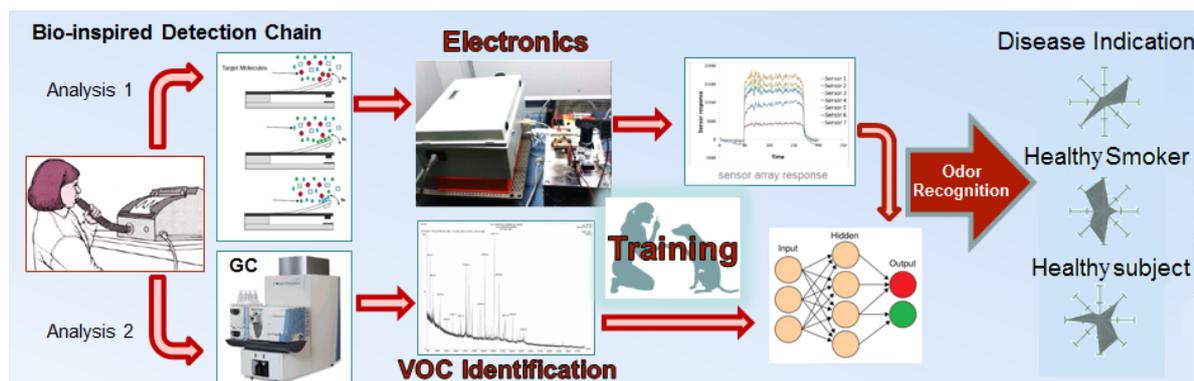


FIGURE 5.39 – Chaîne d'identification d'odeurs bio-inspirée basée sur deux méthodes de détection : analyse GC/MS et nez électronique.

Bibliographie

- Moser, B., Bodrogi, F., Eibl, G., Lechner, M., Rieder, J., and Lirk, P. (2005). Mass spectrometric profile of exhaled breath—field study by PTR-MS. *Respir Physiol Neurobiol*, 145(2-3) :295–300.
- Pauling, L., Robinson, A. B., Teranishi, R., and Cary, P. (1971). Quantitative analysis of urine vapor and breath by gas-liquid partition chromatography. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 68(10) :2374–2376.
- Phillips, M., Herrera, J., Krishnan, S., Zain, M., Greenberg, J., and Cataneo, R. N. (1999). Variation in volatile organic compounds in the breath of normal humans. *J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl.*, 729(1-2) :75–88.

MULTIVARIATE ANALYSIS BASED ON HS-SPME/GC-MS FINGERPRINT AND VOLATILE COMPOSITION FOR THE CHARACTERIZATION OF EXHALED HUMAN BREATH

M. Pôssas Abreu¹, E. Descours², L. Rousseau¹, F. Ghassemi¹, N. Vallet², G. Lissorgues¹

¹ESYCOM ESIEE Paris, Noisy le Grand, France.

²ISIPCA, 34-36 Rue du Parc de Clagny, Versailles, France.
maira.possasabreu@esiee.fr

This work aims to exhaustively identify the volatile organic compounds (VOCs) that can appear in exhaled human breath and determine their relative composition using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC-MS) in combination with Solid-Phase Microextraction (SPME)[1]. Later, this study will contribute to choose the appropriate coating to fonctionnalise an array of sensors for electronic nose[2].

Tedlar gas bags were chosen to collection of human breath. A dozen of healthy subjects (smoker and non-smokers of all ages and gender) who had not ingested coffee or alcohol for at least 24h have been asked to inhale moderately and then to exhale as much as possible. After collection, SPME fiber have been exposed for one hour in the collected breath and ambient air was collected at same time[3].

A number of 2000 volatile organic compounds was detected on breath samples like hydrocarbons alcohols, aldehydes, ketones, amides, furanes, aromatic compounds, ester, thiols, etc (Figure 1). Multivariable PCA over total ion chromatogram (TIC) and over mass ion spectrum have been done. The statistical method using mass spectrum seems to be the most discriminant and allowed to distinguish two groups : smoker and non smoker subjects (Figure 2).

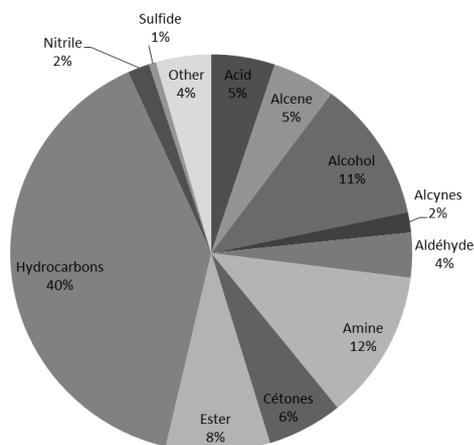


Figure 1 : Volatile compounds family repartition

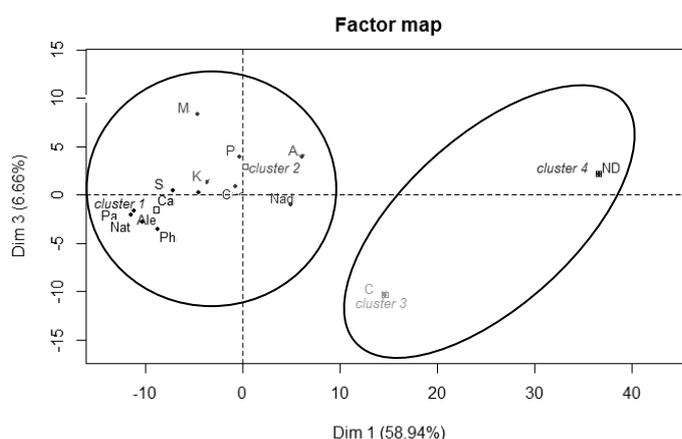


Figure 2 : Principal component analysis (PCA) results using mass ion spectrum dataset

References:

- [1] Ouyang, G., & Pawliszyn, J. (2006). SPME in environmental analysis. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 386(4), 1059-1073.
- [2] Possas, M., Rousseau, L., Ghassemi, F., Lissorgues, G., Scorsone, E., Manai, R., & Bergonzo, P. (2015, April). Frequency profile measurement system for microcantilever-array based gas sensor. In *Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP), 2015 Symposium on* (pp. 1-5). IEEE.
- [3] Deng, C., et al. (2004). Determination of acetone in human breath by gas chromatography–mass spectrometry and solid-phase microextraction with on-fiber derivatization. *Journal of Chromatography B*, 810(2), 269-275.

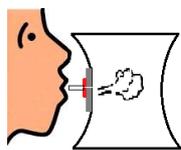
MULTIVARIATE ANALYSIS BASED ON HS-SPME/GC-MS FINGERPRINT AND VOLATILE COMPOSITION FOR THE CHARACTERIZATION OF EXHALED HUMAN BREATH

INTRODUCTION

This study aims to exhaustively identify the volatile organic compounds (VOCs) that can appear in exhaled human breath and determine their relative composition using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC-MS) with Solid-Phase Microextraction (SPME)[1], in order to choose the appropriate coating to functionalize an array of sensors for electronic nose[2]. The first step was to compare human breaths in order to detect target VOCs that can differentiate human breaths.

Breath capture and analysis method

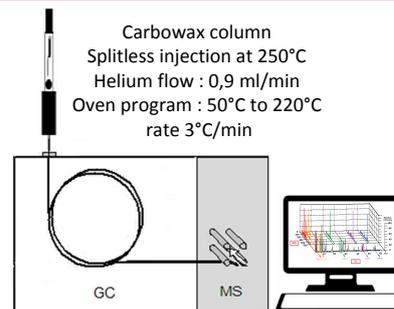
16 healthy subjects (smoker and non-smokers of all ages and gender) who had not ingested coffee or alcohol for at least 24h inhale moderately and then to exhale as much as possible.



Tedlar bags (5L Tedlar® PLV Gas Sampling Bag w/Thermogreen® LB-2 Septa) were used to collect breaths



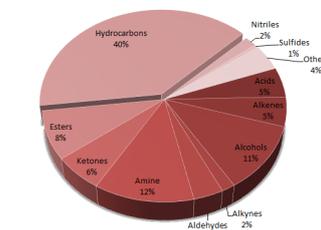
SPME fibers (Carboxen/Polydimethylsiloxane) were used to extract and concentrate human breath VOCs. In the same time, a second fiber was used to analyze ambient air (as blank)



GC-MS (Agilent with quadrupole mass analyzer) was used to identify breath VOCs

Results - VOCs identification

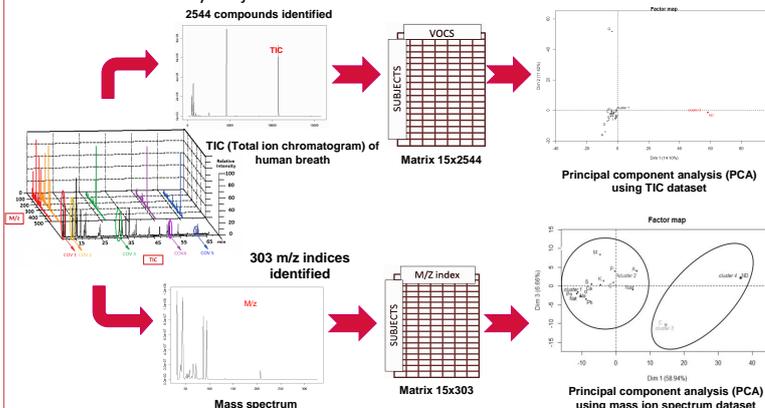
2500 VOCs were detected on breath samples like hydrocarbons alcohols, aldehydes, ketones, amines, esters...



Volatiles compounds family repartition

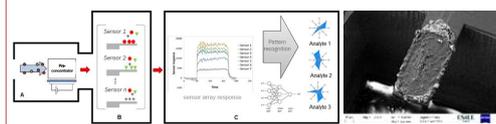
Results - Multivariate statistical treatment

Multivariable PCA over total ion chromatogram (TIC) and over mass ion spectrum have been done in order to classify subjects. Both methods are illustrated below:



Results - Perspectives for e-Nose applications

An electronic nose is a device that attempts to mimic the mammalian senses using sensor arrays and pattern recognition systems. The HS-SPME/GC-MS fingerprint analysis made possible the identification of VOCs on human breath. Results of this analysis are crucial on the choice of best sensitive layer for sensors functionalization.



In the first method, each sample is characterized for the number and type of volatile organic compounds found by the GC-MS analysis. The Total Ion chromatogram (TIC) is used to compose the matrix subjects x VOCs which is used to proceed to the principal component analysis (PCA). Results of this analysis have not been of help in the discrimination of relevant groups. In the second method, each sample is characterized regarding the number of scores m/z found by the GC-MS analysis. To extract this information, we used the package "XCMS" of R®. The package implements first, a data filtering, detection of pics, then a deconvolution and finally, the alignment of detected pics. Each m/z value can be associated, for example, to a carbon length. The resultant matrix, smaller and pre-treated, is analysed using a PCA. Results of this analysis leads to a separation of subjects into two groups : smokers and non-smokers.

CONCLUSIONS

The capture and analysis method (HS-SPME/GC-MS) is robust and allows to detect more than 2500 VOCs in human breaths. The XCMS treatment prior to the application of a statistical method like PCA seems to improve the quality of the discrimination of subjects and allows to distinguish two groups : smoker and non-smoker subjects. Results of human breath characterization will be considered in the choice of sensitive layers for e-nose sensors and XCMS+PCA method will be integrated as part of pattern recognition algorithm of the e-nose system.

Liste des tableaux

1.1	Comparaison entre les différents capteurs employés dans les applications de nez électroniques	25
1.2	Avantages et limites des différents capteurs employés dans les applications de nez électroniques	25
1.3	Les cinq premières valeurs pour λ_n	34
1.4	Comparaison des propriétés mécaniques du diamant et d'autres matériaux [Sahli, 1997]	40
2.1	Valeurs de K_d , masse molaire pour différents composés (explosifs) pour l'OBP et masses ajoutées calculés à $10\mu M$ et $100\mu M$	68
2.2	Fréquences de résonance estimées à partir des simulations FEM pour des poutres en Silicium et en Diamant avec $l_p = l_c = 140\mu m$ et $e_p = 3\mu m$ et $e_c = 1\mu m$	74
2.3	Conditions de gravure des nano-particules de diamant sous plasma RIE O ₂ /Ar	89
2.4	Conditions de reprise de croissance dans le réacteur THOR	90
2.5	Conditions de gravure DRIE des substrats en silicium pour la libération des poutres en diamant	91
3.1	Altérations attendues dues aux dispersions intrinsèques du procédé pour chaque dimension de la poutre	110
3.2	Paramètres A, B et C de l'équation 3.1 pour les cinq longueurs de poutres en silicium	114
3.3	Les coefficients approchant l'équation 3.2	115
3.4	Paramètres utilisées pour l'estimation des fréquences de résonance présentées en tableau 3.6	122
3.5	Mesures des dimensions de cinq poutres en diamant et en silicium	123
3.6	Mesures et estimation théoriques (Sader-Maali) avec et sans corrections géométriques des propriétés de résonance des poutres en diamant et en silicium du tableau 3.5	124
3.7	Valeurs des paramètres mesurés et estimés pour deux films de diamant et le module de Young extrait à partir des mesures et des corrections	129

3.8	Valeurs des résistances des jauges et de référence ($k\Omega$) pour chaque géométrie (poutres après libération) et les respectifs écarts types (100 poutres)	136
3.9	Fréquences de résonance et sensibilités pour les micro-poutres caractérisées	140
4.1	Conditions de reprise de croissance dans le réacteur THOR	149
4.2	Valeurs de la résistance de référence et des jauges mesurées avant et après hydrogénation	150
4.3	Résumé des variations de fréquence de résonance avant et après greffage pour des poutres exposées aux OBPs et pour des poutres ayant été exposées seulement aux solutions tampon	152
4.4	Résumé des variations de fréquence de résonance et de résistance avant et après greffage d'OBPs "à froid"	153
4.5	Liste de polymères et solvants utilisés et la méthode respective de dépôt	154
4.6	Conditions de fonctionnalisation par vaporisation	156
4.7	Liste de polymères caractérisés et les concentrations et taux de dépôt obtenus par la méthode décrite en 4.2.2.1	161
4.8	Comparaison des rapports S/B estimés à partir des mesures du pic de résonance et du bruit avec le système électronique pour 8 poutres différentes	181
5.1	Liste de substances choisies à détecter	188
5.2	Conditions expérimentales de l'évaluation de la stabilité des micro-poutres en silicium et en diamant sans couche sensible	192
5.3	Conditions expérimentales de l'évaluation de la stabilité des micro-poutres avec couche sensible	194
5.4	Principales caractéristiques des poutres utilisées pour la détection d'explosif	205
5.5	Principales caractéristiques des poutres utilisées. Pour toutes les poutres : Largeur = 140 μm , Polymère : PECH	209
5.6	Principales caractéristiques des poutres utilisées. Pour toutes les poutres : Largeur = 140 μm ; Longueur = 260 μm ; Polymère : PECH ; pas : 5Hz ; BFM : 800 Hz	212
5.7	Principales caractéristiques des poutres utilisées. Pour toutes les mesures : pas (step) : 5 Hz ; BFM (span) : 800 Hz	214
5.8	Principales caractéristiques des poutres utilisées. Pour toutes les mesures : pas (step) : 5 Hz ; BFM (span) : 800 Hz	218

Table des figures

1.1	Comparaison entre le système olfactif humain et le système multi-capteurs multi-gaz	18
1.2	Réponse d'un système multi-capteurs multi-gaz [adapté de Arshak et al. [2004]] - A : Gaz de référence ; B :Présence du gaz ou mélanges gazeux à être détecté ; C : Absence de l'analyte, temps de récupération	19
1.3	Schéma typique d'un capteur à variation de conductivité (adapté de [Arshak et al., 2004])	20
1.4	Capteurs à oxyde métallique. (a) MSGS gas sensor, Microsens SA (b)CITY oxygen sensor, City Technology Ltd	21
1.5	Microbalances à quartz. (a) Schéma d'une microbalance à quartz [Lu and Lewis, 1972] (b)Une microbalance à quartz (OpenQCM, Novaetech Srl)	22
1.6	(a) Schéma d'un capteur à ondes acoustiques de surface (b)Photographie de transducteurs SAW	23
1.7	Schéma du fonctionnement d'un capteur de gaz à fibre optique, mode 1 (adapté de [Arshak et al., 2004])	23
1.8	Schéma d'un capteur à effet de champs (adapté de [Arshak et al., 2004])	24
1.9	Différents exemples de nez commerciaux. (a) Odour Mapper developée par UMIST Ventures, UK (b) FOX-GEMINI, commercialisé par Alpha-MOS (c) Odowatch pour la surveillance de contaminant atmosphérique, commercialisé par Odotech (d) Cyranose 320 développé par Cyrano Sciences	26
1.10	Principe de fonctionnement en mode statique	30
1.11	Principe de fonctionnement en mode dynamique	31
1.12	Micropoutre et le système de coordonnées	33
1.13	Carte Module de Young-densité des polymères [Cambridge, 2014]	36
1.14	Images MEB de films polycristallins et nano-cristallins (a) Vue en coupe transversale d'un film polycristallin (gauche) et nanocristallin (droite) [Zhang et al., 2008](b) Vue de dessus d'un film polycristallin (gauche) [Zhang et al., 2008] et nanocristallin (droite) [Williams, 2011]	42
1.15	Différentes stratégies de fonctionnalisation de surfaces en diamant [Bongrain, 2011]	43

1.16	(a) Molécule d'acide aminocaproïque (b)Greffage d'acides aminocaproïques sur diamant hydrogéné [Bongrain, 2011]	44
1.17	(a) Fréquence de résonance d'une poutre mesurée dans une solution de PBS entre chaque étape, (b) Comparaison de l'évolution de la réponse d'une poutre à la séquence d'ADN non complémentaire (rouge) et à la séquence d'ADN complémentaire (vert) [Bongrain, 2011]	46
1.18	Schéma d'un réacteur de croissance de films de diamant MPCVD (adapté de Tard [2013])	47
2.1	(a)Fréquence de résonance de poutres en diamant avec et sans pistes d'actionnement.Comparaison des mesures avec des simulations par éléments finis effectuées sur des structures identiques [Bongrain, 2011](b) Influence de la puissance électrique fournie dans la piste d'actionnement d'une poutre de longueur $700 \mu m$ sur sa fréquence de résonance[Bongrain, 2011]	62
2.2	Schéma du placement des jauges piézorésistives à l'encastrement d'une micro-poutre et son circuit équivalent (demi-pont résistif)	63
2.3	(a)Évolution de la fréquence de résonance d'un capteur à ondes acoustiques de surface après chaque étape de fonctionnalisation : après greffage NTA(orange), du Ni (rouge) et après immobilisation du m6hisOBPpig(bleu) (b)Comparaison des sensibilités obtenues avec les capteurs SAW fonctionnalisés avec différents récepteurs et les constantes d'affinités respectives pour le 2,4-DNT [Manai, 2014]	67
2.4	Estimation de la masse ajoutée par μm^2 pour la détection de divers composés avec capteur OBP à densité de greffage de l'ordre de 10^7 en fonction de la concentration.	69
2.5	Estimation de l'évolution de la fréquence de résonance en fonction de la longueur pour une micro-poutre avec $e = 3 \mu m$ et $l = 140 \mu m$ en diamant et en silicium pour le détection d'une concentration à $10 \mu M$ de 2,4-DNT (dans le vide)	70
2.6	(a) Déplacement d'une micro-poutre en silicium $L_p = 260 \mu m$, $e_p = 3 \mu m$ à sa fréquence de résonance (premier mode de flexion). La poutre est actionnée par une force appliqué à la base de la puce. La lecture du déplacement est relative (déplacement par rapport à l'encastrement) (b) Réponse fréquentielle de la poutre en (a) sans et avec couche sensible (PIB, $e_c = 1 \mu m$) et pour les deux premiers modes.	73
2.7	Variation de la fréquence de résonance en fonction de l'épaisseur du polymère pour une micro-poutre en silicium (gauche) et en diamant (droite) pour différentes concentrations de Toluène	75
2.8	(a) Vue du dessin de masque d'une poutre de géométrie 4 (b) Vue d'ensemble des masques pour la fabrication de poutres de cinq différentes géométries	76

2.9	Photographie d'une puce avec son code unique et sa méthode respective de localisation sur la plaquette	77
2.10	Sept premières étapes du procédé de fabrication de micro-poutres en silicium	78
2.11	(a) Photographie vue de dessus d'une puce à l'étape 7 du schéma 2.10 où l'on peut voir les jauges (b) Photographie vue de dessus d'une puce après métallisation en or	79
2.12	Procédés de fabrication de micro-poutres avec contacts en or (gauche) ou en titane-platine (droite)	80
2.13	(a) Image de la mesure sous pointe des résistances (b) Cartographie des valeurs correspondant à la résistance d'une des branches du pont résistif	81
2.14	Sept dernières étapes du procédé de fabrication de micro-poutres en silicium .	82
2.15	Photographie du réacteur THOR de type AX6050X et de son enceinte.	84
2.16	Images MEB prises a) au fond des moules sur silicium et b) sur une zone de SiO ₂ en dehors des moules [Bongrain, 2011]	85
2.17	Schéma de vue en coupe d'une micro-poutre en silicium (à gauche) avec la jauges placée sur la poutre et d'une micro-poutre en diamant (à droite) avec la jauge placée en dessous de la couche de diamant, représentée par la couleur bleu	87
2.18	Quatre premières étapes du procédé de fabrication de poutres en diamant - Représentation des couches en face avant	88
2.19	Les étapes du procédé de fabrication de poutres en diamant - A la première étape, "toutes couches" résume les couches d'isolation et jauges déjà décrites dans les sections antérieures	88
2.20	Évolution de la densité de nano-particules de diamant à la surface de substrats en silicium en fonction de la durée d'exposition à un plasma RIE O ₂ /Ar (1 :1) Bongrain [2011]	90
2.21	Les étapes finales du procédé de fabrication de poutres en diamant	91
2.22	(a) Photographie d'une micro-poutre en diamant L=260 μm à la fin de la fabrication (b) Image MEB de la surface d'une poutre en diamant	92
2.23	(a) Image MEB d'une poutre avec croissance résiduelle de cristaux de diamant - gravure RIE 20 minutes (b) Croissance résiduelle de cristaux de diamant pour une plaquette ayant subi une gravure RIE 30 minutes	93
2.24	Image optique de la croissance latérale résiduelle de cristaux de diamant sur les poutres - Dans le pire des cas, la croissance résiduelle se passe dans le voisinage de la poutre et change sa forme.	94

2.25	(a) Poutre après libération (b) Gravure RIE "face avant" (1min) (c) Gravure "face avant" (5min)	94
2.26	(a) Schéma de la croissance latérale de diamant à l'intérieur des zones d'ouverture de contact jauge-métal (b) Image optique de la croissance résiduelle de cristaux de diamant sur les poutres et à l'intérieur des ouvertures de contact	95
2.27	Les étapes du procédé de fabrication de poutres en diamant de la méthode 2 - Formation de la couche de diamant polycristallin	96
2.28	Les étapes du procédé de fabrication de poutres en diamant de la méthode 2 - Formation de motifs en diamant polycristallin	97
2.29	(a) Photographie d'une plaquette après la gravure du diamant en ICP (b) Photographie d'une plaquette après l'étape de gravure du tungstène	97
2.30	Les étapes du procédé de fabrication de poutres en diamant de la méthode 2 - Métallisation	98
2.31	Image optique de la surface d'une puce après gravure du tungstène - 1 : Diamant, 2 : Silicium, 3 : Polysilicium	98
2.32	(a) Image optique d'une zone de la plaquette après l'étape de métallisation (b) Image MEB de l'encastrement d'une poutre. Structures en diamant en haute définition et absence de cristaux sur les zones à graver	99
2.33	Les étapes du procédé de fabrication de poutres en diamant de la méthode 2 - libération de la structure	100
2.34	Procédé de découpe - (A) Structures avant DRIE (B) Étalement/recuit d'une résine d'épaisseur $10\mu m$ (C) Gravure DRIE (D) Mise en place d'un scotch UV face avant et un scotch de découpe face arrière (E) Découpe à la scie et insolation aux UVs (5 minutes) (F) Libération en bain d'éthanol (24h+24h)	100
2.35	(a) Puce avec micro-poutre en diamant comparée à une pointe de stylo (b) Résonateurs en silicium (6A430) et en diamant (6A825) à la fin de la fabrication	101
2.36	Quelques exemples des dispositifs fabriqués : (a) Image MEB d'une poutre en diamant $L = 360\mu m$, (b) Idem (a) vue de face (c) Image MEB d'une poutre en diamant $L = 660\mu m$ (d) Photographie d'une poutre en diamant pendant une des étapes de rinçage	102
3.1	Représentation du chemin de mesure sur profilomètre mécanique et la mesure de l'épaisseur d'une poutre (a) en diamant (b) en silicium	111
3.2	Images MEB de la surface des micro-poutres (a) plaquette w1, réalisée à partir de la méthode ensemencement sélectif 1, (b) plaquette w2, réalisée à partir de la méthode ensemencement sélectif 2, (c) plaquette w3, réalisée à partir de la méthode ensemencement sélectif 2	112

3.3	Images MEB de la surface des micro-poutres de la plaquette w3 et l'agrandissement sur une zone pour les mesures de la taille des cristaux	112
3.4	Illustration des modèles considérés pour les simulations numériques	113
3.5	Différence de fréquence de résonance d'une poutre en silicium avec jauges par rapport à une poutre sans jauges en fonction de l'épaisseur des poutres (courbes de même couleur), de la longueur et de l'épaisseur des jauges (Freq. avec jauge - Freq. sans jauge)	114
3.6	Écart relatif de fréquence de résonance d'une poutre en diamant avec couche d'isolation et des jauges par rapport à une poutre en diamant idéale en fonction de l'épaisseur des poutres et de l'épaisseur des jauges pour $L=260 \mu m$	115
3.7	Mesure par imagerie MEB des dimensions d'une micro-poutre (a) longueur pour une poutre en silicium libérée (b) mesure de longueur pour une poutre en diamant sous-gravée	117
3.8	Image MEB des zones de sous-gravure (a et b) et modèle d'une poutre sous-gravée (c)	118
3.9	(a) Modèle éléments finis d'une poutre en diamant avec $L=210 \mu m$ et encastrement $d_{anc} = 0$ (b) Modèle éléments finis d'une poutre en diamant avec $L=260 \mu m$ et encastrement $d_{anc} = 50 \mu m$ (c) Réponse fréquentielle des modèles a (en rouge) et b (en noir) - Les deux modèles ne sont pas équivalents	119
3.10	(a) Écart relatif de fréquence de résonance en fonction des distances de sous-gravure. (b) La pente de la courbe (a) en fonction de la longueur de la poutre	120
3.11	Principe de la vibrométrie laser - Polytec [2016]	120
3.12	Banc de caractérisation des propriétés de résonance des micro-poutres	121
3.13	Réponse fréquentielle d'une poutre obtenue par vibrométrie laser et <i>fitting</i> d'une courbe pour estimation de la fréquence et du coefficient de qualité	122
3.14	Le module de Young en fonction de la concentration de méthane dans procédé pour deux densités de puissance [Williams et al., 2010]	123
3.15	Illustration du principe de fonctionnement d'un microspectromètre Raman droit confocal	126
3.16	(a) Microspectromètre Raman LabRam (b) Zoom sur le microscope	126
3.17	Photographie illustrant la position des points de mesures réalisées	128
3.18	L'ensemble des spectres issus de la moyenne des données recueillies en chaque point de mesure	128
3.19	Déplacement d'une pointe sur une micro-poutre	130
3.20	Flexion d'une poutre encastree simple soumise à une force F à son extrémité et le système de coordonnées	131

3.21 Photographie illustrant (a) la table de déplacement x-y du profilomètre pendant une mesure (b) la mesure vue par la camera intégrée permettant de positionner l'échantillon	133
3.22 Profil initial (à $9.8 \mu N$) et profils sous chargement	134
3.23 (a) Fit d'un polynome du troisième degré aux données de mesure soustraites (b) Module de Young du diamant en fonction de la distance à l'encastrement	134
3.24 Déséquilibre du pont avant diamant pour chaque géométrie	137
3.25 Déséquilibre du pont après diamant pour chaque géométrie	137
3.26 (a) Une des plaquettes utilisées pour la mesure d'épaisseur de la couche de parylène déposée (b) Mesure d'épaisseur de la couche mince en utilisant un ellipsomètre	139
3.27 (a) Profils de réponse de fréquence obtenus à partir de mesures optiques (bleu) et leurs courbes d'ajustement (rouge) pour les dépôts répétés; (b) Variation relative de fréquence en fonction de la masse ajoutée pour le modèle de l'effet de changement de masse, l'effet de changement d'élasticité, et l'effet combiné et les données expérimentales pour une poutre en silicium de longueur de $310 \mu m$	140
3.28 Variations de fréquence de résonance pour le diamant (bleu) et le silicium (rouge) pour poutres de longueurs différentes - données expérimentales pour chaque cas	141
3.29 Sensibilités en fonction de la fréquence de résonance pour le diamant (bleu) et le silicium (rouge) pour poutres de longueurs différentes - calculé à partir des données expérimentales pour chaque cas	141
3.30 Variation relative du facteur de qualité pour le diamant (bleu) et de silicium (rouge) pour des poutres de différentes longueurs - Les données expérimentales sont reportées pour chaque cas.	142
4.1 Étapes d'immobilisation d'OBP sur une surface en diamant hydrogénée	149
4.2 (a) Puce avec métallisation en Cr/Au après l'étape d'hydrogénation - couche métallique s'effrite au contact (b) Puce avec métallisation en Ti/Pt après l'étape d'hydrogénation	150
4.3 (a) Evolution de la fréquence de résonance de trois microleviers en diamant, préalablement fonctionnalisés par l'acide aminocaproïque suivi du couplage EDC/NHS, lors de l'immobilisation d'OBPs [Manai, 2014] (b) Suivi de l'évolution de la fréquence de résonance d'un transducteur SAW après chaque étape de fonctionnalisation : après greffage du NTA (orange), du Ni (rouge) et après immobilisation d'OBPs (bleu)	151

4.4	Image prise par spectroscopie de fluorescence après fonctionnalisation par la méthode "à froid" d'immobilisation d'OBP et immersion dans la solution de fluorescéine	153
4.5	Photographies du dépôt de gouttes de la solution 2 sur une poutre en silicium. En 3 on voit une goutte déposée sur la poutre et de 4 à 6 les étapes de séchage	155
4.6	Photographie et schéma de l'équipement de pulvérisation	156
4.7	Photographies des masques utilisés pour le dépôt par pulvérisation - A : Support pour les poutres, B : Masque avec les ouvertures sur les poutres, C : Agrandissement sur une des ouvertures, D : Une des ouvertures après le premier cycle de vaporisation	157
4.8	(a) Profil d'une poutre en silicium nue et avec dépôt de polymère PMMA (b) Mesure d'épaisseur au centre et aux bords d'une poutre en silicium en fonction du nombre de dépôts	158
4.9	Variation de la réponse fréquentielle d'une poutre (2B726) après le dépôt de couches de polymère (PECH)	160
4.10	(a) Fréquence de résonance mesurée en fonction du nombre de dépôts pour 4 poutres ($L = 260\mu\text{m}$) (b) Estimation de l'épaisseur du polymère déposé pour 4 poutres en fonction du nombre de dépôts	160
4.11	Différents polymères déposés par la méthode de pulvérisation et par la méthode de dépôt à la goutte vus au MEB : (a) PECH déposé par pulvérisation (b) Une couche plus épaisse de PECH déposée par pulvérisation (c) PIB déposé par pulvérisation (d) P(EM)MA déposé par pulvérisation (e) PDMS déposé à la goutte à l'aide d'un fil de tungstène (f) PMMA déposé à la goutte (g) Polypyrrole déposé par la méthode décrite en 4.2.2.1 (h) Zoom de la figure (g)	161
4.12	Système complet pour la mesure en gaz : (1) Capteurs (2) Cellule gaz (3) Carte électronique de traitement (4) Micro-pompes et système de gestion de flux d'air (5) Connexion USB pour ordinateur	163
4.13	Photographie du banc de caractérisation avec des poutres placées sur une cellule piezo-électrique fixée sur une base isolante et l'analyseur de réseau affichant un profil en fréquence	163
4.14	(a) Variation de l'amplitude du déplacement à la résonance de six micro-poutres en fonction de l'amplitude du signal d'actionnement de la cellule piézo-électrique (b) Évolution de l'amplitude d'oscillation de trois poutres en silicium et en diamant en fonction de sa position sur la cellule piézoélectrique	164
4.15	Variation de l'amplitude du déplacement d'un point au centre de la pastille piézoélectrique en fonction de la fréquence pour douze valeurs de tension d'actionnement	165

4.16	Schéma détaillé des différentes pièces qui composent les deux versions de la cellule gaz : (1) Pointes rétractables (2) Entrée et sortie de gaz (3) Système de scellage hermétique (4) Actionneur piézoélectrique (5) Base en aluminium, bonne conductrice de chaleur	166
4.17	Images de différentes vues de la cellule gaz (version 2) avec huit capteurs en diamant placés à l'intérieur.	167
4.18	(a) Schéma de lecture des jauges piézo-résistives intégrées (demi-pont) (b) Schéma de lecture des jauges en configuration pont de Wheatstone complet avec deux résistances externes configurables numériquement	167
4.19	Schéma du circuit de détection (<i>front-end</i>) détaillé.	168
4.20	(a) Schéma de la carte B1 en 8 canaux avec : 1-Régulateur de tension 4V bas bruit, 2- Génération $-V_{cc}$, 3- Potentiomètre numérique contrôlé <i>via</i> SPI, 4-Micro-poutre, 5- Filtre CEM, 6-Amplificateur d'instrumentation bas bruit et gain à 2000, 7-Alimentation pour les circuits de la carte ± 5 et ± 8 V, 8-Connecteur pour les signaux de contrôle SPI et I ² C pour le calibrage, la mesure de la température et pour l'interface avec la mémoire, 9- Câbles coaxiaux avec connecteurs SMB relié à la carte B2.(b) Une photographie de la carte B1 montée sur la cellule gaz	170
4.21	Photographie de la carte B2	171
4.22	(a) Ajustement des données d'un profil réel par la courbe de Gauss et la courbe de Cauchy (b) Paramètres du modèle choisi (courbe de Cauchy-Lorentz) à déterminer à chaque itération	172
4.23	(a) Évolution de la fréquence de résonance détectée avec la méthode du valeur maximum (bleu) et le fit du modèle de Cauchy (violet) (b) Variation de fréquence de résonance détectée lors de l'injection de vapeur d'éthanol dans la cellule à gaz	173
4.24	(a) Fenêtre de configuration : A-Les 6 onglets correspondant à chacune des fonctionnalités, B-La configuration du filtre, C-Les paramètres de la mesure (bande, pas), D-Amplitude du signal d'excitation, E-Commandes pour enregistrer/charger une configuration et les données des capteurs (b) La fenêtre "analysis" et la réponse fréquentielle de 8 capteurs	176
4.25	Fréquence de résonance et de facteur de qualité d'une micro-poutre placée dans différentes positions dans la cellule gaz	177
4.26	Comparaison entre les deux méthodes pour 8 micro-poutres de même longueur $L = 560\mu\text{m}$	178

4.27	(a) Comparaison entre les données obtenues par les deux méthodes de mesure et le résultat de la régression (<i>fit</i> d'une courbe de Lorentz) (b) La valeur du coefficient de détermination (R^2) calculée pour toutes les courbes ajustées aux mesures optiques et électriques. Le modèle représente moins bien les données issues des mesures électriques (système) en raison du bruit	179
4.28	Comparaison entre les fréquences de résonance estimées à partir des deux expériences (mesure électrique <i>via</i> système et par vibrométrie) pour 37 micro-poutres de longueurs $L = 460 \mu\text{m}$ et $L = 560 \mu\text{m}$	180
4.29	Comparaison entre les coefficients de qualité estimés à partir des deux expériences (mesure électrique <i>via</i> système et par vibrométrie) pour 37 micro-poutres de longueurs $L = 460 \mu\text{m}$ et $L = 560 \mu\text{m}$	180
5.1	Banc de génération et dilution - En rouge les fours, en vert et en bleu les lignes d'azote et de gaz respectivement	188
5.2	(a) Un détecteur par photo-ionisation (<i>Photoionization Detector</i> - PID) de la marque PhoCheck 2000+ (b) L'interface de pilotage du banc gaz	189
5.3	Photographie du système de détection alimenté par le banc de génération de vapeurs pendant un essai de détection. 1 - Le générateur de vapeurs (avec vannes, débitmètres et PID à côté), 2 - le système de détection SNIFFER, 3- Un ordinateur permettant de configurer la détection et lire la réponse des capteurs	190
5.4	Principe des étapes 1 et 2 du système échantillonneur/désorbeur conçu par le partenaire Airbus dans le cadre du projet SNIFFER	191
5.5	(a) Schéma et photographie du désorbeur (b) Le désorbeur associé au système SNIFFER	191
5.6	Évolution de la fréquence de résonance et de la tension en sortie de l'amplificateur d'instrumentation (déséquilibre du pont) dans le temps pour des poutres en silicium (gauche) et en diamant (droite) sans couche sensible	193
5.7	Évolution de la fréquence de résonance et de la tension en sortie de l'amplificateur d'instrumentation (déséquilibre du pont) pendant 60 minutes pour des poutres en silicium et en diamant sans couche sensible	194
5.8	Évolution de la fréquence de résonance dans le temps pour des poutres en silicium et en diamant avec couche de polymère PECH - La poutre de référence (sans couche sensible) en silicium est la poutre 7 et pour le diamant, la poutre 6	195
5.9	Évolution de la fréquence de résonance dans le temps pour des poutres en silicium et en diamant avec couche de polymère PECH soumises à une variation de température	196

5.10	Évolution la variation de la fréquence de résonance en fonction de la variation du débit pour deux poutres (silicium et diamant)	197
5.11	Évaluation du bruit de mesure - Poutre en silicium peu bruitée	198
5.12	Les signaux mis à disposition par le système : La variation de fréquence de résonance, la tension en sortie du amplificateur d'instrumentation (DC) et la valeur RMS des oscillations	199
5.13	Méthodologie fondée sur l'analyse multi-variable	200
5.14	Réponse de micro-poutres en silicium et en diamant non fonctionnalisées au Toluène (880 ppm) et à l'éthanol (1510 ppm) - Pas : 5, BFM : 800	202
5.15	Réponse de deux micro-poutres en diamant greffées à l'OBP à la vapeur d'eau et à l'IBMP. La poutre 2A16 (bleu) est une poutre en diamant non-greffée et sans aucun traitement de surface (Référence) - Pas :3, BFM (span) :600	204
5.16	Réponses de différents capteurs à 5 expositions de PETN à une concentration de 1 μg (à gauche). Les réponses du capteur Si-PMMA5 et de la micro-poutre de référence 1 compensées à l'aide d'une réponse à "blanc" et les variations de fréquence estimées pour chaque capteur compensé	206
5.17	Réponses de différents capteurs à des expositions de 2,6-DNT à des concentrations de 1 μg et 2 μg (à gauche). Les réponses compensées (à droite en haut) et les variations de fréquence pour chaque capteur compensé pour une concentration de 1 μg	207
5.18	Réponses de différents capteurs à des expositions de TNT à des concentrations variant entre 200 ng et 1 μg (à gauche). Les réponses compensées (à droite en haut) et les variations de fréquence pour le meilleur capteur compensé en fonction de la concentration	207
5.19	Réponses de différents capteurs en silicium et en diamant avec couche de polymère PECH au Toluène	210
5.20	Évaluation de la variation de la fréquence de résonance en fonction de la fréquence du capteur pour les poutres en silicium et en diamant	210
5.21	Réponses des capteurs présentés dans le tableau 5.6 à différents concentrations de toluène allant de 350 ppm à 880 ppm - Données brutes	213
5.22	Réponses des capteurs présentés dans le tableau 5.6 à deux concentrations d'éthanol - Données brutes	213
5.23	Réponses des capteurs présentés dans le tableau 5.7 à différents concentrations d'octanal allant de 60 ppm à 131 ppm - Données brutes	214
5.24	Réponses des capteurs présentés dans le tableau 5.7 à différents concentrations de 6-Methyl-5-hepten-2-one allant de 103 ppm à 509 ppm - Données brutes	215

5.25	Évolution de l'amplitude du pic de résonance (a) et stabilité de la tension (DC) en sortie de l'amplificateur d'instrumentation (b) pour les poutres présentées dans le tableau 5.8	216
5.26	Réponses obtenues pour différentes séquences de vapeurs des substances listées dans le tableau 5.1 - Légendes sur la Figure 5.27	217
5.27	Réponses obtenues pour différentes séquences de vapeurs des substances listées dans le tableau 5.1 (continuation)	218
5.28	Variations de fréquence de résonance en fonction de la concentration pour différentes substances pour les poutres présentées dans le tableau 5.8	219
5.29	Sensibilité des capteurs en Hz.ppm^{-1} calculée à partir de la plus petite variation de fréquence de résonance en fonction de la concentration pour différentes substances pour les poutres présentées dans le tableau 5.8 - La couleur verte indique les meilleures sensibilités et le rouge les plus petites	220
5.30	Limite de détection (LDD) des capteurs calculée à partir du bruit de mesure (moyenné par capteur) et de la sensibilité de chaque capteur présenté dans le tableau 5.8 - La couleur verte indique les meilleures LDD et le rouge les valeurs plus élevées (Valeurs en ppm)	221
5.31	Graphique des éboulis - Le plan formé par les deux premières composantes concentre plus de 75% de l'inertie totale de la matrice	222
5.32	Plan factoriel et cercle de corrélation des variables	224
5.33	Classification des 13 vapeurs (52 sujets) par une matrice de huit capteurs	224
5.34	Résultats de la classification hiérarchique ascendante	226
5.35	Résultats de la classification de 8 vapeurs (32 sujets) et 4 variables (capteurs)	227
5.36	(a) Niveau poutre (b) Niveau jauge	239
5.37	Vue de l'ensemble de masques des structures	239
5.38	Schéma de la carte B1	243
5.39	Chaîne d'identification d'odeurs bio-inspirée basée sur deux méthodes de détection : analyse GC/MS et nez électronique.	246

Publications:

Possas, M., Rousseau, L., Ghassemi, F., Lissorgues, G., Scorsone, E., & Bergonzo, P. Fabrication and micromechanical characterization of polycrystalline diamond microcantilevers. *Microsystem Technologies*, 1-7.

Possas, M., Rousseau, L., Ghassemi, F., Lissorgues, G., Gonzalez, P., M. Habchi and Scorsone, E. (2016) Design and development of MEMS diamond sensors arrays for Detection of vapors (**en préparation, Special Issue "State-of-the-art Sensors Technology in France 2016"**)

Manai, Raafa, E. Scorsone, L. Rousseau, F. Ghassemi, M. Possas Abreu, G. Lissorgues, N. Tremillon et al. "Grafting odorant binding proteins on diamond bio-MEMS." *Biosensors and Bioelectronics* 60 (2014): 311-317.

Manai, R., Kamouni-Belghiti, D., Persuy, M.-A., Habchi, M., Rousseau, L., Possas Abreu, M., Bergonzo, P., Pajot-Augy, E., Sanz, G., Scorsone, E. (2015). Diamond micro-cantilevers as transducers for olfactory receptors - based biosensors: Application to the receptors M71, OR7D4 and OR1740. *Sensors and Actuators B: Chemical*.

Communications dans des conférences internationales avec actes publiés:

Possas, M., Rousseau, L., Ghassemi, F., Lissorgues, G., Gonzalez, P., M. Habchi and Scorsone, E. (2016). Detecting Volatile Organic Compounds Using a Resonant Microcantilever-based System. In *Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP 2016)*.

Possas, M., Rousseau, L., Ghassemi, F., Lissorgues, G., Gonzalez, P., M. Habchi and Scorsone, E. (2016) An Electronic Nose based on a Micromechanical Cantilever Array For Volatile Organic Compounds Detection. In *Biosensors & Bioelectronics (Biosensors 2016)*.

Possas Abreu, M. E. Descours, L. Rousseau, F. Ghassemi, N. Vallet, G. Lissorgues (2016). Multivariate Analysis Based on HS-SPME/GC-MS Fingerprint and Volatile Composition for the Characterization of Exhaled Human Breath (CAC2016).

Possas, M., Rousseau, L., Ghassemi, F., Lissorgues, G., Gonzales, P., Scorsone, E., & Bergonzo, P. (2015). Comparing Silicon and Diamond Micro-cantilevers Based Sensors for Detection of Added Mass and Stiffness Changes. *Procedia Engineering*, 120, 1115-1119. (Euroensors 2015)

Possas, M., Rousseau, L., Ghassemi, F., Lissorgues, G., Scorsone, E., Manai, R., & Bergonzo, P. (2015, April). Frequency profile measurement system for microcantilever-array based gas sensor. In *Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP), 2015 Symposium on* (pp. 1-5). IEEE.

Possas, Maira, et al. "Fabrication and micromechanical characterization of polycrystalline diamond microcantilevers." *Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP), 2014 Symposium on*. IEEE, 2014.

Autres communications:

Possas Abreu, M., Diamond MEMS Sensors for Biomedical Applications, NAMIS International Autumn School 2014 "Nano and Micro Systems", Septembre 2014, Hsinchu, Taiwan.

Possas Abreu, M., Micro-capteurs en silicium et en diamant pour la détection d'odeurs, Journée de l'école doctorale MSTIC, 2014, Champs-sur-Marne, France

Possas Abreu, M. Micro-capteurs en silicium et en diamant pour la détection d'odeurs, Journées Nationales du Réseau Doctoral en Micronanoélectronique JNRDM2015, mai 2015 à Bordeaux, France. Poster.

Résumé

Les systèmes multi-capteurs intelligents de gaz (ou nez électroniques), sont déjà déployés dans des domaines aussi divers que la parfumerie, l'industrie alimentaire, la surveillance de l'environnement et à des fins militaires et médicaux. La collaboration engagée dans le cadre du Projet Européen SNIFFER, s'est focalisée sur le développement d'un système type nez-électronique innovant basé sur des capteurs MEMS combinés à des bio-récepteurs olfactifs pour la détection de substances illicites. Dans un autre contexte et ce, dans une démarche interne à ESIEE-Paris, nous avons aussi choisi d'élargir le sujet à la conception d'un système multi-capteurs pour une application en détection de composés organiques volatils.

Ainsi, dans la perspective d'une amélioration des technologies par l'utilisation de capteurs MEMS, cette thèse traite de la conception, la fabrication et la caractérisation de capteurs de type micro-poutre résonante en silicium et en diamant et également de la preuve de concept d'un système multi-capteur pour la détection de gaz. Si le choix du silicium en tant que matériaux pour la fabrication de nos capteurs a pour avantage l'énorme éventail de connaissances disponible, le diamant fait sa place dans le monde de la microtechnologie grâce à ses remarquables propriétés physiques et chimiques. Même si certaines études portant sur le développement de dispositifs et de procédés MEMS en diamant sont décrites dans la littérature, une comparaison entre les performances des deux matériaux pour le développement d'un même capteur n'a jamais été étudiée. En conséquence, cette thèse est axée sur l'utilisation de ces deux matériaux pour la conception de micro-poutres résonantes, afin d'établir des éléments de comparaison pour les deux technologies.

Dans un premier temps, nous avons mis en place des procédés de micro-structuration du diamant développés auparavant dans notre laboratoire afin de les optimiser pour une fabrication totalement compatible avec les techniques de salle blanche et indépendante des variations des conditions de synthèse du diamant. Nous avons, pour la première fois, réalisé des micro-poutres en diamant avec des jauges en silicium polycristallin intégrées. Nous avons caractérisé le module d'Young du diamant en utilisant deux méthodes différentes aboutissant dans le cas le plus précis à la valeur de 1080 GPa. Ensuite, la sensibilité massique des poutres en silicium et en diamant fabriquées a été évaluée. Dans le meilleur des cas, et pour des fréquences de résonance très proches, les poutres en silicium présentent une sensibilité de 89 Hz/ng tandis que pour les poutres en diamant, la sensibilité s'élève à 212 Hz/ng. Nous avons également observé que pour des faibles variations de masse, l'impact de l'ajout de masse sur le coefficient de qualité des poutres était plus critique pour les structures en silicium.

Finalement, une preuve de concept de l'utilisation du système multi-capteur à base de micro-poutres en silicium et en diamant pour la détection de composés organiques volatils a été mise en place. Nous avons démontré la détection de plusieurs composés dans des concentrations de l'ordre de la dizaine de ppm de manière totalement automatique et sans recours à des instruments de mesure. Les résultats de ces détections forment une base de données à partir de laquelle nous avons, par l'application de méthodes statistiques multivariées, abouti à la discrimination des composés testés.

Abstract

Smart multi-sensor systems for gas detection (or electronic noses), are already deployed in areas as diverse as cosmetics and food industry, environment monitoring and military and medical purposes. The ongoing collaboration within the European SNIFFER Project, focused on the development of an innovative electronic nose-like system based on MEMS sensors combined with olfactory bioreceptors for the detection of illicit substances. In another context and, within an internal approach to ESIEE-Paris, we have also chosen to expand the topic to design a multi-sensor system for application in volatile organic compounds detection.

Thus, in view of improving these technologies through the use of MEMS sensors, this manuscript comprehensively investigates the design, fabrication and characterization of silicon and diamond resonant micro-cantilevers sensors, and also presents a proof of concept of a multi-sensor system for gas detection. To date, silicon has been used as a building block of micro sensors, whose features are very well known and argued extensively in the literature. On the other hand, diamond as a unique material in terms of its superior physical and chemical properties, has been received attention in microelectronics. Although the realization of diamond MEMS sensors has been presented before, it has been never compared to silicon MEMS gas sensors. Therefore, to establish elements of comparison for the two technologies, this thesis aimed to use these two competitive materials as a building block of micro-cantilever based MEMS gas sensors.

Firstly, we set up specific micromachining processes for the realization of diamond patterns that have been previously developed in our laboratory in order to optimize them for a fully clean room compatible manufacturing, independent of changes in diamond synthesis conditions. We have, for the first time, realized diamond micro-cantilevers with integrated polysilicon gauges. The Young's modulus of diamond was characterized using two different methods resulting in the best case of the value as 1080 GPa. Then, the mass sensitivity of silicon and diamond microcantilevers was evaluated. In the best case, for sensors presenting very similar resonant frequencies, the silicon microcantilever have a sensitivity of 89 Hz / ng whereas for the diamond microcantilever, the sensitivity is 212 Hz / ng. It has been also observed that the impact of adding mass on the beam quality factor was more critical to the silicon structures for low mass load cases.

Finally, a proof of concept for the use of the multi-sensor system based on silicon and diamond micro-cantilevers for the detection of volatile organic compounds was established. We demonstrated the detection of several compounds in concentrations of the order of tens of ppm in a fully automatic way and without the use of measuring instruments. The results of these detections form a database from which we resulted in the discrimination of the compounds tested by applying multivariate statistical methods.

