



**HAL**  
open science

# Développement et modélisation de l'impédance entre deux microélectrodes planes insérées dans un polymère diélectrique : vers l'application capteur et biocapteur en mode non contact pour puces microfluidiques.

Mohammed Kechadi

## ► To cite this version:

Mohammed Kechadi. Développement et modélisation de l'impédance entre deux microélectrodes planes insérées dans un polymère diélectrique : vers l'application capteur et biocapteur en mode non contact pour puces microfluidiques.. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6); Université Abderrahmane Mira de Béjaïa (Algérie), 2014. Français. NNT : 2014PAO066024 . tel-01588997

**HAL Id: tel-01588997**

**<https://theses.hal.science/tel-01588997>**

Submitted on 18 Sep 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.

# THÈSE en cotutelle

PRÉSENTÉE PAR

**Mohammed KECHADI**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR À L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE, PARIS 6 (FRANCE)**

**ET**

**DOCTEUR À L'UNIVERSITÉ ABDERRAHMANE MIRA DE BÉJAÏA (ALGÉRIE)**

ÉCOLE DOCTORALE : Génie des procédés et technologies avancées

SPÉCIALITÉ : Génie des procédés et technologies avancées

Développement et modélisation de l'impédance entre deux microélectrodes planes insérées dans un polymère diélectrique : vers l'application capteur et biocapteur en mode non contact pour puces microfluidiques.

Soutenue le : 04/02/2014

Devant la commission d'examen formée de :

Mme. F. AISSANI	Professeur, université de Béjaïa	Rapporteur
Mme N. PÉBÈRE	Directrice de recherche au CNRS à Toulouse	Rapporteur
M. K. BOUHIDEL	Professeur, université de Batna	Examineur
M. C. AMATORE	Directeur de Recherche, CNRS à Paris	Examineur
M. C. CAMBIER	Maître de conférences HDR, UPMC	Examineur
Mme. L. CHAAL	Professeur, université de Béjaïa	Directrice de thèse (Algérie)
M. B. TRIBOLLET	Directeur de Recherche, CNRS à Paris	Directeur de thèse (France)
M. J. GAMBY	Chargé de Recherche, CNRS à Paris	Directeur de thèse (France)
M. B. SAIDANI	Professeur, université de Béjaïa	Invité



*La science n'a jamais tout à fait raison, mais elle a rarement tout à fait tort, et, en général, elle a plus de chance d'avoir raison que les théories non scientifiques. Il est donc rationnel de l'accepter à titre d'hypothèse.*

*Bertrand Russell*



## REMERCIEMENTS

Je manifeste ma reconnaissance aussi à Monsieur François HUET, Professeur à l'UPMC et directeur du laboratoire d'interfaces et système électrochimique (LISE) pour m'avoir accueilli dans le laboratoire et permis de travailler sur ce sujet.

J'adresse mes sincères remerciements à ma directrice de thèse en Algérie, Madame Lila CHAAL, Professeur à l'université de Béjaïa, qui m'a dirigé et encadré durant toutes ces années. Je ne saurai jamais assez la remercier pour ces précieux conseils, remarques et encouragements afin que je puisse réaliser ce travail.

Je ne sais pas comment remercier mon directeur de thèse en France, Monsieur Bernard TRIBOLLET, Directeur de recherche au CNRS à Paris, pour avoir accepté de diriger cette thèse et qui m'a permis de rentrer dans le monde de la recherche. Je lui exprime ici ma gratitude et ma reconnaissance.

Mes plus grands remerciements vont à mon co-directeur de thèse en France, Monsieur Jean GAMBY, Chargé de recherche au CNRS à Paris, pour m'avoir proposé ce sujet et pour m'avoir encadré avec une grande attention. Je le remercie pour sa disponibilité, ses conseils judicieux, son soutien et surtout sa patience. Je le remercie aussi pour l'autonomie qu'il m'a accordée, tout en restant disponible, et pour ses qualités humaines et scientifiques qui m'ont permis d'aboutir à la réalisation de ce travail.

Également, je remercie Monsieur Boualem SAIDANI, Professeur à l'université de Bejaïa, qui a su s'impliquer entièrement dans mon travail.

Mes remerciements vont également à Madame Farida AISSANI, Professeur à l'université de Béjaïa, pour avoir présidé le jury de ma thèse.

Je tiens à remercier sincèrement Mme Nadine PÉBÈRE, Directrice de recherche au CNRS et Monsieur Kamel BOUHIDEL, Professeur à l'université de Batna, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie Monsieur Christian AMATORE, Directeur de recherche au CNRS à l'École Normale Supérieure, et Monsieur Christophe CAMBIER, Maître de conférences à l'UPMC pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie l'ensemble des membres de l'IRD Bondy en particulier, Nicolas MARILLEAU (Ingénieur de recherche, IRD), Edith PERRIER (Directeur de recherche, IRD/ISC-Paris Ile de France), Benjamin ROCHE (Chargé de recherche, IRD), Jean-Daniel ZUCKER (Directeur de recherche, IRD), de m'avoir accueilli au sein de l'équipe du PDI-MSC

## REMERCIEMENTS

et qui m'ont guidé sur la voie de la recherche. Je les remercie aussi pour les neuf semaines de formations sur la modélisation des systèmes complexes.

Je souhaite remercier le centre de micro et nanotechnologie (CMI) de Lausanne, en particulier le Professeur Hubert H. GIRAULT pour les facilités d'accès au laboratoire d'électrochimie physique et analytique (LEPA).

Par ailleurs, je remercie l'ensemble des permanents du laboratoire d'électrochimie-corrosion et de valorisation énergétique (LECVE) de l'université A-Mira de Béjaïa qui m'ont apporté leur soutien et leur expérience, et aussi à mes collègues du laboratoire, en particulier : Nabila, Kahina, Kader, Hassiba et Naima.

Aussi, à tous les permanents du laboratoire LISE, je tiens à les remercier pour leur sympathie et leurs conseils, sans oublier mes collègues du laboratoire, en particulier : Mathilde, Flavie, Florance, Sara, Amine, Ahmed, Yasser et Edgard.

Je tiens à rendre un grand hommage à la mémoire de Philippe ROUSSEAU qui a développé le logiciel Simad utilisé dans ce travail.

Je salue toute ma famille; mes parents, mes frères, sœurs et beaux-parents de m'avoir soutenue et d'avoir cru en moi.

Un grand merci à ma fiancée Lynda qui a toujours été à mes côtés.

Finalement, je désire remercier tous ceux et celles qui m'ont aidé et encouragé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Introduction générale .....	11
-----------------------------	----

**Chapitre 1 : Analyses Bibliographiques**

1.1. Les polymères et le polyéthylène téréphtalates (PET).....	19
1.1.1. Historique .....	19
1.1.2. Structure amorphe et cristalline du PET .....	20
1.1.3. Applications du PET.....	21
1.1.4. Propriétés du PET.....	22
1.2. Les puces microfluidiques .....	25
1.2.1. Réalisation des puces microfluidiques .....	27
1.2.1.1. La lithographie et diverses techniques .....	28
1.2.1.2. Gravure .....	29
1.2.1.3. Photoablation par laser Excimer .....	30
1.2.2. Différents types de transduction dans les puces microfluidiques .....	34
1.2.2.1. Transduction optique.....	34
1.2.2.2. Transduction piézoélectrique.....	35
1.2.2.3. Transduction électrique et électrochimique.....	36
1.2.2.3.1. Potentiométrie .....	36
1.2.2.3.2. Ampérométrie et voltamétrie.....	37
1.2.2.3.3. Impédancemétrie .....	38
1.3. Puces microfluidiques en mode non contact.....	39
1.4. Conclusions.....	44
1.5. Références bibliographiques .....	45

**Chapitre 2 : Techniques expérimentales et modélisation par éléments finis**

2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	63
2.2. Impédance d'une surface rugueuse.....	67
2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	71
2.4. Modélisation par les éléments finis « ComsolMultiphysics ».....	72
2.4.1. Construction du modèle .....	72
2.4.1.1. Champ électrique.....	73
2.4.1.1.1. Mise en équations .....	73
2.4.1.1.2. Conditions dans les domaines et conditions initiales et aux limites.....	75
2.4.1.2. Transfert de matière et adsorption .....	77
2.4.1.2.1. Mise en équation.....	77
2.4.1.2.2. Conditions dans les domaines et conditions initiales et aux limites.....	77
2.4.1.3. Maillage de la géométrie .....	79
2.4.2. Résolution des équations du champ électrique et du transfert de matière .....	81
2.4.2.1. Choix du solveur.....	81
2.4.2.2. Pré-conditionnement.....	82
2.5. Conclusion.....	83
2.6. Référence bibliographiques .....	84

**Chapitre 3: Étude du comportement diélectrique du PET**

3.1.	Introduction .....	91
3.2.	Impédance diélectrique du PET entre deux électrodes .....	91
3.2.1.	Conditions expérimentales .....	91
3.2.2.	Résultats expérimentaux .....	92
3.3.	Modélisation par les circuits électriques équivalents.....	95
3.3.1.	Modèle $R_{PET}/C_{PET}$ .....	95
3.3.2.	Modèle de la résistance de contact Circuit $R_{cont}+(R_{PET}/C_{PET})$ .....	97
3.3.3.	Modèle de la distribution de la résistivité.....	98
3.3.4.	Modèle CPE.....	101
3.4.	Modélisation par éléments finis de la réponse diélectrique du PET .....	108
3.4.1.	Construction du modèle .....	108
3.4.1.1.	Conditions dans les domaines .....	109
3.4.1.2.	Conditions initiales et aux limites .....	109
3.4.1.3.	Maillage de la géométrie .....	110
3.4.2.	Résultats de la modélisation par éléments finis .....	112
3.4.2.1.	Conductivité électrique indépendante de la fréquence .....	112
3.4.2.1.1.	Dans la structure du PET .....	112
3.4.2.1.2.	À l'interface PET/or.....	113
3.4.2.2.	Conductivité électrique dans le PET dépendante de la fréquence .....	114
3.4.2.2.1.	Dans la structure du PET .....	114
3.4.2.2.2.	À l'interface PET/or.....	114
3.5.	Conclusions.....	119
3.6.	Références bibliographiques .....	120

**Chapitre 4: Étude de la puce microfluidique avec des microélectrodes en non contact**

4.1	Introduction .....	127
4.2.	Réalisation de la puce microfluidique en mode non contact.....	127
4.3.	Effet de l'amplitude.....	130
4.4.	Impédance dans la puce à microcanal vide $Z_2(\omega)$ .....	132
4.4.1.	Résultats expérimentaux .....	132
4.4.2.	Modélisation par circuits électrique équivalents .....	133
4.4.3.	Effet de la distance inter microélectrodes.....	135
4.4.4.	Modélisation par les éléments finis .....	138
4.5.	Impédance dans la puce à microcanal rempli .....	144
4.5.1	Correction de l'impédance globale .....	144
4.5.2.	Modélisation de l'impédance à travers le microcanal par circuits électriques équivalents.....	148
4.5.3.	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	152
4.5.4.	Effet de l'exposant du CPE à l'interface .....	154
4.5.5.	Validité des paramètres du modèle .....	156
4.5.6.	Détermination de la constante de cellule de la puce.....	157
4.5.7.	Modélisation de la puce à microcanal rempli par les éléments finis .....	159
4.6.	Conclusion.....	168
4.7.	Références bibliographiques .....	170

**Chapitre 5: Applications biologiques de la puce microfluidique**

5.1. Introduction .....	177
5.2. Suivi de la cinétique d'adsorption de la BSA sur le PET .....	177
5.2.1. Mesure d'impédance en présence de la BSA dans le microcanal .....	177
5.2.1.1. Procédures expérimentales .....	177
5.2.1.2. Résultats obtenus .....	179
5.2.1.3. Isotherme d'adsorption de la BSA sur le PET .....	186
5.2.2. Modélisation de l'adsorption de la BSA sur le PET par éléments finis.....	192
5.3. Application à la reconnaissance par bioaffinité .....	195
5.4. Conclusion.....	203
5.5. Références bibliographiques .....	205
 Conclusion générale .....	 209
 Annexe .....	 215
Liste des figures .....	218
Liste des tableaux.....	223
Nomenclature .....	224
Liste des symboles .....	225



## Introduction générale

*Ce travail est réalisé en collaboration entre le laboratoire d'électrochimie - corrosion et de valorisation énergétique (LECVE) de l'Université A-Mira de Béjaïa et le laboratoire interfaces et systèmes électrochimiques (LISE, UPR 15 du CNRS), et l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC, France). Cette thèse a été cofinancée par l'institut de recherche pour le développement (IRD) via le programme doctoral international sur la modélisation des systèmes complexes (PDI-MS), du programme Tassili MDU N° 750 et de bourses de courte durée accordées par l'Université de Béjaïa.*

Le développement des systèmes miniaturisés suscite toujours un vif intérêt au regard de leurs grandes potentialités. On les distingue suivant plusieurs appellations, appelés MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) aux États-Unis, ou encore Micromachines au Japon et MST (Microsystèmes Technologies) en Europe, alors que le terme Microsystème est généralement utilisé en France.

Du point de vue du chercheur cet intérêt est dû aux nombreuses questions possibles en termes de synthèse de nouveaux matériaux, de compatibilité technologique et de méthodologies de conception des systèmes. Par contre du point de vue de l'ingénieur, le concept, les perspectives d'intégration et de microfabrication, ainsi que de faibles coûts sont des atouts importants pour de nouveaux marchés et débouchés. Durant ces dernières années, de nombreux exemples de réalisations ont été explorés, ce qui a conduit à la commercialisation des premiers modèles de microsystème.

Le domaine des microsystèmes se complexifie avec l'objectif de l'introduction de plusieurs modules sur une même puce faisant intervenir différentes disciplines (électrochimie, optique, mécanique, microfluidique, thermique,...etc) Cela a entraîné une demande forte pour la communication entre ces différents modules. Néanmoins, le développement des microsystèmes nécessite un respect de l'environnement. C'est pour cela, qu'un grand intérêt est porté en premier lieu aux technologies non polluantes, non toxiques et surtout économiques. Il existe de nombreux microsystèmes dans le monde qui satisfont au moins un critère parmi les critères cités. Cependant, la réalisation d'un microsystème qui répond à toutes ces exigences reste d'une grande actualité.

C'est dans le but de satisfaire l'ensemble des exigences que les microsystèmes en polymère en mode non contact ont été développés. En effet, du fait que les électrodes ne sont pas en contact avec la solution, les puces microfluidiques sont réutilisables beaucoup plus

longtemps que celles avec des électrodes en contact. De plus la surface du polymère peut être régénérée suivant des protocoles que j'exposerai plus loin. Cependant, cette transduction peu conventionnelle sera abordée du point de vue de la contribution du polymère diélectrique constituant la puce, et comment les propriétés de celui-ci influent sur la réponse globale de la puce. L'objectif étant de passer à l'étape biocapteur de reconnaissance moléculaire avec une grande sensibilité et une reproductibilité pour des applications en biologie.

En effet, le développement des biocapteurs a été marqué par des progrès remarquables durant ces deux dernières décennies. Ce qui a diversifié leurs applications dans plusieurs domaines, tels que la protection de l'environnement, la biotechnologie, des diagnostics médicaux et la sécurité alimentaire. D'une manière générale, un biocapteur est constitué d'un transducteur (électrochimique, piézoélectrique, optique,...etc.) et d'un élément de reconnaissance biologique capable d'interagir avec un analyte en solution. L'intégration des biocapteurs dans les systèmes microfluidiques (biopuces) est d'une grande importance dans les études immunologiques et enzymatiques. La plupart des biopuces commercialisées ont un système de transduction basé soit sur l'optique, la fluorescence et la résonance plasmonique de surface (SPR).

Contrairement aux biopuces qui nécessitent des protocoles de marquage et des protocoles de détection multi-étapes pour la fluorescence, et un système transparent pour l'optique, le microsystème à transduction électrique (voire électrochimique) n'a besoin que d'un signal électrique exploitable à travers le canal microfluidique.

En termes de dimension, le microsystème réalisé dans ce travail a la même taille qu'une biopuce générale, sauf que le mode de fonctionnement est différent. En effet, la plupart des biopuces sont des petits supports souvent en verre et recouverts par des ligands biologiques (protéines, ADN,...etc.), que l'on fait réagir avec un autre ligand marqué le plus souvent pour la détection en fluorescence. Dans notre cas, la détection peut se faire simultanément en volume ou en surface, ce qui est possible par des mesures d'impédance pour caractériser l'ensemble du microsystème.

Cette thèse est composée de cinq chapitres consacrés à :

- ① Dans le premier chapitre, une revue bibliographique sur le polyéthylène téréphtalate (PET), les microsystèmes d'une manière générale et le mode non contact d'une façon plus spécifique seront exposés afin de mieux appréhender les interfaces mises en présence dans une puce ainsi que les enjeux liés à de nouvelles applications.

- ② Le second chapitre regroupe les différentes méthodes et techniques pour les analyses, et caractérisations utilisées, la modélisation, ainsi que les conditions et les dispositifs expérimentaux employés dans ce travail.
- ③ Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés électriques du matériau brut c'est-à-dire, le polymère PET semi-cristallin par spectroscopie d'impédance. Les expériences sont réalisées sur des disques en PET à différentes épaisseurs dans la gamme de fréquence allant de 1 MHz à 1Hz et à une amplitude de 0,1 Vac. Cette étude expérimentale est suivie d'une étude en modélisation par les circuits électriques équivalents et par la méthode des éléments finis afin de mieux comprendre les observations expérimentales.
- ④ Le quatrième chapitre est axé sur la compréhension de la réponse électrique du microsystème en mode non contact. Pour ce faire des mesures d'impédance entre les microélectrodes intégrées dans le microsystème sont réalisées en présence et en absence d'électrolyte dans le microcanal. Les résultats obtenus au cours des expériences sont confortés par les analyses au microscope électronique à balayage (MEB). Ces résultats sont modélisés en utilisant les deux outils de modélisation précités, et confrontés aux résultats du chapitre trois sur le comportement électrique du PET.
- ⑤ Le cinquième chapitre présente dans un premier temps une application de la puce en mode non contact pour la détection par adsorption d'une protéine modèle (Bovine Sérum Albumine, BSA) sur la surface du PET photoablaté (interface du microcanal) et dans un second temps à la reconnaissance bioaffine entre la BSA et l'anti-BSA. Cette étude est réalisée en exploitant le modèle d'impédance proposé dans le chapitre quatre.

La rédaction de la thèse est achevée par une conclusion générale et quelques perspectives.



# **Chapitre 1 : Analyses Bibliographiques**



# Chapitre 1

1.1. Les polymères et le polyéthylène téréphtalates (PET).....	19
1.1.1. Historique .....	19
1.1.2. Structure amorphe et cristalline du PET .....	20
1.1.3. Applications du PET.....	21
1.1.4. Propriétés du PET.....	22
1.2. Les puces microfluidiques .....	25
1.2.1. Réalisation des puces microfluidiques .....	27
1.2.1.1. La lithographie et diverses techniques .....	28
1.2.1.2. Gravure .....	29
1.2.1.3. Photoablation par laser Excimer .....	30
1.2.2. Différents types de transduction dans les puces microfluidiques .....	34
1.2.2.1. Transduction optique.....	34
1.2.2.2. Transduction piézoélectrique.....	35
1.2.2.3. Transduction électrique et électrochimique.....	36
1.2.2.3.1. Potentiométrie .....	36
1.2.2.3.2. Ampérométrie et voltamétrie.....	37
1.2.2.3.3. Impédancemétrie .....	38
1.3. Puces microfluidiques en mode non contact.....	39
1.4. Conclusions.....	44
1.5. Références bibliographiques .....	45



## 1.1. Les polymères et le polyéthylène téréphtalates (PET)

### 1.1.1. Historique

Dès les années 1860 les polymères sont entrés dans l'ère de la production par synthèse, grâce aux travaux de Parkes (1861), les frères Hyatt (1870) et Baekland (1907). Par contre, il a fallu attendre les travaux de Staudinger au milieu du siècle dernier pour que l'industrie de la transformation des matières plastiques et des matériaux composites naisse. Cela a conduit à la production du polyéthylène téréphtalate (PET) dans les années 50 avec Dupont de Nemours.

Le PET est élaboré par polycondensation du diméthyle téréphtalate et d'éthylène glycol (Figure 1. 1). Ses caractéristiques se résument dans la transparence, brillance, et sa résistance aux chocs, à la pression, aux gaz et à la traction. Il a toutefois quelques défauts comme une température de transition vitreuse faible (70°C) ce qui ne permet pas son utilisation aux très hautes températures, sauf s'il est mélangé avec du polyéthylène naphtalate (PEN). La température de fusion du PET est de 245°C, sa masse volumique varie entre 1,34 à 1,39 g/cm<sup>3</sup>. Le polyéthylène téréphtalate est le seul polymère parmi les polyesters thermoplastiques saturés qui est utilisé pour la fabrication de films et feuilles <sup>[1]</sup>.

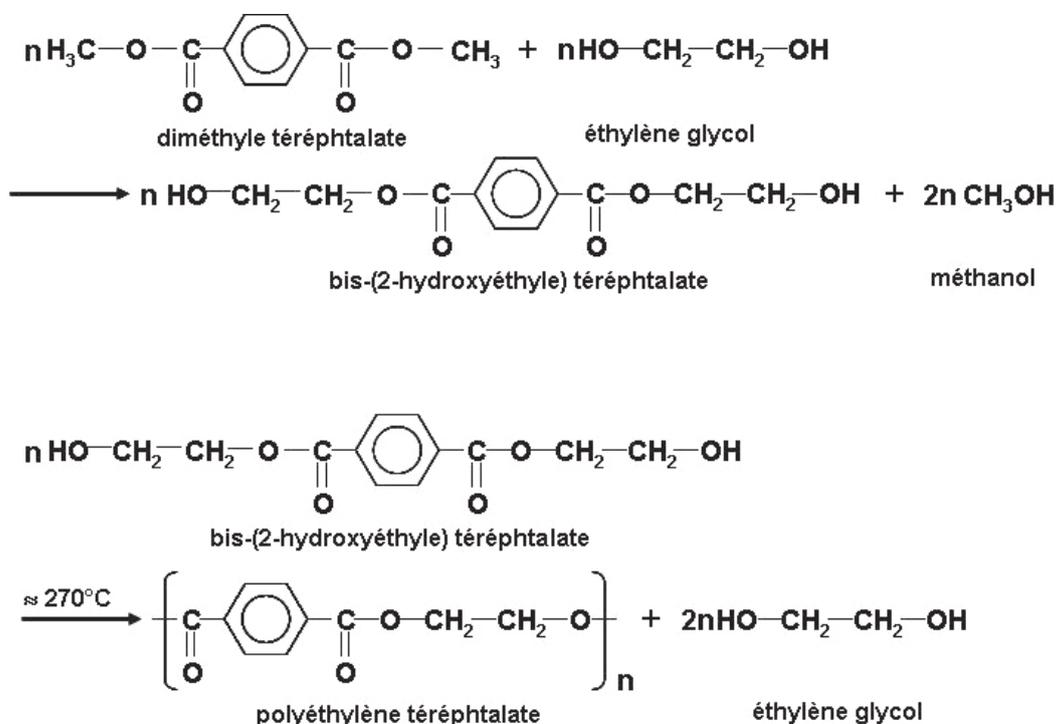


Figure 1. 1: Réactions de synthèse du polyéthylène téréphtalate (PET).

Dans le commerce on retrouve les films de PET sous les noms Arnite, Dacron, Hostaphan, Impet, Melinar, Melinex, Mylar, Rinite, Terylene et Trevira.

### 1.1.2. Structure amorphe et cristalline du PET

La structure des polyéthylènes téréphtalates peut être amorphe ou partiellement cristalline (Figure 1. 2) <sup>[2]</sup>. Les propriétés du PET sont fortement influencées par le taux de cristallinité. En effet, l'état cristallisé du PET améliore notablement certaines de ses propriétés mécaniques (rigidité, résistance en traction et au déchirement).

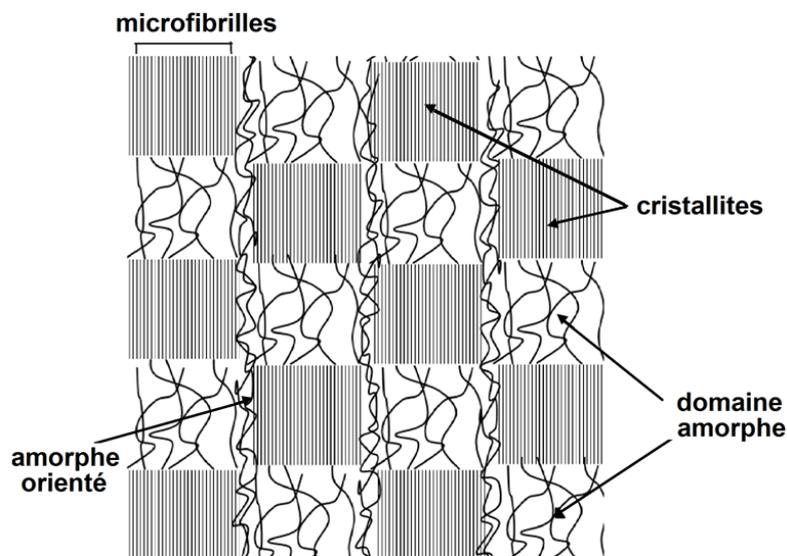


Figure 1. 2: Modèle de Prevorsek schématisant la structure d'une fibre de polyéthylène téréphtalate. <sup>[3]</sup>

Ladouce et *coll.* <sup>[4]</sup> ont montré que l'augmentation du taux de cristallinité conduit à l'augmentation des caractéristiques mécaniques (module élastique) suivant une courbe sigmoïdale. Ils ont constaté que la perméabilité ainsi que la diffusion des gaz dans le polymère sont également affectées par son taux de cristallinité.

Sammon et *coll.* <sup>[5]</sup> ont constaté que la variation du taux de cristallinité du PET de 5 à 25 % engendre une diminution d'un facteur de 10 du coefficient de diffusion de l'eau dans le polymère. Par ailleurs, les travaux de Allen et *coll.* <sup>[6]</sup> montrent que les cristallites dans le PET agissent comme des barrières au gaz et à l'humidité.

Le PET est un matériau diélectrique caractérisé dans les très hautes fréquences (au-dessus du mégahertz (MHz)) par les pertes diélectriques dues à sa structure. Dans le cas du PET amorphe les spectres de relaxation diélectrique sont caractérisés par un pic de relaxation  $\alpha$  qui

est associé au phénomène de transition vitreuse. D'autre part, le pic  $\alpha$  est relié aux mouvements microbrowniens de toute la chaîne. Par contre, le phénomène de relaxation dans le PET semi cristallin est dû simultanément aux deux phases cristalline et amorphe qui le constituent. Là aussi, les pertes diélectriques donnent un pic majeur. Enfin, ce polymère peut exister sous différentes formes : le polyéthylène basse densité de cristallinité atteignant 50 à 60 % et le polyéthylène haute densité de cristallinité atteignant 75 % <sup>[2]</sup>.

### 1.1.3. Applications du PET

Les films de PET ont une large application. On les retrouve dans les emballages, les domaines électriques et électroniques, capteurs, etc.

La motivation à l'utilisation de ce polymère a été de remplacer des matériaux classiques tels que l'acier (dans le secteur automobile notamment), le bois et le carton (palettes, emballage), le verre (bouteilles) pour diverses raisons. Parmi les facteurs physiques et chimiques recherchés dans le PET, citons sa résistance à la chaleur, sa tenue à la pression, sa stabilité chimique, sa transparence, sa brillance et surtout son faible poids.

Ces paramètres ont été un facteur déterminant pour utiliser le PET dans la réalisation des puces microfluidiques.

De plus, les propriétés isolantes des matières plastiques sont largement utilisées en électrotechnique pour des applications telles que gaines de câbles, condensateurs, enrobage de composants et supports divers <sup>[2]</sup>. Ces matériaux plastiques ont en général une résistivité supérieure à  $10^9 \Omega.cm$ .

En raison des bonnes propriétés thermomécaniques, optiques et électriques du PET, on le retrouve dans de nombreuses applications, telles que <sup>[1]</sup> :

- ✓ L'audiovisuel où les vitesses d'enregistrement et de la reproduction précise des images et des sons nécessitent un matériau suffisamment résistant, lisse et exempt de défauts comme le PET.
- ✓ L'emballage où on trouve le PET sous forme de feuillets, supports de rubans adhésifs, films, boîtes thermoformées pour diverses industries (alimentaire ou non, médicale, pharmaceutique), étiquettes transparentes, métallisées, imprimées ou contrecollées.
- ✓ L'électrique où le PET est employé dans les moteurs pour les bobinages, dans les câbles comme barrière électrique et thermique, dans les condensateurs, circuits

imprimés où le PET est utilisé comme support de base pour les revêtements chimiques photosensibles utilisés dans leur fabrication, etc.

### 1.1.4. Propriétés du PET

L'utilisation du PET dans différents domaines est due à ses excellentes propriétés mécanique [8], chimique, électrique [9] et à sa perméabilité [10]. La connaissance de ses différentes propriétés est importante pour mieux anticiper d'éventuels problèmes d'utilisation.

La résistance mécanique du PET n'est pas négligeable. À une température ambiante les films et les feuilles en PET sont caractérisés par une rigidité et une résistance à la rupture élevées, acceptables à des températures allant jusqu'à 150°C. De plus, la perméabilité des films de PET avec l'eau est en dessous de 0.8 % durant une période de 24 h (ASTM D 570). La perméabilité des films de PET à la vapeur d'eau est inversement proportionnelle à son épaisseur.

Au contact avec les produits chimiques, les films et feuilles en PET ont une bonne résistance à divers produits chimiques, tels que les solvants (alcool benzylique, acétate d'éthyle, alcool éthylique, toluène), les bases (hydroxyde d'ammonium à 2 %, hydroxyde de sodium à 2 %), les acides (acide chlorhydrique à 10 %, acide nitrique à 10 %, acide sulfurique à 30 %) et divers produits (les huiles détergentes, di-méthylformamide et le peroxyde d'hydrogène à 28 %). La résistance des films en PET au contact des acides est attribuée à la phase cristalline dans le PET [11], [12].

Du point de vue électrique, les films et les feuilles de PET sont des isolants très efficaces. La permittivité relative du PET diminue avec la fréquence et sa rigidité diélectrique diminue en fonction de son épaisseur. Aussi, ses propriétés électriques, en particulier, la résistivité superficielle diminuent avec l'augmentation de l'humidité relative de l'air [13].

Les propriétés électriques du PET dépendent de la structure chimique des macromolécules qui le constituent et aussi de différents facteurs et en particulier des adjuvants au sein de sa matrice. Ainsi, l'absorption d'eau, la nature de la charge minérale ou organique jouent un rôle déterminant sur les propriétés électriques du matériau [2].

Avec les polymères couramment utilisés, la conductivité en courant continu est souvent faible et les dissipations d'énergie en courant alternatif proviennent principalement de la relaxation des différentes polarisations.

On distingue quatre types de polarisation : électronique, atomique, d'orientation (dite de Debye) et d'interface, comme le montre la Figure 1. 3. Chacune de ces polarisations contribue

à la valeur de la permittivité relative et donne une relaxation qui se traduit par un pic pour l'indice de pertes. Les deux premières étant des polarisations par déformation.

D'une manière générale, la *polarisation électronique* définit le léger déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans chaque atome, dû à l'application d'un champ électrique, donnant un dipôle induit. D'après les équations de Maxwell, elle donne une permittivité égale au carré de l'indice de réfraction du matériau, c'est le cas du polyéthylène (polymère apolaire).

La *polarisation atomique* définit l'apparition d'un moment dipolaire induit par le déplacement préférentiellement des électrons participant aux liaisons de covalence vers l'atome le plus électronégatif, dues à l'application d'un champ électrique. Donc la polarisation atomique met en jeu le déplacement d'atomes au sein de la molécule.

La *polarisation d'orientation* (de Debye) définit la tendance de la molécule à s'orienter dans le sens du champ électrique appliqué. Cela se produit lorsque la résultante des différents moments dipolaires est différente de zéro (la molécule possède un moment dipolaire permanent).

La *polarisation interfaciale* (effet Maxwell- Wagner-Sillars) définit l'accumulation de charges aux interfaces des différentes phases constituant les matériaux hétérogènes. Cela veut dire que les différentes phases ont des permittivités et des conductivités différentes. La polarisation interfaciale se manifeste aux basses fréquences ( $10^{-1}$  à  $10^2$  Hz) suivant la conductivité de la charge. Aux pertes induites par polarisation interfaciale s'ajoutent les pertes par conduction ionique observées essentiellement à haute température et à basse fréquence.

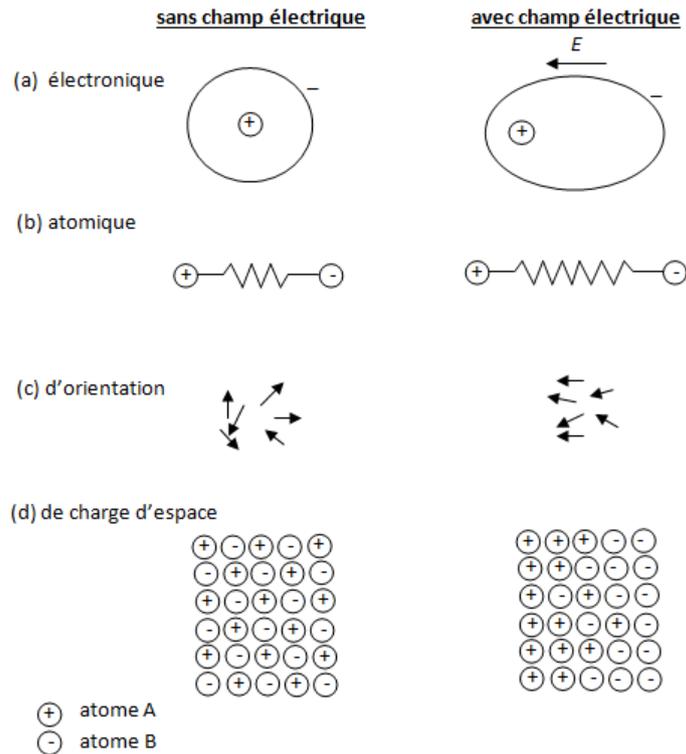


Figure 1. 3 : Représentation schématique de quatre types de polarisation [2].

La compréhension des phénomènes physiques qui se déroulent dans le polyéthylène téréphtalate permet une meilleure exploitation de ses propriétés physiques. L'investigation des propriétés physiques du PET est très importante, que ce soit du point de vue fondamental ou technologique.

De nombreux travaux de recherches se sont intéressés à l'étude des pertes diélectriques dans le PET [14], [15], [16]. Néanmoins, cette perte diélectrique est largement observée dans le domaine des hautes fréquences, engendrée par les vibrations des molécules. Dans ce contexte, la composante dissipation du diélectrique est représentée par une résistance et l'aptitude à stocker le champ électrique par une capacité [17]. Aux basses fréquences et à une température ambiante, les études ont montré que la permittivité du PET reste pratiquement constante (environ de 3.2) [18], [19].

Du point de vue physique, l'hétérogénéité du matériau joue un rôle important dans sa réponse électrique. Le fait, d'attribuer la réponse des matériaux organiques à des basses fréquences aux pertes diélectriques qui traduisent les vibrations des molécules est à discuter.

De récentes études sur la distribution de la résistivité dans divers matériaux ont permis de donner une interprétation physique du comportement d'élément à phase constante (CPE) <sup>[20]</sup>, <sup>[21]</sup>, <sup>[22]</sup>. Le principe de la distribution de la résistivité a été appliqué par Hirschorn et coll. <sup>[23]</sup> à différents matériaux, en particulier les oxydes. Les auteurs montrent que le comportement CPE est essentiellement dû à la distribution de la constante de temps RC sur plusieurs ordres de grandeur et ne peut être expliquée par une variation de la permittivité relative <sup>[21]</sup>.

Bien que la phase amorphe du PET semi cristallin soit isolante, la conduction électrique est assurée par sa phase cristalline. D'après Funke et coll. <sup>[24]</sup>, <sup>[25]</sup> l'ajout d'un ion conducteur dans un cristal, déjà conducteur, conduit à une distribution de la conductivité à des basses fréquences. Par analogie à ce résultat, on peut s'attendre à une distribution de conductivité aux basses fréquences dans la structure semi cristalline du PET.

Afin d'apporter une réponse partielle ou complète à cette supposition, on a étudié la réponse électrique des échantillons de PET aux basses fréquences, qui sera détaillée dans le chapitre 3.

### 1.2. Les puces microfluidiques

Les systèmes miniaturisés ont un large domaine d'application. Ils sont utilisés dans l'industrie de l'automobile <sup>[26]</sup>, l'aéronautique <sup>[27]</sup>, le médical et la santé <sup>[28-30]</sup>, la détection d'événements et la surveillance de l'environnement <sup>[31]</sup>, etc.

Les puces trouvent leurs applications dans :

1. Les systèmes embarqués : automobile (airbag, capteurs de pression pour les pneus ou les systèmes à injection, capteurs de niveau de carburant, détecteurs d'obstacles, etc.), transports, systèmes industriels, aspects militaires.
2. L'électronique grand public : technologies mobiles (téléphone, consoles, MP3, etc.), interagissant avec d'autres utilisateurs à distance, périphériques informatiques (capteurs de pression pour têtes de lecture et d'écriture, micro-miroirs pour vidéoprojecteurs numériques, etc.).
3. L'environnement : capteurs de température, capteurs chimiques (gaz ou liquide) pour contrôler la pollution, capteurs de vibration pour l'étude des sols, etc.
4. La santé : aide au diagnostic et à l'analyse miniaturisée, distribution de médicaments, organes artificiels, accéléromètre pour stimulateur cardiaque, pompe microscopique pour application biomédicale, instruments pour la microchirurgie, etc.

5. L'énergie : micro-turbines, micro-piles à combustible, réseaux de distribution d'énergie, etc.
6. Les technologies de l'information pour créer un environnement "intelligent" : comme de nombreux systèmes de surveillance (incendies, agriculture, etc.) ou d'alerte (à la maison, pour les personnes âgées ou malades), etc.
7. Les systèmes incluant des réseaux de capteurs, d'actionneur d'identification sans contact.

La réalisation d'un système miniaturisé dans la plupart des cas est complexe. Cela est dû à ses faibles dimensions et à l'hétérogénéité entre les différents matériaux qui le composent.

En pratique, une puce désigne un système complet ou un composant qui peut être inclus dans un ensemble (laboratoire sur puce), avec plusieurs fonctionnalités intégrées dans ces dispositifs qui permettent ainsi de répondre à des nombreuses applications. Quel que soit le type de puce réalisée, la taille, le poids et la consommation d'énergie restent faibles. Cependant selon la complexité de la puce le coût peut être élevé ou pas. Néanmoins, l'intérêt de la miniaturisation est généralement de réduire les coûts et d'intégrer des capteurs et des circuits sur le même dispositif.

Parmi les systèmes miniaturisés connus, les systèmes micro-électromécaniques (MEMS) ont été étudiés et développés depuis des décennies en raison de leurs applications commerciales prometteuses dans de nombreux domaines <sup>[32]</sup>.

Les microsystèmes développés durant ces dernières années sont caractérisés par leur multidisciplinarité (Figure 1. 4). Cela est due à l'interférence avec des divers domaines, tels que : la microélectronique, la micromécanique, la photonique, la radiofréquence et les technologies de conception, la micro-optique, la chimie, la biochimie et l'électromagnétique. Néanmoins cela augmente la complexité de la réalisation et la compréhension des phénomènes qui interviennent au sein de la puce.

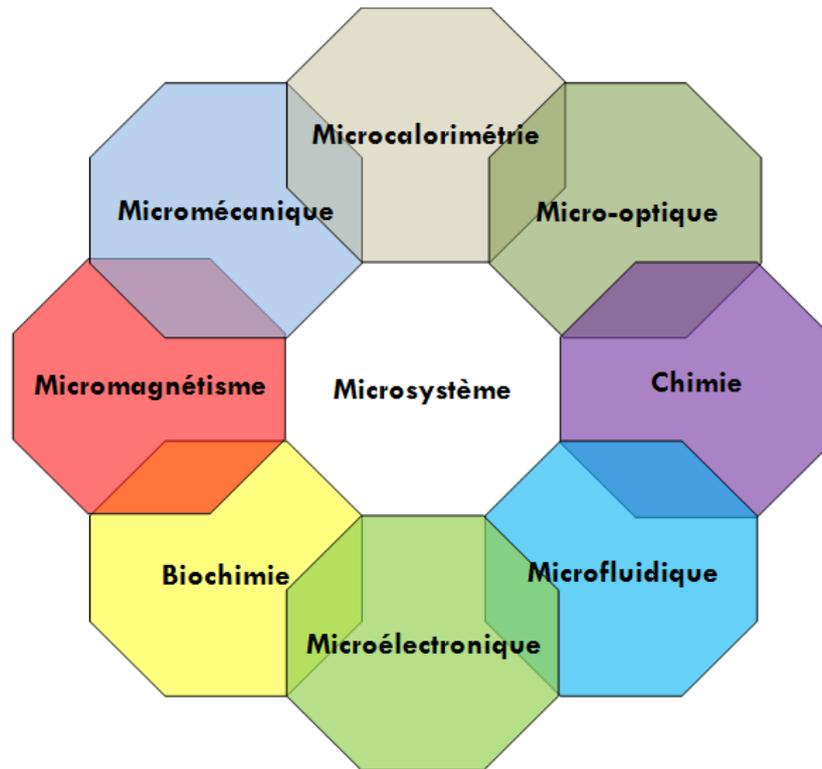


Figure 1. 4 : Multidisciplinarité dans la conception et la réalisation des puces microfluidiques [33]

### 1.2.1. Réalisation des puces microfluidiques

La technologie des microsystèmes (MST) a favorisé le développement de composants miniaturisés ou des systèmes qui réunissent des composants mécaniques et électriques, ouvrant ainsi la porte à de nombreuses possibilités de miniaturisation dans plusieurs domaines. Il y a de nombreuses appellations pour désigner la technologie des microsystèmes. Malgré ces différentes dénominations, le procédé de fabrication est identique. Ainsi en Europe on parle de « Microsystems Technology » ou (MST), aux États-Unis on dit « Micro-Electro-Mechanical Systems » ou (MEMS) et au Japon cette technologie est appelée « Micromachines ». Le procédé le plus répandu est l'élimination sélective de certaines parties du substrat (de silicium généralement) ou la déposition des couches supplémentaires de façon à construire des composants micromécaniques ou électromécaniques.

Le choix de la technique pour la réalisation d'un système miniaturisé est lié aux types de matériaux qui le constituent. Les techniques de fabrication des puces sont diverses. Elles sont généralement dérivées des techniques de fabrication en couches telles que la gravure et l'impression laser 3D [34], la photolithographie [35], soft-lithographique [36] et récemment la photoablation laser [37]. À part cette dernière, ces techniques d'usinage ont un point commun,

qui est l'utilisation du silicium comme support et une résine pour faire les microstructures. Les lasers excimer sont utilisés dans de nombreux procédés de MEMS / NEMS, y compris les sources d'exposition photolithographiques laser pulsé LIGA processus, Laser-Plasma Déposition, ainsi que des systèmes de micro-usinage.

### 1.2.1.1. La lithographie et diverses techniques

Inventée par Aloys Senefelder en 1796 en Allemagne, la lithographie (du grec : lithos, « pierre » et graphein, « écrire ») est une technique d'impression à plat qui permet la création et la reproduction à de multiples exemplaires d'un tracé exécuté à l'encre ou au crayon sur une pierre calcaire. La lithographie est un procédé dans lequel l'image des motifs formant un dispositif est transférée dans un matériau.

D'une manière générale la lithographie nécessite trois étapes:

1. dépôt d'une résine photosensible (tournette)
2. insolation (nécessite un alignement)
3. immersion dans une solution afin de dissoudre la résine insolée ou non (positive ou négative).

On distingue deux classes de lithographie : conventionnelle et non-conventionnelle <sup>[38]</sup>. La première classe concerne les techniques qui impliquent une interaction entre un faisceau incident (photons, électrons...) et un substrat solide dont la structure est modifiée chimiquement par cette interaction.

Parmi ces techniques on cite la lithographie optique (ou photolithographie). La photolithographie est la technique de structuration la plus utilisée dans l'industrie électronique. Le processus consiste à enduire un substrat (généralement du silicium) d'une couche fonctionnelle, puis avec une couche photosensible. Grâce à un masque définissant le contour d'une forme en deux dimensions, la photolithographie permet de reproduire la forme géométrique souhaitée par projection photographique des zones transparentes du masque avec une précision de l'ordre du micron. L'impression s'effectue sur la couche mince de résine photosensible déposée sur un support généralement appelé le substrat ou le wafer <sup>[39, 40]</sup>.

Grâce au procédé biocompatible développé pour la structuration photolithographique de poly (éthylène glycol) (PEG) hydrogels, les microstructures PEG ont été appliquées avec succès à la fabrication d'électrodes enzymatiques <sup>[41]</sup>, le pH des dispositifs MEMS <sup>[42]</sup>, capteurs et optiques <sup>[43]</sup>. La photolithographie peut être utilisée pour générer des structures par photoablation des protéines pré-adsorbées sur une surface de silicium ou de verre <sup>[44]</sup>.

Bien que la lithographie optique ou photolithographie soit l'une des techniques les plus établies pour la microfabrication dans le cas des couches inorganiques, elle s'avère compliquée pour les couches organiques et les protéines, car le processus implique une irradiation et plusieurs étapes humides en présence des solvants organiques agressifs qui endommagent les molécules organiques <sup>[36]</sup>.

D'autre part, les coûts élevés associés à l'équipement de photolithographie, et la nécessité de l'accès aux salles blanches, font de cette technique un inconvénient pour les biologistes <sup>[45]</sup>. Les inconvénients de la photolithographie ont permis le développement d'autres techniques non-conventionnelles telle que la lithographie molle « soft-lithographie » qui est une alternative à la photolithographie dans le cas des surfaces à motifs utilisés en biochimie et en biologie.

Les techniques non-conventionnelles désignent les méthodes autres que celles utilisant des résines photo ou électro-sensibles. Développée par G.M. Whitesides, la lithographie molle est une technique qui permet la réalisation de structures dont les dimensions latérales peuvent aller de 30 nm à plusieurs centaines de microns <sup>[46, 47]</sup>. La lithographie molle utilise un tampon en élastomère obtenu en faisant polymériser une couche de PDMS contre les motifs d'un moule en silicium réalisé par lithographie conventionnelle <sup>[48]</sup>. Cette technique regroupe un ensemble de méthodes dérivées parmi lesquelles, la plus connue est l'impression par microcontact ( $\mu$ CP) <sup>[49]</sup>, dans laquelle le tampon est utilisé pour faire de l'encrage moléculaire, en transférant par contact sur le substrat un tapis moléculaire recouvrant le tampon.

La lithographie molle a été utilisée avec succès pour la réalisation de microstructures sur des surfaces courbes <sup>[50]</sup>, structures magnétiques et des dispositifs optiques <sup>[48]</sup>. Néanmoins, la résolution est limitée par la taille des motifs du moule en PDMS (les motifs sub-100 nm se déforment lorsque le facteur de forme est élevé) <sup>[51, 52]</sup>, ainsi que par la diffusion des molécules en dehors des zones de contacts qui élargit les motifs de petites tailles <sup>[53]</sup>.

### 1.2.1.2. Gravure

Il existe une autre technique de réalisation des puces, qui est la gravure. D'une manière générale, la gravure permet d'enlever de la matière (matériau ou substrat) soit pour définir un motif, soit pour permettre aux pièces mobiles de bouger. La complexité de la gravure réside dans l'épaisseur des couches à graver. Dans la réalisation des puces par gravure on utilise généralement le silicium comme substrat <sup>[54]</sup>.

On peut réaliser la gravure soit par voie humide (utilisation de solutions chimiques qui peuvent dissoudre le silicium par réactions d'oxydo-réduction et par dissolution des oxydes formés) ou soit par voie sèche (utilisation de plasmas : gaz très réactifs constitués d'un mélange d'électrons, d'ions, d'atomes et de molécules).

Les deux types de gravure peuvent avoir un caractère isotrope (le profil de la gravure est symétrique dans toutes les directions de la région attaquée) ou anisotrope (une direction donnée est privilégiée, permettant d'obtenir des profils de gravure directionnels).

La Figure 1. 5 résume les différentes étapes de réalisation de MEMS, en passant par les étapes de photolithographie, gravure d'aluminium, nitrure et silicium et d'oxyde.

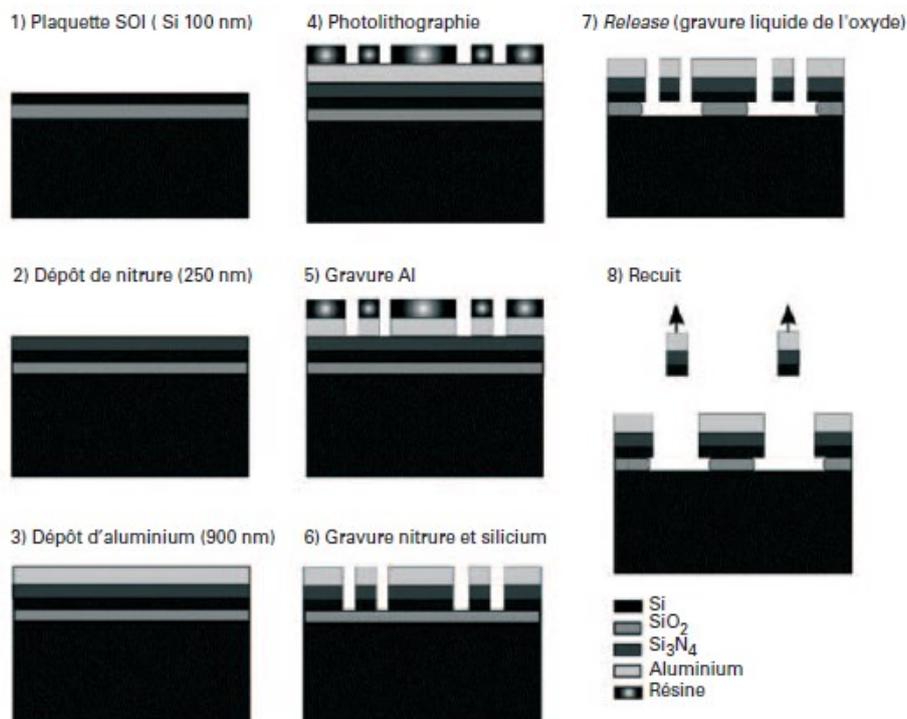


Figure 1. 5 : Étapes technologiques de MEMS réalisées sur des couches sacrificielles [55].

### 1.2.1.3. Photoablation par laser Excimer

Le terme ablation désigne en latin enlèvement « ablatio », donc l'ablation laser se réfère à l'éjection du matériau induite par le laser [56]. L'ablation par le laser des polymères a été appliquée pour la première fois dans les années 80 [57-59]. La technique consiste à détruire de la matière suite à une irradiation laser (UV). Dans le cas des polymères cela conduit à la désintégration des chaînes polymériques exposées, voir la Figure 1. 6.

Durant ces dernières décennies des progrès considérables ont été réalisés pour la compréhension du processus de l'ablation des polymères. La photoablation d'un polymère est généralement décrite par les modèles thermiques, photothermiques ou photochimiques, que ce soit individuellement ou combinés [57, 60].

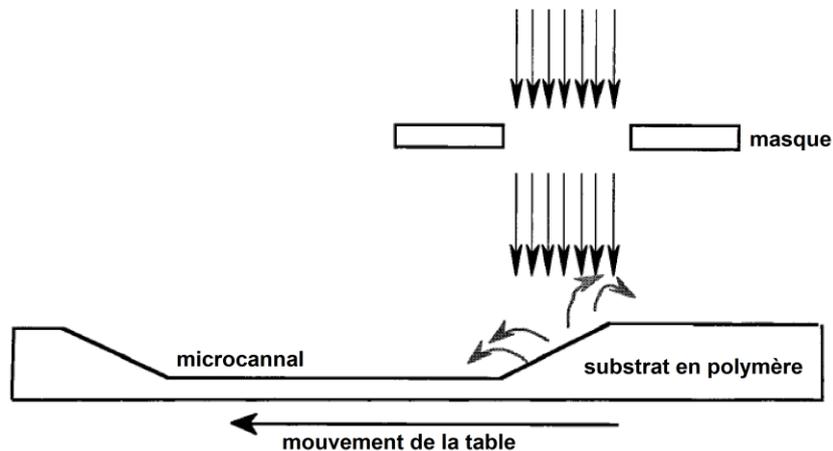


Figure 1. 6 : Représentation schématique de la photoablation dynamique. Les fragments photoablatés sont partiellement redéposés sur la surface de microcanaux [61].

Cependant, la conception des polymères par des interactions photochimiques a l'avantage de ne pas avoir la redéposition des débris du matériel, car le produit de la réaction est sous forme gazeuse [57].

Les paramètres qui décrivent l'ablation sont le taux d'ablation ( $d(F)$ ), le seuil de fluence ( $F_{th}$ ) (ou le seuil typique) et le coefficient d'absorption effectif  $\alpha_{eff}$ , selon cette équation [62, 63] :

$$d(F) = \frac{1}{\alpha_{eff}} \ln\left(\frac{F}{F_{th}}\right) \quad \text{Équation 1}$$

Avec :  $F$  décrit la profondeur de matière enlevée par impulsion,  $F_{th}$  est défini comme étant le minimum de la fluence, où le début de l'ablation est observé et  $\alpha_{eff}$  donne des informations sur le mécanisme de l'ablation.

Le comportement des polymères vis-à-vis de la source de lumière incidente permet de les classer en deux catégories, qui dépendent de l'intensité d'absorption et de la longueur d'onde du laser [64].

Ainsi, pour les polymères fortement absorbants l'ablation est fixée à un seuil de fluence critique et le taux d'ablation (profondeur de matière enlevée par impulsion) est indépendant du nombre d'impulsions et augmente sensiblement en logarithmique avec une fluence supérieure

au seuil de fluence <sup>[64]</sup>. Des travaux récents sur polyimide et le poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) conteste ce résultat <sup>[65, 66]</sup>. Pour les polymères qui absorbent faiblement à la longueur d'onde d'irradiation, un phénomène appelé incubation est parfois observé <sup>[64]</sup>. L'incubation est le phénomène d'ablation au-dessus du seuil typique, dû à des changements induits dans le matériel irradié par un laser à faible intensité (chauffage thermique, changements structuraux, création de centres colorés, etc.) <sup>[64, 67, 68]</sup>.

Il existe plusieurs techniques qui permettent de caractériser l'ablation d'un matériau. Le principe est soit de mesurer la profondeur de l'ablation (profilométrique) ou la masse de la matière enlevée (gravimétrique) <sup>[69-71]</sup>. Les méthodes utilisées peuvent influencer les paramètres de l'ablation <sup>[59]</sup>. Ainsi, un net seuil d'ablation peut être défini si on utilise certaines méthodes profilométriques telles que l'interférométrie optique <sup>[72]</sup>, la microscopie électronique à balayage (MEB) <sup>[62]</sup>, la microscopie à force atomique (AFM) <sup>[61]</sup> et des techniques profilométriques qui utilisent la réflexion ou l'acoustique <sup>[59]</sup>.

De plus une augmentation exponentielle de la profondeur de l'ablation proche du seuil appelée queue d'Arrhenius est observée avec les méthodes gravimétriques telles que la microbalance à quartz et la spectroscopie de masse <sup>[73]</sup>, un résultat que contestent Dumont et coll. <sup>[69]</sup>.

Depuis l'application du laser pour l'ablation des polymères, plusieurs travaux de recherches se sont intéressés à la compréhension du mécanisme mis en jeu. La maîtrise du mécanisme permettra la conception de nouveaux matériaux ou l'optimisation des processus industriels existant déjà <sup>[69]</sup>.

D'une manière générale, différents mécanismes peuvent intervenir dans l'ablation d'un matériau :

*Modèles photochimiques:* Une excitation électronique résultante de la rupture directe de la liaison; l'état excité d'absorption peut être inclus (modèle à deux niveaux) <sup>[52, 59, 74, 75]</sup>.

*Modèles photothermiques:* L'excitation électronique sur une échelle de temps de la picoseconde, conduit à la rupture thermique des liaisons <sup>[76]</sup>.

*Modèles photophysiques:* Ils incluent les deux modèles (thermique et non thermique) <sup>[77]</sup>.

*Modèles photomécaniques:* C'est un processus dans lequel l'absorption d'une impulsion laser conduit à un stress mécanique qui engendre une rupture et l'éjection du matériau <sup>[78]</sup>.

Ces modèles tiennent compte des contraintes mécaniques dues à la formation d'espèces de petite taille dans le matériau, ainsi que du passage des ondes acoustiques <sup>[77]</sup>. Paltauf et

*coll.* <sup>[79]</sup> ont montré le rôle des procédés photomécaniques et la possibilité d'effectuer à basse température une ablation à froid.

D'autres part, les mécanismes d'ablation peuvent être classés par les modèles de surface et de volume, ainsi on définit :

1. Le modèle photochimique de volume dans lequel le processus d'ablation de la masse du matériau est considéré. On suppose qu'une rupture directe des liaisons dans la chaîne polymère est induite par l'absorption des photons <sup>[62, 70]</sup>. Le modèle prévoit des seuils d'ablation et des profondeurs d'ablation qui sont en dépendance logarithmique du nombre d'impulsions laser. Ce modèle suppose que l'ablation ait lieu après l'absorption complète de l'impulsion laser <sup>[60]</sup>.
2. Le modèle photochimique de surface dans lequel on considère que le matériau est constitué de plusieurs monocouches, caractérisées par une vitesse de l'interface entre la phase gazeuse et condensée qui dépend explicitement de la température de surface ou de l'intensité du laser <sup>[57, 80]</sup>. Ce modèle implique généralement un temps d'interaction plus long et une grande fluence du laser. L'introduction d'une interface film/air en mouvement permet de considérer que l'ablation a lieu dès les premiers instants de l'interaction laser/matière. Néanmoins, les modèles photochimiques ne prévoient pas la survenue d'une queue d'Arrhenius <sup>[81, 82]</sup>.
3. Le modèle thermique en surface (développé principalement pour l'ablation métallique) suppose une thermalisation rapide de l'énergie du laser avec des ruptures des liaisons. Il prédit la survenue d'une queue d'Arrhenius. Ce modèle ne tient pas compte des seuils d'ablation, comme on l'observe dans les polymères <sup>[83-85]</sup>.
4. Le modèle photothermique en volume est souvent trop simpliste, car on néglige le mouvement de l'interface gaz-solide, ce qui se traduit par une élévation anormale de la température <sup>[65, 86]</sup>. Le modèle photothermique, suppose que le transfert d'énergie est rapide par rapport au taux d'enlèvement de matière <sup>[65]</sup>. Ce modèle ne parvient pas à rendre compte de l'existence de queue d'Arrhenius <sup>[85]</sup>. Toutefois, les modèles thermiques ont du mal à décrire une ablation brusque et rapide <sup>[87]</sup>.

Arnold et *coll.* <sup>[88]</sup> ont démontré que la combinaison entre ces modèles peut mieux prédire le mécanisme mis en jeu dans l'ablation de certains matériaux. Ainsi la combinaison entre le modèle photochimique en volume avec le modèle thermique en surface conduit au modèle photothermique en volume. Ce modèle considère une rupture photothermique des liaisons à l'intérieur du matériau (une réaction chimique de premier ordre avec influence d'Arrhenius à

la température). L'ablation commence lorsque la densité des liaisons brisées à la surface atteint une valeur critique. Ces modèles permettent de représenter des seuils d'ablations et la queue d'Arrhenius.

### 1.2.2. Différents types de transduction dans les puces microfluidiques

Le choix du type de transduction à réaliser dans un microsystème dépendra de l'étude physique et chimique à effectuer. Ainsi, on distingue au moins trois grands types de transductions, qui sont : optique, piézoélectrique et électrochimique.

#### 1.2.2.1. Transduction optique

La détection à l'échelle micrométrique nécessite une cellule et un montage de grande sensibilité et de précision dont le coût est abordable. Durant plusieurs années, la détection optique a été la technique la plus utilisée pour diverses applications. Cela est dû aux nombreux types de détection optique existant, tels que la détection dans le visible <sup>[89]</sup> ultrasonique <sup>[90]</sup>, fluorescence luminescence <sup>[89]</sup> et dans la résonance plasmonique de surface <sup>[91],[92]</sup>.

Le développement des techniques de détection optique a ouvert la voie à leur application dans les systèmes miniaturisés, tel que la diffusion Raman exaltée en surface (Surface-enhanced Raman scattering (SERS) en anglais) <sup>[91]</sup>. Cette technique spectroscopique combine l'usage de la microsonde Raman avec l'analyse de composés déposés sur des nanostructures métalliques. Le signal Raman des molécules est très fortement exalté lorsque celles-ci sont liées à des structures nanométriques d'or ou d'argent.

Yazdi et *coll.* <sup>[91]</sup> ont montré la possibilité d'adapter le SERS en systèmes miniaturisés pour la détection des biomolécules, tels que la mélamine et la thirame avec des limites de détection de 63 ppb et 50 ppt, respectivement. Les travaux de Docherty et *coll.* <sup>[93]</sup> ont montré la sensibilité et la fiabilité du SERS pour la détection en puce microfluidique. Les résultats obtenus sur trois oligonucléotides d'ADN marqué par un colorant ont montré que les signaux du SERS permettent la détection simultanée de plusieurs espèces dans une même puce. Malgré la sensibilité du SERS en microcanaux, cette technique reste très coûteuse, car l'enregistrement du signal optique nécessite un dispositif optique d'acquisition très performant et ultrasensible.

### 1.2.2.2. Transduction piézoélectrique

L'effet piézoélectrique a été découvert en 1880 par Pierre et Jacques Curie. La piézoélectricité est un effet réversible. L'effet piézoélectrique direct est la propriété d'un matériau à générer un déplacement électrique en son sein lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques. Quant à l'effet piézoélectrique inverse, c'est la propriété d'un matériau à se déformer lorsqu'il est soumis à un champ électrique. Les matériaux piézoélectriques fournissent un mécanisme de transduction direct pour convertir des signaux provenant des domaines mécaniques aux domaines électriques et vice versa.

Dans les capteurs piézoélectriques, la fréquence de résonance et l'amplitude sont déterminées par les propriétés physiques du matériau constituant le dispositif et surtout par les entrées mécaniques du capteur <sup>[94]</sup>. L'intégration des matériaux piézoélectriques en couches minces dans les microsystèmes (surtout les systèmes micro-électromécaniques) leur offre un certain nombre d'avantages, en raison des mouvements importants qui peuvent être générés avec une faible hystérésis et des fortes densités d'énergie disponibles <sup>[95, 96]</sup>.

Les principaux matériaux en couche mince utilisés dans les MEMS sont le nitrure d'aluminium (AlN), le titanate de zirconate (PZT) et l'oxyde de zinc (ZnO) <sup>[97]</sup>. À titre d'exemple, le PZT, qui est utilisé comme couche mince dans les MEMS, offre un certain nombre d'avantages à ces dispositifs en leur fournissant des grands mouvements avec une faible hystérésis dans des applications telles que des miroirs d'actionnement <sup>[98]</sup>.

L'intérêt de l'utilisation de matériau piézoélectrique dans le fonctionnement des microsystèmes est dû à sa résonance relativement simple aux hautes fréquences, ainsi qu'à sa bonne stabilité thermique.

Bien que des progrès considérables aient été accomplis dans le développement de dispositifs actionnés électro-statiquement avec des hautes fréquences de résonance, ils nécessitent des techniques de dessin sophistiqués <sup>[95]</sup>. En revanche, les résonateurs piézoélectriques avec des fréquences de résonance dans la grande gamme du MHz au GHz sont largement utilisés dans les microscopes acoustiques <sup>[99]</sup>.

Les capteurs piézoélectriques ne nécessitent pas beaucoup d'énergie, cela rend les MEMS piézoélectriques intéressants pour les capteurs de faibles besoins en énergie <sup>[100]</sup>. Les microsystèmes piézoélectriques ont une grande variété d'application. Cela comprend des résonateurs à ondes acoustiques <sup>[101]</sup>, capteurs ultrasoniques <sup>[102]</sup>, les accéléromètres <sup>[103]</sup> et les capteurs microfluidiques <sup>[104, 105]</sup>.

### 1.2.2.3. Transduction électrique et électrochimique

La nécessité d'avoir un capteur miniaturisé, transportable, avec moins de composants a permis le développement des capteurs électriques (chimique ou biochimique) <sup>[106]</sup>. De plus le développement des méthodes de détection électrique et électrochimique par l'intégration de microélectrodes a ouvert la voie au développement de la détection électrique et électrochimique dans les microsystèmes. En effet, le développement des techniques de microfabrication dans but de produire des microélectrodes a été déterminant pour l'électroanalyse <sup>[106]</sup>.

L'avantage de réaliser des détecteurs à transduction électrique est d'avoir des capteurs électriques et électrochimiques portables avec une utilisation facile, une grande performance dans la détection, une faible demande en énergie (la source du signal de mesure se traduit uniquement à un générateur de tension). De plus, ils comportent moins de composants sur des dimensions très petites, ce qui réduit considérablement le volume du microsystème <sup>[107]</sup>.

D'une manière générale, les capteurs électriques exploitent un signal électrique (courant ou potentiel) soit par ampérométrie, voltamétrie <sup>[108], [109]</sup> ou impédance <sup>[110]</sup>.

#### 1.2.2.3.1. Potentiométrie

On comprend par le terme microsystèmes potentiométriques, les systèmes qui ont été fabriqués au moins en partie à l'aide de la photolithographie ou d'autres techniques de micro-usinages et incorporent une mesure électrique ou électrochimique. Cette définition exclut le vaste groupe de capteurs électrochimiques potentiométriques à l'aide des microélectrodes. La raison de cette exclusion est que les microélectrodes sont une version réduite de leur analogue macroscopique et leur fonction est similaire à une macroélectrode. <sup>[111]</sup>.

Du point de vue pratique, un microsystème à traduction potentiométrique devrait inclure un contact conducteur, une électrode de référence et un microcanal pour l'écoulement du fluide sur les surfaces de détection <sup>[112]</sup>.

La microfabrication des capteurs potentiométriques a plusieurs avantages par rapport aux électrodes conventionnelles, notamment par les dimensions du système de mesure qui est peu coûteuse <sup>[113]</sup>. Les microdispositifs « lab-on-a-chip » sont réalisés par l'adaptation des détecteurs potentiométriques aux milieux fluides sur des surfaces de petite taille.

Des systèmes microfluidiques à détection potentiométrique ont été développés et caractérisés, parmi ceux-ci, on peut citer les prototypes de microanalyseur basés sur des mesures potentiométriques pour la détermination simultanée du nitrate et du chlorure <sup>[114]</sup>.

Depuis l'apparition des méthodes de miniaturisations, plusieurs microcapteurs potentiométriques ont été développés pour diverses applications en chimie analytique et en biochimie, telles que la détection des nitrates <sup>[113]</sup>, la triméthoprimine <sup>[112]</sup>, des protéines <sup>[111, 115]</sup> et du pH <sup>[116, 117]</sup>. La réalisation des récepteurs à base de céramique-cuite à basse température (The low temperature co-fired ceramic ou LTCC) pour des microsystèmes potentiométriques (appelé  $\mu$ POT) offre de bonnes propriétés électriques et mécaniques, ainsi qu'une fiabilité et la stabilité des mesures <sup>[112]</sup>. Schoning et *coll.* <sup>[118]</sup> ont développé un microcapteur potentiométrique en silicium poreux, dont la couche microporeuse est formée par gravure électrochimique. Ainsi, la surface microstructurée permet l'élargissement de la zone active du microcapteur ce qui augmente la capacité mesurée.

Lakard et *coll.* <sup>[117]</sup> ont développé des microcapteurs potentiométrique de pH basés sur des films de polypyrrole électro-synthétisés, dont les électrodes sont usinées par photolithographie. L'étude a montré que les films minces de polypyrrole donnent les meilleures réponses potentiométriques, généralement linéaires aux variations de pH dans la gamme de 2 à 11.

### 1.2.2.3.2. Ampérométrie et voltamétrie

L'ampérométrie et la voltamétrie <sup>[119]</sup> associent la mesure du courant électrique de l'électrode par rapport à une électrode de référence en solution. Cette approche est du type courant continu (DC) ou pseudo DC, qui change les conditions à l'électrode.

Les microsystèmes à transduction ampérométrique ont une large application dans la biodétection <sup>[120]</sup>. Certains des capteurs sont conçus sous la forme de microréacteurs fabriqués en utilisant la technologie de micro-usinage ou de confinement <sup>[121] [122]</sup>. La recherche dans le domaine des biocapteurs et capteurs ampérométriques a été initiée par Clark en 1956 par l'étude des électrodes à oxygène <sup>[123]</sup>. Dans les microsystèmes ampérométriques, le courant mesuré avec une grande sensibilité dépend linéairement de la concentration à détecter. Cette sensibilité est montrée dans les travaux de Pijanowska et *coll.* <sup>[120]</sup> appliqués à la détection de la glucose oxydase. Ces biocapteurs ont également l'avantage d'être plus rapides, moins coûteux et plus disponibles que les biocapteurs conductimétriques et potentiométriques <sup>[124]</sup>.

D'autres travaux se sont intéressés à la mesure de l'activité enzymatique par un microsystème à transduction ampérométrique et voltamétrique, utilisant des protéines greffées à la surface des microélectrodes. Ces microsystèmes ont la caractéristique de donner une

réponse rapide <sup>[125]</sup>. Les résultats ont montré une grande linéarité entre les réponses mesurées du biocapteur et les concentrations de l'échantillon à analyser (2-propanol).

De plus, les microsystèmes à transduction ampérométrique et voltamétrique ont été adaptés avec succès en électrophorèse capillaire, réalisée dans une puce pour la détection des phénols toxiques <sup>[126]</sup> et de colorants alimentaires synthétiques <sup>[127]</sup>.

### 1.2.2.3.3. Impédancemétrie

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode bien établie. Ainsi, le besoin d'accéder à des mesures plus sensibles et plus précises dans les microsystèmes a ouvert la voie au développement des capteurs ayant une transduction par impédance électrique ou électrochimique.

L'intégration des mesures d'impédance dans les microsystèmes est réalisée pour mesurer la conductivité électrique des liquides <sup>[128]</sup>, les propriétés diélectriques des particules en suspensions <sup>[129]</sup>, <sup>[130]</sup>, les propriétés des membranes de types cellule cancéreuse <sup>[131]</sup>, les cinétiques des réactions enzymatiques <sup>[132]</sup>.

Parmi les domaines où les mesures d'impédance sont les plus employées, on trouve la biologie et la biochimie. Dans la littérature en rapport avec la biodétection, on trouve plusieurs capteurs à transduction impédancemétrique. En biologique la mesure de l'impédance est une méthode non-invasive pour le comptage, l'identification et la détection des fonctions cellulaires <sup>[129]</sup>.

Park et *coll.* <sup>[133]</sup> ont amélioré un système microfluidique développé auparavant par Ferrier et *coll.* <sup>[134]</sup>. Le microsystème a été utilisé pour la détection de microbilles en polystyrène et de cellules cancéreuses humaines MCF7. Le microsystème réalisé contient à sa surface un canal microfluidique et deux électrodes planes d'actionnement parallèles pour la diélectrophorèse (DEP) sur la microbille et la cellule, et un réservoir de piégeage contenant des électrodes les mesures d'impédance juste après les électrodes de la DEP. Les cellules et les microbilles sont électriquement manipulées par la DEP appliquée. L'étude a montré que les variations de l'impédance enregistrée sont en relation avec le piégeage et libération de la microbille et de la cellule dans le réservoir.

Ayliffe et *coll.* <sup>[135]</sup> furent les premiers à démontrer la possibilité de détecter la présence d'une particule isolée par cytométrie en utilisant la mesure de l'impédance dans un dispositif de microfluidique. Le principe consiste à mesurer l'impédance électrique lors du passage

d'une particule ou d'une cellule à travers un microcanal ayant des électrodes disposées à sa surface de manière à détecter chaque particule qui passe [136].

Hediger et *coll.* [137] se sont intéressés à la réalisation d'un système microfluidique à transduction impédancemétrique pour la détection dans le domaine biomédical. Le microsystème est réalisé par gravure au plasma sur un substrat en silicone, avec des électrodes de mesure en platine. Les premiers tests de sensibilité du microsystème dans un milieu ionique (NaCl) à différentes concentrations ont été positifs. Le module de l'impédance enregistrée entre 10 kHz à 100 Hz est inversement proportionnel à concentrations de NaCl. Une résistance plus grande est obtenue pour les faibles concentrations.

D'autres microsystèmes à transduction impédancemétrique en mode non contact sont apparus dans les dernières décennies. Dans mon travail de thèse nous avons utilisé ce type de microsystème dont l'historique et les avantages seront développés dans la partie suivante.

Il est à noter que dans l'optique du laboratoire sur puce, la détection dans les microsystèmes n'est qu'un module. Sen et *coll.* [138] ont réalisé un microsystème qui a plusieurs modules. Le microsystème réalisé contient un module pour l'extraction par filtration, un capteur magnétique (utilisation des billes magnétiques) et un détecteur optique (la fluorescence). Un exemple de ces microsystèmes est montré dans la Figure 1. 7 [33].

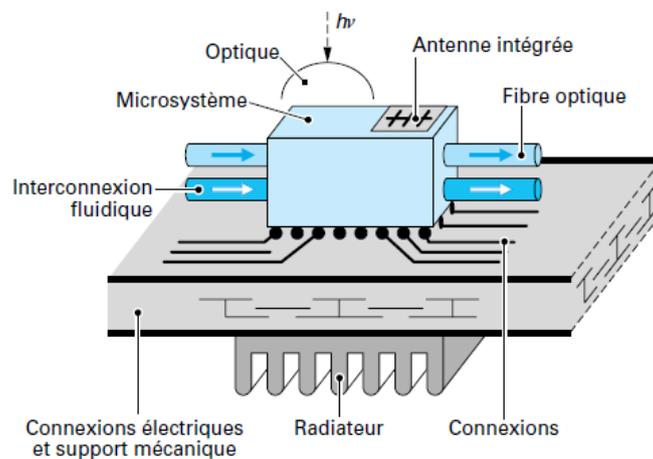


Figure 1. 7 :Assemblages électrique, fluide et optique dans un microsystème [33].

### 1.3. Puces microfluidiques en mode non contact

Un microsystème avec un module de détection en mode non contact a la particularité d'avoir des microélectrodes de mesures isolées du canal microfluidique par une couche diélectrique. La configuration en mode non contact a plusieurs avantages par rapport au mode

en contact. Ainsi les problèmes liés au contact microélectrode / solution sont éliminés, tels que la passivation de la surface des électrodes, la formation de bulles dues au dégagement gazeux, etc. [139]. De plus, l'isolement des microélectrodes de la solution permet de travailler avec des solutions corrosives [140].

Dans les années 70, les travaux de Alder et *coll.* [140] sur un système miniaturisé en mode non contact ont montré la possibilité de mesurer la conductivité électrique d'une solution de KCl dans les très hautes fréquences (115 MHz) avec un seuil de détection de 2 ppm. Cela a ouvert la voie à diverses études dans les microsystèmes en mode non contact telles que : l'isotachophoresis [141], [142], l'électrophorèse capillaire [143], mesure de la conductivité électrique [144], étudier les écoulements des liquides [128], [145] et gaz [146] en microfluidique, détection de particule (gouttelette) [147], la détection des protéines [148] et l'étude de la cinétique des réactions enzymatiques [149].

Parmi ces études, la mesure de la conductivité électrique en non contact a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [128], [147], [150], [151], [152], [153], [154]. La technique est appelée « couplage capacitif de détection de conductivité sans contact ( $C^4D$ ) » ou « la détection de conductivité sans contact (CCD) » [144]. Une meilleure compréhension des caractéristiques de la cellule de conductivité en non contact peut être obtenue par une étude de l'effet de la géométrie de la cellule sur la réponse en spectroscopie d'impédance.

C'est dans ce contexte que les travaux de Chen et *coll.* [155] sur un microsystème de détection de conductivité en non contact ( $C^4D$ ) ont été menés. Par conséquent, l'impédance mesurée dans une microcellule  $C^4D$  est en grande partie définie par la distance entre les électrodes, ainsi que de leurs longueurs. Les résultats montrent que l'augmentation de l'impédance est proportionnelle à la distance entre les électrodes et de leurs longueurs. Ils ont constaté que le couplage des électrodes à la paroi extérieure du capillaire est nécessaire. Ces résultats sont utiles pour comprendre les caractéristiques en impédance de la cellule  $C^4D$  pour améliorer sa performance en seuil de détection.

Schuchert-Shi et *coll.* [149] ont utilisé l'électrophorèse capillaire avec la détection de conductivité en mode non contact pour quantifier directement l'ammonium produit lors de la conversion enzymatique de l'urée en présence d'uréase. Les résultats ont permis de déterminer les caractéristiques de réactions enzymatiques telles que la vitesse maximale,  $V_{max}$ , de l'ordre de  $5,1 \text{ mmol mL}^{-1} \text{ min}^{-1}$  et la constante de Michaelis – Menten,  $K_m$ , estimée à 16 mM. Par ailleurs, le procédé a été appliqué avec succès pour la détermination de l'urée dans des

échantillons cliniques de sang humain en utilisant un capillaire classique dans un microdispositif<sup>[149]</sup>.

D'autres travaux de recherche ont exploité les caractéristiques physiques des milieux en mesurant l'impédance dans les très hautes fréquences (entre 1 MHz à 10 MHz), afin de détecter des écoulements de gouttelettes d'eau et d'huile dans un canal microfluidique en utilisant des détecteurs en non contact pour la détection de conductivité<sup>[147]</sup>. Les électrodes de mesure sont séparées du microcanal par un capillaire en verre, dont l'impédance est modélisée par une capacité. Les résultats obtenus montrent la sensibilité de la méthode pour le suivi des variations du module de l'impédance lors du passage de chaque gouttelette dans le microcanal. Cela s'est traduit par des variations de la capacité et de la résistance en solution, dues à la différence de permittivité et de conductivité électrique entre l'huile et l'eau.

Les microsystèmes ont bénéficié des travaux de recherche sur la photoablation laser des polymères. Dans les années 1990, Girault et *coll.*<sup>[37]</sup> ont réalisé des systèmes miniaturisés par photoablation laser du polystyrène (PY), polycarbonate (PC), acétate de cellulose (CA) et du polyéthylène téréphtalate (PET). Cette technique permet de réaliser dans un seul matériau une puce microfluidique avec un faible coût. Ainsi, l'observation au microscope électronique à balayage (MEB) et au microscope à force atomique (AFM), des surfaces des microcanaux polymériques photoablatés montre une augmentation de l'hydrophobicité et de la rugosité. Néanmoins, ces deux paramètres sont plus importants dans le cas du PET. Cette caractéristique de surface démontre la capacité de générer un flux électro-osmotique, qui est fonction du champ électrique appliqué, du pH et de la force ionique. Les résultats obtenus montrent une corrélation entre les changements dans les conditions de photoablation de surface et le flux électroosmotique résultant. Cependant, quel que soit le type du polymère photoablaté, le flux électroosmotique est freiné par l'adsorption de protéine, telle que l'albumine de sérum bovin (BSA).

Les microsystèmes en polyéthylène téréphtalates (PET) ont été appliqués à l'étude de l'entraînement des liquides dans un canal microfluidique<sup>[156]</sup>. L'originalité du microsystème réside dans le fait qu'une fine couche d'un gel contenant du L-aphosphatidylcholine (PC), du polyvinylchlorure (PVC) and 2-nitrophenyloctylether (NPOE) sur les électrodes. Le principe repose sur la mesure de la différence de potentiel entre les électrodes à une amplitude de 1 V et une fréquence de 118 Hz. Dans ce cas, un gel électrolyte (composé de chlorure de polyvinyle (PVC) et de 2-nitrophenyloctylether (NPOE) dans lequel le tetrabutylammonium tetrakis(4-chlorophenyl)borate (TBATPBCl) est employé comme l'électrolyte de support, est

déposé à la surface du microcanal. L'expérience a montré l'apparition d'un écoulement Marangoni à l'interface du microcanal, entre une solution aqueuse (phase mobile du KCl) et l'électrolyte organique déposé. D'après les auteurs, le mouvement du fluide est dû aux variations locales de la charge de surface qui engendre un gradient de tension superficielle. Ainsi, l'origine de cet effet est liée à la protonation locale des espèces tensioactives adsorbées à l'interface. En comparaison avec les méthodes de flux électro-osmotique et capillaire, cette nouvelle approche offre un contrôle total vectoriel du déplacement de fluide dans l'ordre du micromètre en utilisant de faibles tensions.

Les premières configurations de puces en PET avec microélectrodes galvaniquement isolées datent de la première publication de Gamby et *coll.* <sup>[157]</sup>. En effet, ce système fut appelé « tomoscopie admittance supercapacitive » (SCAT), basée sur l'observation d'une fine couche de solvant sur un film mince diélectrique par le biais de deux électrodes microbandes. En effet le film diélectrique est pris en sandwich entre d'un côté de la feuille de PET, les deux microélectrodes parallèles, et d'un autre côté un microcanal avec surface chimiquement modifiée où l'adsorption de biomolécules peut être suivie. L'étude est réalisée par application d'une tension alternative de 3 V aux hautes fréquences (1 kHz à 10 MHz) entre les deux électrodes. Cela conduit à l'apparition d'un couplage capacitif à travers la couche diélectrique, et permet ainsi de mesurer l'admittance qui est elle-même liée à l'état de l'interface chimiquement modifiée. Contrairement à la détection de conductivité en mode contact en électrophorèse capillaire, où la composante résistive est mesurée, le SCAT est basée sur la mesure des capacités. Le SCAT permet l'étude en temps réel des interactions électrostatiques analyte/ substrat sur n'importe quel diélectrique ayant une surface modifiée. Cette technique a aussi été appliquée au suivi de l'adsorption des immunoglobulines (IgG) à des très faibles concentrations (jusqu'à 6 fM) <sup>[158]</sup>. Ainsi, des variations de l'impédance aux très hautes fréquences ont été enregistrées en présence des immunoglobulines adsorbées permettant de tracer l'évolution de la capacité à l'interface en fonction de la concentration en IgG.

D'autres travaux plus récents sont basés sur la couplage de la mesure d'impédance électroacoustique dans une configuration de microsystème en mode non contact <sup>[159], [160]</sup> afin de réaliser un biocapteur d'ADN en puce microfluidique. Dans ce cas, une mince couche d'or de 15 nm est déposée à la surface du PET du côté du microcanal, ce qui permet l'adsorption des biomolécules ayant une fonction thiol. Pour ce faire, la piezoélectricité induite par photoablation a été exploitée. La gamme de fréquence balayée est de 2 à 50 MHz avec un

signal d'excitation éléctroacoustique de 10 mV. L'avantage de ce genre de puces éléctroacoustiques est d'avoir une zone de détection 100 fois plus faible que la surface d'un quartz ordinaire qu'il n'est pas possible de miniaturiser. Ainsi une fréquence de résonance à 30 MHz (mode de vibration longitudinale) est observée dans le microsystème à travers l'interface microélectrodes/ PET / or. Le caractère faiblement piézoélectrique observé est attribué au traitement laser du PET qui modifie les propriétés de surface du polymère, augmentant le taux de cristallinité en surface [160]. Les résultats montrent que le biocapteur conçu permet la détection de l'hybridation de brins d'ADN à l'interface en mesurant la variation de la capacité modélisée par un circuit type Buttlerworth-Van Dyke (BVD) représenté par un RLC. Les spectres d'admittance enregistré après des cycles successifs d'hybridation de l'ADN sur la surface d'or ont montré des changements reproductibles des paramètres R, L, et C.

La surface du microcanal dans le microsystème en non contact offre une possibilité d'étudier les interactions polymère-protéine, cela a fait l'objet des travaux de Gamby et coll. [148]. Ainsi l'adsorption de la  $\beta$ -Lactoglobuline dans un microcanal en PET fonctionnalisé a été étudiée dans le domaine des hautes fréquences, allant de 1 MHz à 1 kHz avec une amplitude de 0.5 V. L'adsorption de la  $\beta$ -Lactoglobulin dans le microcanal se fait sur la poly(L-lysine) (PLL) adsorbé au préalable sur des nanoparticules d'or à la surface du PET. On aura alors un système PET/Au/PLL comme le montre la Figure 1. 8.

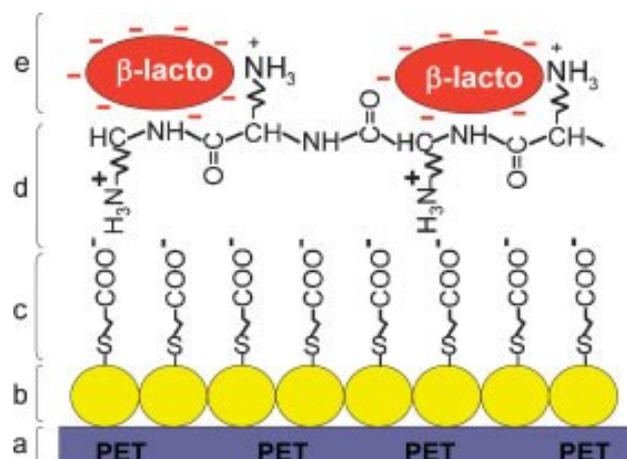


Figure 1. 8 : Détection de la  $\beta$ -lactoglobuline sur la surface du PET. Zone (a) surface du microcanal en PET ; Zone (b) nanoparticules d'or et la procédure de croissance en utilisant hydroxylamine, Zone (c) fonctionnalisation en utilisant l'acide 3-mercaptopropanoïque; Zone (d) adsorption de PLL, Zone (e) détection de la  $\beta$ -lactoglobuline [148].

Les résultats expérimentaux obtenus avec une très bonne reproductibilité montrent que l'admittance enregistrée à la fréquence angulaire de coupure de  $10^{6.46}$  rad.s<sup>-1</sup> varie avec l'adsorption de la macromolécule, conduisant à la modification de la charge de surface. Cela est dû à la modification de la couche de Gouy-Chapman par les charges négative de la  $\beta$ -lactoglobuline à pH 7. La limite de détection est obtenue à  $4 \times 10^{-16}$  M. Les auteurs ont proposé un circuit électrique équivalent qui représente la réponse électrique global du microsysteme. L'ensemble du système PET/Au/PLL est représenté par un circuit RC et le couplage entre les deux microélectrodes à travers la couche du diélectrique par un autre RC. La capacité parasite entre les deux microélectrodes est estimée à 0.1 pF.

### 1.4. Conclusions

Ce chapitre nous a permis de comprendre que le domaine des microsystemes est très vaste. Cela nous a fait comprendre que le choix et le type du microsysteme à réaliser dépendra de plusieurs facteurs, parmi ceux-ci, on peut citer : la physique étudiée, les propriétés du matériau utilisé pour la fabrication du microsysteme, ainsi que les coûts de réalisation et de fonctionnement.

Cette étude bibliographique permet d'entrevoir la complexité du microsysteme en mode non contact utilisé dans ce travail. Une recherche plus approfondie pour expliquer le comportement électrique des polymères, en particulier le PET, nous permettra de modéliser et de prévoir la réponse électrique du microsysteme utilisé.

D'autre part, les différents travaux d'étude sur la photoablation des polymères, montrent que le mécanisme de la photoablation reste une physique très compliquée à comprendre, ce qui a permis l'apparition de plusieurs modèles théoriques. Néanmoins, toutes ces informations serviront comme un support pour réaliser la puce en mode non contact et pour traiter les données issues des mesures expérimentales et de la modélisation réalisées avec une interface électrode/polymère/solution.

## 1.5. Références bibliographiques

- [1] F. Sándor, Polyéthylènetéréphtalates (PET) pour films et feuilles, Techniques de l'ingénieur Matières thermoplastiques : monographies, base documentaire : TIB147DUO (1997).
- [2] D. Jean-Claude, Propriétés diélectriques des polymères, Techniques de l'ingénieur Matériaux pour l'électronique et dispositifs associés, base documentaire : TIB271DUO (1998).
- [3] D.C. Prevorsek, G.A. Tirpak, P.J. Harget, A.C. Reimschuessel, Effects of thermal contraction on structure and properties of PET fibers, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 9 (1974) 733-759.
- [4] L. Ladouce, J. Perez, R. Vassoille, G. Vigier, Non-linear creep behaviour of PET, *J Mater Sci*, 29 (1994) 5399-5406.
- [5] C. Sammon, J. Yarwood, N. Everall, A FTIR-ATR study of liquid diffusion processes in PET films: comparison of water with simple alcohols, *Polymer*, 41 (2000) 2521-2534.
- [6] N.S. Allen, M. Edge, M. Mohammadian, K. Jones, Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): Importance of chain scission versus crystallinity, *European Polymer Journal*, 27 (1991) 1373-1378.
- [7] D. Jean-Claude, Propriétés diélectriques des plastiques, Techniques de l'ingénieur Propriétés générales des plastiques, base documentaire : TIB152DUO (2001).
- [8] B.G. Girija, R.R.N. Sailaja, G. Madras, Thermal degradation and mechanical properties of PET blends, *Polymer Degradation and Stability*, 90 (2005) 147-153.
- [9] J.A. Brydson, 25 - Polyesters, in: *Plastics Materials (Seventh Edition)*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999, pp. 694-743.
- [10] A.J. Peacock, A. Calhoun, Polyesters, in: *Polymer Science*, Hanser, 2006, pp. 353-364.
- [11] G.C. East, M. Rahman, Effect of applied stress on the alkaline hydrolysis of geotextile poly(ethylene terephthalate). Part 1: room temperature, *Polymer*, 40 (1999) 2281-2288.
- [12] K. Ravindranath, R.A. Mashelkar, Polyethylene terephthalate—I. Chemistry, thermodynamics and transport properties, *Chemical Engineering Science*, 41 (1986) 2197-2214.
- [13] B. Kim, V. Koncar, E. Devaux, C. Dufour, P. Viallier, Electrical and morphological properties of PP and PET conductive polymer fibers, *Synthetic Metals*, 146 (2004) 167-174.

- [14] E. Neagu, P. Pissis, L. Apekis, J.L.G. Ribelles, Dielectric relaxation spectroscopy of polyethylene terephthalate (PET) films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30 (1997) 1551.
- [15] E. Henrik, Higher-Order Mode- Coupling Theory Description of Dielectric Relaxation in Polymers, *Dielectrics Newsletter, Scientific Newsletter for Dielectric Spectroscopy*, 18 (2003) 1-3.
- [16] G. Schaumburg, On the Accuracy of dielectric measurements, *Dielectrics Newsletter, Scientific Newsletter for Dielectric Spectroscopy*, 8 (1997).
- [17] W. Graham, K. Dale, Thomas, Phenomenological and Molecular Theories of Dielectric and Electrical Relaxation of Materials, *Application Note Dielectrics* 3(1998) 1-28.
- [18] G. Schaumburg, Overview Modern measurement techniques in Broadband Dielectric Spectroscopy, *Dielectrics Newsletter, Scientific Newsletter for Dielectric Spectroscopy*, 01 (1994) 4-7.
- [19] E. Neagu, P. Pissis, L. Apekis, Electrical conductivity effects in polyethylene terephthalate films, *Journal of Applied Physics*, 87 (2000) 2914-2922.
- [20] M.R. Shoar Abouzari, F. Berkemeier, G. Schmitz, D. Wilmer, On the physical interpretation of constant phase elements, *Solid State Ionics*, 180 (2009) 922-927.
- [21] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films: I. Theory, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) C452-C457.
- [22] M. Musiani, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, Constant-Phase-Element Behavior Caused by Coupled Resistivity and Permittivity Distributions in Films, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011) C424-C428.
- [23] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films: II. Applications, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) C458-C463.
- [24] K. Funke, B. Roling, M. Lange, Dynamics of mobile ions in crystals, glasses and melts, *Solid State Ionics*, 105 (1998) 195-208.
- [25] K. Funke, R.D. Banhatti, S. Brückner, C. Cramer, D. Wilmer, Dynamics of mobile ions in crystals, glasses and melts, described by the concept of mismatch and relaxation, *Solid State Ionics*, 154–155 (2002) 65-74.
- [26] M.G.S. Shah, A.B. Elmi, A. Nazir, S. Shukri, Photoelectric Sensor Based Intelligent Track Racing Car, *Procedia Engineering*, 41 (2012) 588-592.

- [27] S. Fricke, A. Friedberger, H. Seidel, U. Schmid, Micromachined Pressure Sensor Based on Sapphire for High Temperature Applications, in: B. Jakoby, M.J. Vellekoop (Eds.) Eurosensors Xxiv Conference, 2010, pp. 1396-1400.
- [28] M.J. Cima, Microsystem Technologies for Medical Applications, in: J.M. Prausnitz (Ed.) Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, Vol 2, 2011, pp. 355-378.
- [29] J. Coulombe, M. Sawan, J.-F. Gervais, A Highly Flexible System for Microstimulation of the Visual Cortex: Design and Implementation, *Ieee Transactions on Biomedical Circuits and Systems*, 1 (2007) 258-269.
- [30] W. van der Wijngaart, H. Andersson, G. Stemme, Handling of beads in microfluidic devices for biotech applications, in: R.E. Oosterbroek, B. Albert van den (Eds.) *Lab-on-a-Chip*, Elsevier, Amsterdam, 2003, pp. 187-204.
- [31] A.-J. Garcia-Sanchez, F. Garcia-Sanchez, F. Losilla, P. Kulakowski, J. Garcia-Haro, A. Rodriguez, J.-V. Lopez-Bao, F. Palomares, Wireless Sensor Network Deployment for Monitoring Wildlife Passages, *Sensors*, 10 (2010) 7236-7262.
- [32] S. Yuan, Z. Zhou, G. Wang, C. Liu, MEMS-based piezoelectric array microjet, *Microelectronic Engineering*, 66 (2003) 767-772.
- [33] S. Jean, E. Daniel, *Microsystèmes, Techniques de l'ingénieur Électronique analogique, base documentaire : TIB279DUO* (2000).
- [34] O. Sarig-Nadir, N. Livnat, R. Zajdman, S. Shoham, D. Seliktar, Laser Photoablation of Guidance Microchannels into Hydrogels Directs Cell Growth in Three Dimensions, *Biophysical Journal*, 96 (2009) 4743-4752.
- [35] K. Arcaute, B. Mann, R. Wicker, Stereolithography of spatially controlled multi-material bioactive poly(ethylene glycol) scaffolds, *Acta Biomaterialia*, 6 (2010) 1047-1054.
- [36] K.Y. Suh, J. Seong, A. Khademhosseini, P.E. Laibinis, R. Langer, A simple soft lithographic route to fabrication of poly(ethylene glycol) microstructures for protein and cell patterning, *Biomaterials*, 25 (2004) 557-563.
- [37] M.A. Roberts, J.S. Rossier, P. Bercier, H. Girault, UV Laser Machined Polymer Substrates for the Development of Microdiagnostic Systems, *Analytical chemistry*, 69 (1997) 2035-2042.
- [38] C. Acikgoz, M.A. Hempenius, J. Huskens, G.J. Vancso, Polymers in conventional and alternative lithography for the fabrication of nanostructures, *European Polymer Journal*, 47 (2011) 2033-2052.

- [39] K. Ronse, Optical lithography—a historical perspective, *Comptes Rendus Physique*, 7 (2006) 844-857.
- [40] D. Qin, Y. Xia, J. Rogers, R. Jackman, X.-M. Zhao, G. Whitesides, Microfabrication, Microstructures and Microsystems, in: A. Manz, H. Becker (Eds.) *Microsystem Technology in Chemistry and Life Science*, Springer Berlin Heidelberg, 1998, pp. 1-20.
- [41] M.J. Lesho, N.F. Sheppard Jr, Adhesion of polymer films to oxidized silicon and its effect on performance of a conductometric pH sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 37 (1996) 61-66.
- [42] D.J. Beebe, J.S. Moore, J.M. Bauer, Q. Yu, R.H. Liu, C. Devadoss, B.H. Jo, Functional hydrogel structures for autonomous flow control inside microfluidic channels, *Nature*, 404 (2000) 588-590.
- [43] A. Revzin, R.J. Russell, V.K. Yadavalli, W.-G. Koh, C. Deister, D.D. Hile, M.B. Mellott, M.V. Pishko, Fabrication of Poly(ethylene glycol) Hydrogel Microstructures Using Photolithography, *Langmuir*, 17 (2001) 5440-5447.
- [44] J.A. Hammarback, S.L. Palm, L.T. Furcht, P.C. Letourneau, Guidance of neurite outgrowth by pathways of substratum-adsorbed laminin, *J Neurosci Res*, 13 (1985) 213-220.
- [45] R.S. Kane, S. Takayama, E. Ostuni, D.E. Ingber, G.M. Whitesides, Patterning proteins and cells using soft lithography, *Biomaterials*, 20 (1999) 2363-2376.
- [46] Y. Xia, G.M. Whitesides, *Soft Lithography*, *Angewandte Chemie International Edition*, 37 (1998) 550-575.
- [47] Y. Xia, J.A. Rogers, K.E. Paul, G.M. Whitesides, Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures, *Chemical Reviews*, 99 (1999) 1823-1848.
- [48] Y. Xia, E. Kim, X.M. Zhao, J.A. Rogers, M. Prentiss, G.M. Whitesides, Complex Optical Surfaces Formed by Replica Molding Against Elastomeric Masters, *Science*, 273 (1996) 347-349.
- [49] N.L. Jeon, J. Hu, G. Whitesides, M.K. Erhardt, R.G. Nuzzo, Fabrication of Silicon MOSFETs Using Soft Lithography, *Advanced Materials*, 10 (1998) 1466-1469.
- [50] R.J. Jackman, J.L. Wilbur, G.M. Whitesides, Fabrication of submicrometer features on curved substrates by microcontact printing, *Science*, 269 (1995) 664-666.
- [51] A. Bietsch, B. Michel, Conformal contact and pattern stability of stamps used for soft lithography, *Journal of Applied Physics*, 88 (2000) 4310-4318.

[52] E. Delamarche, H. Schmid, B. Michel, H. Biebuyck, Stability of molded polydimethylsiloxane microstructures, *Advanced Materials*, 9 (1997) 741-746.

[53] E. Delamarche, H. Schmid, A. Bietsch, N.B. Larsen, H. Rothuizen, B. Michel, H. Biebuyck, Transport Mechanisms of Alkanethiols during Microcontact Printing on Gold, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 3324-3334.

[54] S. Catherine, P. Sylvain, A. Philippe, M. Stéphane, Microsystèmes : applications et mise en œuvre, *Techniques de l'ingénieur Usinage des matériaux non métalliques*, base documentaire : TIB192DUO (2005).

[55] P. Patrick, A. Gilles, S. Laure, V. Laurie, Les capteurs MEMS Principes de fonctionnement, *Techniques de l'ingénieur Capteurs et méthodes de mesure*, base documentaire : TIB419DUO (2011).

[56] S. Georgiou, F. Hillenkamp, Introduction: Laser Ablation of Molecular Substrates, *Chemical Reviews*, 103 (2003) 317-320.

[57] T. Lippert, J.T. Dickinson, Chemical and Spectroscopic Aspects of Polymer Ablation: Special Features and Novel Directions, *Chemical Reviews*, 103 (2003) 453-486.

[58] R. Srinivasan, V. Mayne-Banton, Self-developing photoetching of poly(ethylene terephthalate) films by far-ultraviolet excimer laser radiation, *Applied Physics Letters*, 41 (1982) 576-578.

[59] L. Urech, T. Lippert, Photoablation of Polymer Materials, in: *Photochemistry and Photophysics of Polymer Materials*, John Wiley & Sons, Inc., 2010, pp. 541-568.

[60] E. Sutcliffe, R. Srinivasan, Dynamics of UV laser ablation of organic polymer surfaces, *Journal of Applied Physics*, 60 (1986) 3315-3322.

[61] J.S. Rossier, P. Bercier, A. Schwarz, S. Loridant, H.H. Girault, Topography, Crystallinity and Wettability of Photoablated PET Surfaces, *Langmuir*, 15 (1999) 5173-5178.

[62] J.E. Andrew, P.E. Dyer, D. Forster, P.H. Key, Direct etching of polymeric materials using a XeCl laser, *Applied Physics Letters*, 43 (1983) 717-719.

[63] R. Srinivasan, B. Braren, R.W. Dreyfus, L. Hadel, D.E. Seeger, Mechanism of the ultraviolet laser ablation of polymethyl methacrylate at 193 and 248 nm: laser-induced fluorescence analysis, chemical analysis, and doping studies, *J. Opt. Soc. Am. B*, 3 (1986) 785-791.

[64] D.J. Krajnovich, Incubation and Photoablation of Poly(methyl methacrylate) at 248 nm. New Insight into the Reaction Mechanism Using Photofragment Translational Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry A*, 101 (1997) 2033-2039.

- [65] D.J. Krajnovich, J.E. Vazquez, Formation of "intrinsic" surface defects during 248 nm photoablation of polyimide, *Journal of Applied Physics*, 73 (1993) 3001-3008.
- [66] D.J. Krajnovich, Near-threshold photoablation characteristics of polyimide and poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Physics*, 82 (1997) 427-435.
- [67] R. Srinivasan, B. Braren, K.G. Casey, Nature of "incubation pulses" in the ultraviolet laser ablation of polymethyl methacrylate, *Journal of Applied Physics*, 68 (1990) 1842-1847.
- [68] G.B. Blanchet, P. Cotts, J.C.R. Fincher, Incubation: Subthreshold ablation of poly(methyl methacrylate) and the nature of the decomposition pathways, *Journal of Applied Physics*, 88 (2000) 2975-2978.
- [69] T. Dumont, R. Bischofberger, T. Lippert, A. Wokaun, Gravimetric and profilometric measurements of the ablation rates of photosensitive polymers at different wavelengths, *Applied Surface Science*, 247 (2005) 115-122.
- [70] S. Lazare, V. Granier, Empirical photoablation rate model exemplified with the etching of polyphenylquinoxaline, *Applied Physics Letters*, 54 (1989) 862-864.
- [71] R. Srinivasan, B. Braren, Ablative photodecomposition of polymer films by pulsed far-ultraviolet (193 nm) laser radiation: Dependence of etch depth on experimental conditions, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 22 (1984) 2601-2609.
- [72] S.G. Hansen, T.E. Robitaille, Laser ablation of a polysilane material, *Journal of Applied Physics*, 62 (1987) 1394-1399.
- [73] S. Lazare, J.C. Soullignac, P. Fragnaud, Direct and accurate measurement of etch rate of polymer films under far-UV irradiation, *Applied Physics Letters*, 50 (1987) 624-625.
- [74] Y. Tsuboi, K. Hatanaka, H. Fukumura, H. Masuhara, The 248-nm Excimer-Laser-Ablation Mechanism of Liquid Benzene Derivatives: Photochemical Formation of Benzyl Radical Leads to Ablation, *The Journal of Physical Chemistry A*, 102 (1998) 1661-1665.
- [75] M.C. Castex, N. Bityurin, C. Olivero, S. Muraviov, N. Bronnikova, D. Riedel, VUV laser ablation of polymers: Photochemical aspect, *Applied Surface Science*, 168 (2000) 175-177.
- [76] P.F. Conforti, M. Prasad, B.J. Garrison, Elucidating the Thermal, Chemical, and Mechanical Mechanisms of Ultraviolet Ablation in Poly(methyl methacrylate) via Molecular Dynamics Simulations, *Accounts of Chemical Research*, 41 (2008) 915-924.
- [77] B. Luk'yanchuk, N. Bityurin, S. Anisimov, A. Malyshev, N. Arnold, D. Bäuerle, Photophysical ablation of organic polymers: the influence of stresses, *Applied Surface Science*, 106 (1996) 120-125.

- [78] B. Steverding, Thermomechanical damage by pulsed lasers, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 4 (1971) 787.
- [79] G. Paltauf, P.E. Dyer, Photomechanical Processes and Effects in Ablation, *Chemical Reviews*, 103 (2003) 487-518.
- [80] A. Vogel, V. Venugopalan, Mechanisms of Pulsed Laser Ablation of Biological Tissues (Chem. Rev. 2003, 103, 577–644. Published on the Web 02/12/03.), *Chemical Reviews*, 103 (2003) 2079-2079.
- [81] M. Hauer, D.J. Funk, T. Lippert, A. Wokaun, Laser ablation of polymers studied by ns-interferometry and ns-shadowgraphy measurements, *Applied Surface Science*, 208–209 (2003) 107-112.
- [82] N. Bityurin, UV etching accompanied by modifications. Surface etching, *Applied Surface Science*, 138–139 (1999) 354-358.
- [83] G.V. Treyz, R. Scarmozzino, J.R.M. Osgood, Deep ultraviolet laser etching of vias in polyimide films, *Applied Physics Letters*, 55 (1989) 346-348.
- [84] N. Arnold, B. Luk'yanchuk, N. Bityurin, A fast quantitative modelling of ns laser ablation based on non-stationary averaging technique, *Applied Surface Science*, 127–129 (1998) 184-192.
- [85] N. Bityurin, N. Arnold, B. Luk'yanchuk, D. Bäuerle, Bulk model of laser ablation of polymers, *Applied Surface Science*, 127–129 (1998) 164-170.
- [86] S. Küper, J. Brannon, K. Brannon, Threshold behavior in polyimide photoablation: Single-shot rate measurements and surface-temperature modeling, *Applied Physics A*, 56 (1993) 43-50.
- [87] N. Arnold, N. Bityurin, D. Bäuerle, Laser-induced thermal degradation and ablation of polymers: bulk model, *Applied Surface Science*, 138–139 (1999) 212-217.
- [88] N. Arnold, N. Bityurin, Model for laser-induced thermal degradation and ablation of polymers, *Applied Physics A*, 68 (1999) 615-625.
- [89] W.A. Lyon, S.M. Nie, Confinement and detection of single molecules in submicrometer channels, *Analytical chemistry*, 69 (1997) 3400-3405.
- [90] W.E. Moerner, L. Kador, OPTICAL-DETECTION AND SPECTROSCOPY OF SINGLE MOLECULES IN A SOLID, *Physical Review Letters*, 62 (1989) 2535-2538.

- [91] S.H. Yazdi, I.M. White, Optofluidic surface enhanced Raman spectroscopy microsystem for sensitive and repeatable on-site detection of chemical contaminants, *Analytical chemistry*, 84 (2012) 7992-7998.
- [92] T. Lang, T. Hirsch, C. Fenzl, F. Brandl, O.S. Wolfbeis, Surface plasmon resonance sensor for dissolved and gaseous carbon dioxide, *Analytical chemistry*, 84 (2012) 9085-9088.
- [93] F.T. Docherty, P.B. Monaghan, R. Keir, D. Graham, W.E. Smith, J.M. Cooper, The first SERRS multiplexing from labelled oligonucleotides in a microfluidics lab-on-a-chip, *Chemical Communications*, 0 (2004) 118-119.
- [94] S. Tadigadapa, K. Mateti, Piezoelectric MEMS sensors: state-of-the-art and perspectives, *Measurement Science and Technology*, 20 (2009) 092001.
- [95] S. Trolier-McKinstry, P. Muralt, Thin Film Piezoelectrics for MEMS, *Journal of Electroceramics*, 12 (2004) 7-17.
- [96] H. Liu, C. Lee, T. Kobayashi, C.J. Tay, C. Quan, Piezoelectric MEMS-based wideband energy harvesting systems using a frequency-up-conversion cantilever stopper, *Sensors and Actuators A: Physical*, 186 (2012) 242-248.
- [97] S. Laurent, Microsystèmes capteurs de gaz sélectifs au dioxyde d'azote associant structures semi-conducteurs et filtres chimiques (indigo ou/et nanomatériaux carbonés), destinés au contrôle de la qualité de l'air, thèse, (2012).
- [98] L. Chengkuo, H. Fu-Li, T. Kobayashi, K. Kah How, P.V. Ramana, X. Wenfeng, Y. Bin, T. Chee Wei, D. Pinjala, A 1-V Operated MEMS Variable Optical Attenuator Using Piezoelectric PZT Thin-Film Actuators, *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 15 (2009) 1529-1536.
- [99] Y. Ito, K. Kushida, K. Sugawara, H. Takeuchi, A 100-MHz ultrasonic transducer array using ZnO thin films, *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, 42 (1995) 316-324.
- [100] R. Andosca, T.G. McDonald, V. Genova, S. Rosenberg, J. Keating, C. Benedixen, J. Wu, Experimental and theoretical studies on MEMS piezoelectric vibrational energy harvesters with mass loading, *Sensors and Actuators A: Physical*, 178 (2012) 76-87.
- [101] R. Ruby, 11E-2 Review and Comparison of Bulk Acoustic Wave FBAR, *SMR Technology*, in: *Ultrasonics Symposium, 2007. IEEE, 2007*, pp. 1029-1040.
- [102] P.M. Martin, M.S. Good, J.W. Johnston, G.J. Posakony, L.J. Bond, S.L. Crawford, Piezoelectric films for 100-MHz ultrasonic transducers, *Thin Solid Films*, 379 (2000) 253-258.

- [103] S.P. Beeby, J.N. Ross, N.M. White, Design and fabrication of a micromachined silicon accelerometer with thick-film printed PZT sensors, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 10 (2000) 322.
- [104] C. Ayela, L. Nicu, Micromachined piezoelectric membranes with high nominal quality factors in newtonian liquid media: A Lamb's model validation at the microscale, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123 (2007) 860-868.
- [105] D. James, S.M. Scott, Z. Ali, W.T. O'Hare, Chemical sensors for electronic nose systems, *Microchimica Acta*, 1 (2005) 1-17.
- [106] J.S. Rossier, M.A. Roberts, R. Ferrigno, H.H. Girault, Electrochemical Detection in Polymer Microchannels, *Analytical chemistry*, 71 (1999) 4294-4299.
- [107] V. Tsouti, C. Boutopoulos, I. Zergioti, S. Chatzandroulis, Capacitive microsystems for biological sensing, *Biosensors & bioelectronics*, 27 (2011) 1-11.
- [108] C. Berggren, G. Johansson, Capacitance Measurements of Antibody–Antigen Interactions in a Flow System, *Analytical chemistry*, 69 (1997) 3651-3657.
- [109] C. Berggren, B. Bjarnason, G. Johansson, Capacitive Biosensors, *Electroanalysis*, 13 (2001) 173-180.
- [110] J.S. Daniels, N. Pourmand, Label-Free Impedance Biosensors: Opportunities and Challenges, *Electroanalysis*, 19 (2007) 1239-1257.
- [111] J. Janata, Potentiometric microsensors, *Chemical Reviews*, 90 (1990) 691-703.
- [112] S.A.A. Almeida, E. Arasa, M. Puyol, C.S. Martinez-Cisneros, J. Alonso-Chamarro, M.C.B.S.M. Montenegro, M.G.F. Sales, Novel LTCC-potentiometric microfluidic device for biparametric analysis of organic compounds carrying plastic antibodies as ionophores: Application to sulfamethoxazole and trimethoprim, *Biosensors and Bioelectronics*, 30 (2011) 197-203.
- [113] S.S.M. Hassan, H.E.M. Sayour, S.S. Al-Mehrezi, A novel planar miniaturized potentiometric sensor for flow injection analysis of nitrates in wastewaters, fertilizers and pharmaceuticals, *Analytica Chimica Acta*, 581 (2007) 13-18.
- [114] N. Ibáñez-García, M. Baeza, M. Puyol, R. Gómez, M. Batlle, J. Alonso-Chamarro, Biparametric Potentiometric Analytical Microsystem Based on the Green Tape Technology, *Electroanalysis*, 22 (2010) 2376-2382.
- [115] T. Ahuja, I.A. Mir, D. Kumar, Rajesh, Potentiometric urea biosensor based on BSA embedded surface modified polypyrrole film, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134 (2008) 140-145.

- [116] M.J. Natan, D. Belanger, M.K. Carpenter, M.S. Wrighton, pH-sensitive nickel(II) hydroxide-based microelectrochemical transistors, *The Journal of Physical Chemistry*, 91 (1987) 1834-1842.
- [117] B. Lakard, O. Segut, S. Lakard, G. Herlem, T. Gharbi, Potentiometric miniaturized pH sensors based on polypyrrole films, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 122 (2007) 101-108.
- [118] M.J. Schöning, F. Ronkel, M. Crott, M. Thust, J.W. Schultze, P. Kordos, H. Lüth, Miniaturization of potentiometric sensors using porous silicon microtechnology, *Electrochimica Acta*, 42 (1997) 3185-3193.
- [119] S.E. Rosenwald, N. Dontha, W.G. Kuhr, A Laser Ablation Method for the Spatial Segregation of Enzyme and Redox Sites on Carbon Fiber Microelectrodes, *Analytical chemistry*, 70 (1998) 1133-1140.
- [120] D.G. Pijanowska, A.J. Sprenkels, W. Olthuis, P. Bergveld, A flow-through amperometric sensor for micro-analytical systems, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 91 (2003) 98-102.
- [121] T. Laurell, J. Drott, L. Rosengren, Silicon wafer integrated enzyme reactors, *Biosensors and Bioelectronics*, 10 (1995) 289-299.
- [122] H. Hinkers, C. Sundermeier, R. Lürick, F. Walfort, K. Cammann, M. Knoll, Amperometric microelectrode array in containment technology, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 27 (1995) 398-400.
- [123] L.C. Clark, MONITOR AND CONTROL OF BLOOD AND TISSUE OXYGEN TENSIONS, *Transactions American Society for Artificial Internal Organs*, 2 (1956) 41-&.
- [124] S.V. Dzyadevych, V.N. Arkhypova, A.P. Soldatkin, A.V. El'skaya, C. Martelet, N. Jaffrezic-Renault, Amperometric enzyme biosensors: Past, present and future, *IRBM*, 29 (2008) 171-180.
- [125] Y. Chao, H. Yue, B.L. Hassler, R.M. Worden, A.J. Mason, Amperometric Electrochemical Microsystem for a Miniaturized Protein Biosensor Array, *Biomedical Circuits and Systems*, *IEEE Transactions on*, 3 (2009) 160-168.
- [126] J. Wang, M.P. Chatrathi, B. Tian, Capillary electrophoresis microchips with thick-film amperometric detectors: separation and detection of phenolic compounds, *Analytica Chimica Acta*, 416 (2000) 9-14.
- [127] N. Dossi, R. Toniolo, A. Pizzariello, S. Susmel, F. Perennes, G. Bontempelli, A capillary electrophoresis microsystem for the rapid in-channel amperometric detection of synthetic dyes in food, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 601 (2007) 1-7.

- [128] F. Opekar, P. Tůma, K. Štulík, Contactless Impedance Sensors and Their Application to Flow Measurements, *Sensors*, 13 (2013) 2786-2801.
- [129] T. Sun, H. Morgan, Single-cell microfluidic impedance cytometry: a review, *Microfluid Nanofluid*, 8 (2010) 423-443.
- [130] G.M. Dittami, H.E. Ayliffe, C.S. King, R.D. Rabbitt, A Multilayer MEMS Platform for Single-Cell Electric Impedance Spectroscopy and Electrochemical Analysis, *Journal of microelectromechanical systems : a joint IEEE and ASME publication on microstructures, microactuators, microsensors, and microsystems*, 17 (2008) 850-862.
- [131] J.-L. Hong, K.-C. Lan, L.-S. Jang, Electrical characteristics analysis of various cancer cells using a microfluidic device based on single-cell impedance measurement, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 173 (2012) 927-934.
- [132] M. Faure, M. Kechadi, B. Sotta, J. Gamby, B. Tribollet, Contact Free Impedance Methodology for Investigating Enzymatic Reactions into Dielectric Polymer Microchip, *Electroanalysis*, 5 (2013) 1151-1158.
- [133] H. Park, D. Kim, K.-S. Yun, Single-cell manipulation on microfluidic chip by dielectrophoretic actuation and impedance detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 150 (2010) 167-173.
- [134] G.A. Ferrier, A.N. Hladio, D.J. Thomson, G.E. Bridges, M. Hedayatipoor, S. Olson, M.R. Freeman, Microfluidic electromanipulation with capacitive detection for the mechanical analysis of cells, *Biomicrofluidics*, 2 (2008) 044102-044113.
- [135] H.E. Ayliffe, A. Bruno Frazier, R.D. Rabbitt, Electric impedance spectroscopy using microchannels with integrated metal electrodes, *Microelectromechanical Systems, Journal of*, 8 (1999) 50-57.
- [136] M. Evander, A.J. Ricco, J. Morser, G.T.A. Kovacs, L.L.K. Leung, L. Giovangrandi, Microfluidic impedance cytometer for platelet analysis, *Lab on a Chip*, 13 (2013) 722-729.
- [137] S. Hediger, A. Sayah, M.A.M. Gijs, Fabrication of a novel microsystem for the electrical characterisation of cell arrays, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 56 (1999) 175-180.
- [138] A. Sen, T. Harvey, J. Clausen, A microsystem for extraction, capture and detection of E-coli O157:H7, *Biomed Microdevices*, 13 (2011) 705-715.
- [139] M. Pumera, Contactless conductivity detection for microfluidics: Designs and applications, *Talanta*, 74 (2007) 358-364.

- [140] J.F. Alder, P.K.P. Drew, A non-intrusive very high-frequency conductivity detector for continuous flow monitoring, *Analytica Chimica Acta*, 110 (1979) 325-328.
- [141] B. Gaš, M. Demjančenko, J. Vacík, High-frequency contactless conductivity detection in isotachopheresis, *Journal of Chromatography A*, 192 (1980) 253-257.
- [142] J. Vacík, J. Zuska, I. Muselasová, Improvement of the performance of a high-frequency contactless conductivity detector for isotachopheresis, *Journal of Chromatography A*, 320 (1985) 233-240.
- [143] A.J. Zemann, E. Schnell, D. Volgger, G.K. Bonn, Contactless Conductivity Detection for Capillary Electrophoresis, *Analytical chemistry*, 70 (1998) 563-567.
- [144] J.G.A. Brito-Neto, J.A. Fracassi da Silva, L. Blanes, C.L. do Lago, Understanding Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detection in Capillary and Microchip Electrophoresis. Part 1. Fundamentals, *Electroanalysis*, 17 (2005) 1198-1206.
- [145] M. Nádherná, F. Opekar, K. Štulík, Properties of the Contactless Impedance Detector with Insulated Wire Electrodes Placed Inside the Flowing Liquid Stream, *Electroanalysis*, 19 (2007) 2413-2418.
- [146] V. Pavlíček, F. Opekar, K. Štulík, Application of Contactless Impedance Detection to Determination of Substances in Gaseous Phase, *Electroanalysis*, 23 (2011) 1325-1328.
- [147] B.P. Cahill, R. Land, T. Nacke, M. Min, D. Beckmann, Contactless sensing of the conductivity of aqueous droplets in segmented flow, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 159 (2011) 286-293.
- [148] J. Gamby, J.P. Abid, B. Tribollet, H.H. Girault, Nanomosaic network for the detection of proteins without direct electrical contact, *Small*, 4 (2008) 802-809.
- [149] A. Schuchert-Shi, P.C. Hauser, Monitoring the enzymatic conversion of urea to ammonium by conventional or microchip capillary electrophoresis with contactless conductivity detection, *Analytical Biochemistry*, 376 (2008) 262-267.
- [150] M. Vazquez, C. Frankenfeld, W.K.T. Coltro, E. Carrilho, D. Diamond, S.M. Lunte, Dual contactless conductivity and amperometric detection on hybrid PDMS/glass electrophoresis microchips, *Analyst*, 135 (2010) 96-103.
- [151] Z. Huang, W. Jiang, X. Zhou, B. Wang, H. Ji, H. Li, A new method of capacitively coupled contactless conductivity detection based on series resonance, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143 (2009) 239-245.

[152] D. Shen, D. Li, X. Yang, Y. Zhu, J. Dong, Q. Kang, Application of a low impedance contactless conductometric detector for the determination of inorganic cations in capillary monolithic column chromatography, *Talanta*, 84 (2011) 42-48.

[153] J. Zhao, Z. Chen, X. Li, J. Pan, A novel microchip based on indium tin oxide coated glass for contactless conductivity detection, *Talanta*, 85 (2011) 2614-2619.

[154] Z. Huang, J. Long, W. Xu, H. Ji, B. Wang, H. Li, Design of capacitively coupled contactless conductivity detection sensor, *Flow Measurement and Instrumentation*, 27 (2012) 67-70.

[155] C. Chang Guo, L. Lei Guang, S. Yu Jun, L. Yu Ping, AC impedance characteristics of capacitively coupled contactless conductivity detector cell in capillary electrophoresis, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 6959-6962.

[156] H.J. Lee, D.J. Fermín, R.M. Corn, H.H. Girault, Marangoni flow in micro-channels, *Electrochemistry Communications*, 1 (1999) 190-193.

[157] J. Gamby, J.-P. Abid, H.H. Girault, Supercapacitive Admittance Tomoscopy, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 13300-13304.

[158] J. Gamby, J.P. Abid, M. Abid, J.P. Ansermet, H.H. Girault, Nanowires Network for Biomolecular Detection Using Contactless Impedance Tomoscopy Technique, *Analytical chemistry*, 78 (2006) 5289-5295.

[159] J. Gamby, M. Lazerges, C. Pernelle, H. Perrot, H.H. Girault, B. Tribollet, Electroacoustic miniaturized DNA-biosensor, *Lab on a Chip*, 7 (2007) 1607-1609.

[160] J. Gamby, M. Lazerges, H.H. Girault, C. Deslouis, C. Gabrielli, H. Perrot, B. Tribollet, Electroacoustic Polymer Microchip as an Alternative to Quartz Crystal Microbalance for Biosensor Development, *Analytical chemistry*, 80 (2008) 8900-8907.



## **Chapitre 2 : Techniques expérimentales et modélisation par éléments finis**



## Chapitre 2

2.1.	Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	63
2.2.	Impédance d'une surface rugueuse.....	67
2.3.	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	71
2.4.	Modélisation par les éléments finis « ComsolMultiphysics ».....	72
2.4.1.	Construction du modèle .....	72
2.4.1.1.	Champ électrique.....	73
2.4.1.1.1.	Mise en équations .....	73
2.4.1.1.2.	Conditions dans les domaines et conditions initiales et aux limites .....	75
2.4.1.2.	Transfert de matière et adsorption .....	77
2.4.1.2.1.	Mise en équation.....	77
2.4.1.2.2.	Conditions dans les domaines et conditions initiales et aux limites .....	77
2.4.1.3.	Maillage de la géométrie .....	79
2.4.2.	Résolution des équations du champ électrique et du transfert de matière .....	81
2.4.2.1.	Choix du solveur.....	81
2.4.2.2.	Pré-conditionnement .....	82
2.5.	Conclusion.....	83
2.6.	Référence bibliographiques .....	84



## 2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'emploi des techniques non stationnaires permet de séparer les différentes réactions élémentaires dans la mesure où elles ont des constantes de temps suffisamment distinctes.

L'impédance électrochimique est une technique qui repose sur la mesure d'une fonction de transfert entre la réponse en courant (potentiel) à une perturbation de faible amplitude du potentiel (ou courant) du système électrode/solution.

Le principe de l'impédance électrochimique est d'imposer à un potentiel constant de polarisation  $E_0$  (qui peut être nul), un potentiel sinusoïdal  $\Delta E(t)$  de faible amplitude et ensuite d'enregistrer la réponse en courant du système. Inversement,  $\Delta I(t)$  peut être superposé au courant  $I_0$  et le potentiel enregistré (Figure 2. 1).

Si la perturbation en potentiel est de la forme :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \quad \text{équation 2. 1}$$

avec: 
$$\Delta E(t) = |\Delta E| \sin \omega t \quad \text{équation 2. 2}$$

et  $\omega$  : pulsation en rad/s.

Alors l'impédance électrochimique, grandeur complexe, est définie à chaque pulsation  $\omega$

par : 
$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = |Z| e^{j\varphi} \quad \text{équation 2. 3}$$

Où  $j^2 = -1$  et  $\Delta E(\omega)$  et  $\Delta I(\omega)$  sont appelées amplitudes complexes, correspondantes aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles  $\Delta E(t)$  et  $\Delta I(t)$  respectivement,  $|Z|$  représente le module et  $\varphi$  l'argument de l'impédance.

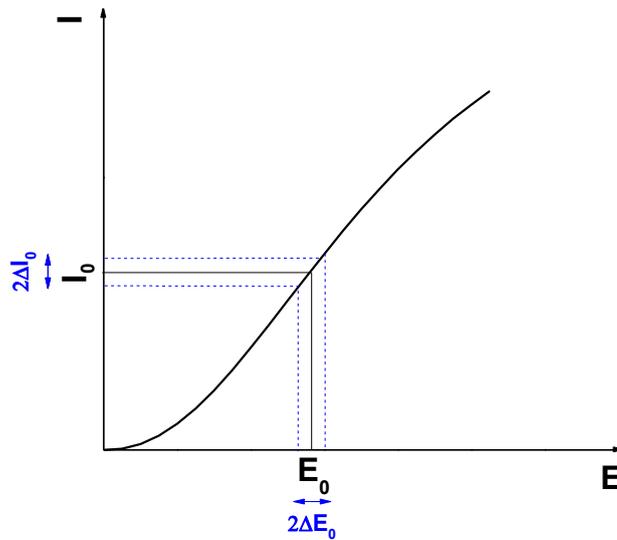


Figure 2. 1 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire P ( $E_0, I_0$ ).

La dépendance de  $|\Delta I|$  à la pulsation  $\omega$  implique que  $|Z|$  est fonction de la fréquence.  $Z(\omega)$  peut aussi être exprimée en terme de partie réelle ( $Z'(\omega)$ ) et partie imaginaire ( $Z''(\omega)$ ), selon la relation suivante :

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad \text{équation 2. 4}$$

$Z'(\omega)$  et  $Z''(\omega)$  ont pour unité Ohm ( $\Omega$ ).

L'impédance peut être représentée dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées cartésiennes  $x$  et  $y$  sont respectivement  $Z'(\omega)$  et  $Z''(\omega)$ . Cette représentation est appelée diagramme de Nyquist, un exemple dans le cas d'un circuit représenté par une association en parallèle de la résistance du milieu avec sa capacité faradique (noté par R//C) est montré la Figure 2. 2(a). Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. Il peut être aussi représenté en fonction de la fréquence en échelle logarithmique, appelée diagramme de Bode (Figure 2. 2(b)), dans ce cas on représente le module de l'impédance, qui est égale à :

$$|Z(\omega)| = \sqrt{(Z'(\omega))^2 + (Z''(\omega))^2} \quad \text{équation 2. 5}$$

La phase est donnée par :

$$\varphi = \arctan\left(\frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)}\right) \quad \text{équation 2. 6}$$

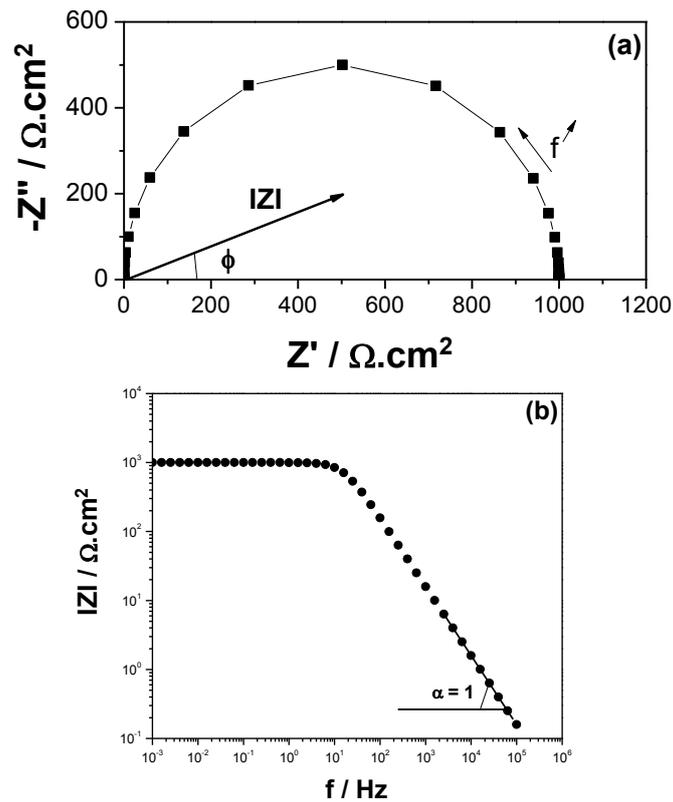


Figure 2. 2 : Représentation de l'impédance. (a) Diagramme de Nyquist.(b) Diagramme de Bode.

L'impédance d'électrode est une fonction à la fois de la fréquence et du point de polarisation  $P (I_0, E_0)$  (Figure 2. 1). La limite haute fréquence du diagramme fournit la valeur de la résistance d'électrolyte  $R_e$ . Quant à la limite basse fréquence, elle équivaut à  $(R_e + R_p)$ ,  $R_p$  porte le nom de résistance de polarisation, définit comme l'inverse de la pente en  $P$  de la courbe courant potentiel stationnaire corrigée de la chute ohmique ainsi :

$$R_p = \left. \frac{dE}{dI} \right|_{(E_0, I_0)} \quad \text{équation 2. 7}$$

Entre ces deux limites, la dépendance en fréquence de  $Z(\omega)$ , c'est-à-dire son comportement non résistif, provient de :

- la contribution capacitive de la double couche électrochimique, illustrant une modification de la répartition des charges électriques à l'interface (déficit ou excès d'électrons du côté de l'électrode et excès ou défaut de charges ioniques du côté de l'électrolyte),

- la contribution faradique liée au courant électrique et la réaction électrochimique (transfert d'électrons à travers l'interface).

En termes d'impédance, la charge de la double couche est représentée par une capacité  $C_d$  (en  $F/cm^2$ ). Quant au processus faradique, il est décrit par une impédance  $Z_F(\omega)$ , dite impédance faradique.

Si les courants capacitifs et faradiques sont supposés additionnés, alors l'interface métal/électrolyte est représentée par le circuit électronique général de la Figure 2. 3 qui est appelé aussi circuit de Randles.

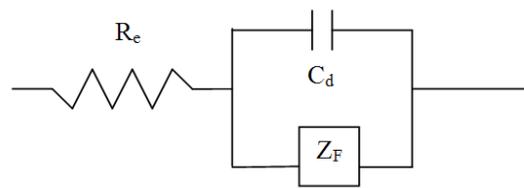


Figure 2. 3 Circuit de Randles.

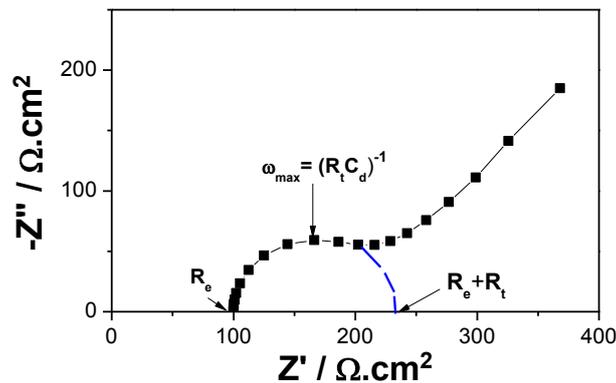


Figure 2. 4 : Diagramme de Nyquist du circuit de Randles.

La représentation du circuit de Randles sur le plan complexe est représentée dans la Figure 2. 4. Dans ce cas, l'impédance d'électrode se calcule à l'aide de la relation suivante :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_F(\omega)}{1 + j\omega C_d Z_F(\omega)} \quad \text{équation 2. 8}$$

L'impédance faradique  $Z_F(\omega)$  est une combinaison de plusieurs impédances. Elle comprend toujours un terme résistif appelé le transfert de charge  $R_t$  et, selon les mécanismes des impédances de concentrations d'espèces électroactives en solution (impédance de diffusion-convection) et/ou en phase adsorbée.

Expérimentalement les mesures des impédances sont effectuées en utilisant un dispositif contenant à un analyseur de fréquence (type FRA 1255) couplé à une interface diélectrique Solartron 126. L'interface diélectrique contrôlée par un logiciel Smart, est caractérisée par une large gamme de fréquence, de 1 mHz à 20 MHz. Ce qui permettra l'extension des intervalles des d'impédance par l'analyseur de fréquence FRA.

L'interface diélectrique est généralement utilisée pour mesurer une impédance élevée sur un matériau isolant, ce qui est le cas du polyéthylène téréphtalate. En effet, la gamme de mesure du courant du système varie de 6 mA à 100 fA, ce qui permet d'effectuer des mesures de très hautes impédances (100  $\Omega$  à 100 T $\Omega$ ).

### 2.2. Impédance d'une surface rugueuse

La mesure de l'impédance dépend de plusieurs paramètres physiques et chimiques. Ainsi la nature de la surface sur laquelle l'impédance est mesurée aura un effet sur la réponse globale du système étudié. Dans le cas où la surface est rugueuse ou poreuse, la mesure de l'impédance est affectée par la nature de la surface, ce qui est observé sur les diagrammes d'impédances expérimentaux.

Borisova et Ershler <sup>[1]</sup> furent les premiers à avoir mis en évidence un effet éventuel de la rugosité de surface sur les mesures d'impédance. En effet, ils ont observé la dépendance en fréquence de la capacité de double couche qui diminue sensiblement en changeant l'état de surface après la fusion sous forme d'une gouttelette d'une petite partie du métal peu avant les mesures.

De plus Grahame <sup>[2]</sup> et Delahay <sup>[3]</sup> ont aussi mis en évidence les conséquences possibles de la rugosité de la surface des électrodes sur les mesures d'impédance. D'autres auteurs ont montré l'effet de la rugosité de surface n' excluant pas l'effet du courant faradique dans leur interprétation <sup>[4]</sup>.

Après ces nombreuses observations, De Levie <sup>[5], [6]</sup> a modélisé l'effet de la rugosité de surface observée par les mesures d'impédance en admettant une distribution de l'impédance non faradique de l'interface à l'intérieur de la cavité. Cela a permis de corriger certaines interprétations erronées qui ont précédé la publication des travaux de De Levie <sup>[5]</sup>.

Dans le modèle de De Levie, on suppose que l'électrode rugueuse contient des rainures en forme de V de profondeur,  $l$ , de largeur,  $2h$ , et une longueur pratiquement infinie, comme le montre la Figure 2. 5. La considération d'une longueur infinie (selon l'axe  $z$ ) permet de

réduire le modèle en deux dimensions. Une réduction supplémentaire à un problème à une dimension peut être obtenue en supposant que chaque demi-rainure (voir Figure 2. 6) peut être décrite comme une ligne de transmission conique, à savoir une ligne de transmission ayant une impédance longitudinale et transversale (par unité de longueur) qui varie en fonction de  $x$ .

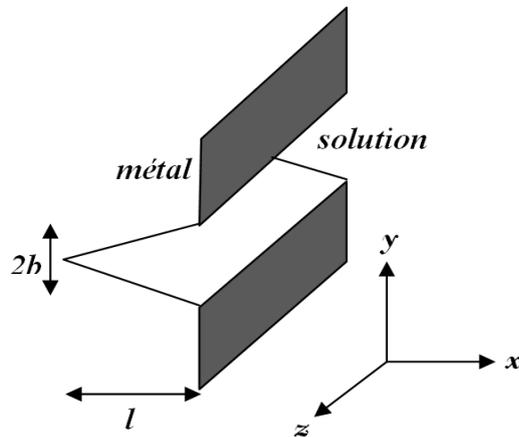


Figure 2. 5 : une rainure en forme de coin à la surface de l'électrode.

Par unité de longueur et dans la direction de  $z$  on a :

$$R(x)dx = \rho \frac{dx}{x} = \rho \cdot \cot \beta \frac{dx}{x} \quad \text{équation 2. 9}$$

$$\frac{Z(x)}{dx} = \frac{\zeta \cos \beta}{dx} \quad \text{équation 2. 10}$$

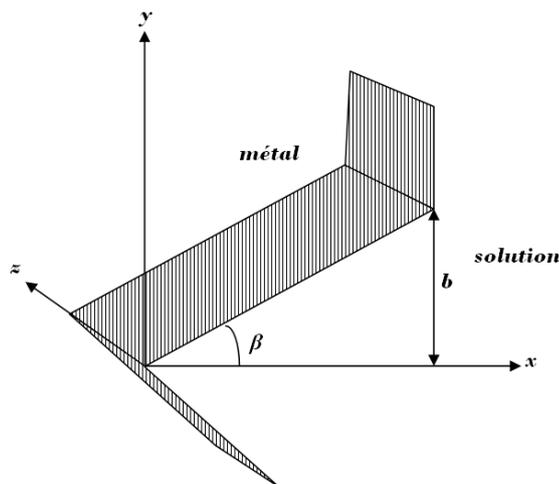


Figure 2. 6 : La section transversale d'une demi-rainure.

où  $\rho$  est la résistance de la solution et  $\zeta$  est l'impédance de la double couche par unité de la surface réelle.

La représentation de l'impédance par les circuits électriques équivalents par De Levie est montrée dans la figure 2. 7.

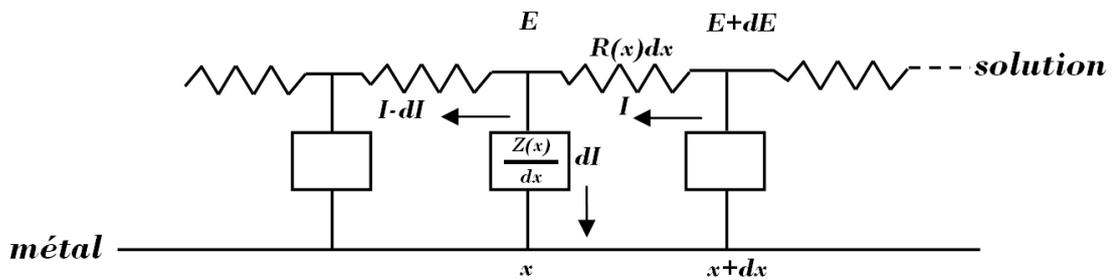


figure 2. 7 : La résistance de la solution distribuée  $R(x)$  et l'impédance de double couche  $Z(x)$  du modèle de ligne de transmission.

À partir de la figure 2. 7 on obtient :

$$dI = \frac{E}{Z(x)} dx = \frac{E}{\zeta \cos \beta} dx \quad \text{équation 2. 11}$$

$$dE = IR(x)dx = I\rho \cot \beta \frac{dx}{x} \quad \text{équation 2. 12}$$

donc :

$$\frac{dI}{dx} - \frac{E}{\zeta \cos \beta} = 0 \quad \text{équation 2. 13}$$

et :

$$\frac{dE}{dx} - \frac{I\rho \cot \beta}{x} = 0 \quad \text{équation 2. 14}$$

où  $I$  représente le courant électrique et  $E$  est le potentiel.

On combinant les deux équations ci-dessus, on aura :

$$\frac{d^2 I}{dx^2} - \frac{aI}{x} = 0 \quad \text{équation 2. 15}$$

$$\frac{d^2 E}{dx^2} - \frac{1}{x} \frac{dE}{dx} - \frac{aE}{x} = 0 \quad \text{équation 2. 16}$$

$$a = \frac{\rho}{\zeta \sin \beta} \quad \text{équation 2. 17}$$

La résolution de ces équations différentielles permet de déterminer l'équation du champ électrique et des lignes de courant à l'intérieur de la cavité (à savoir l'impédance de la cavité).

D'une manière générale on considère l'impédance dans une cavité (ou dans un pore) d'une surface donnée comme l'association en série de  $n$  circuits ( $R_0, Z_0$ ) le long de cavité. On constat que quel que soit la forme du pore, aux hautes fréquences l'impédance mesurée tend vers une pente de  $45^\circ$  dans les diagrammes de Nyquist ce qui correspond à une pente de 0,5 sur la représentation de Bode (voir la Figure 2. 8). Dans les fréquences moyennes la représentation de Nyquist dépend de la forme de la cavité, on peut avoir par exemple une boucle dans le cas d'une cavité sphérique, ou une branche capacitive inclinée dans le cas d'une cavité en forme de V.

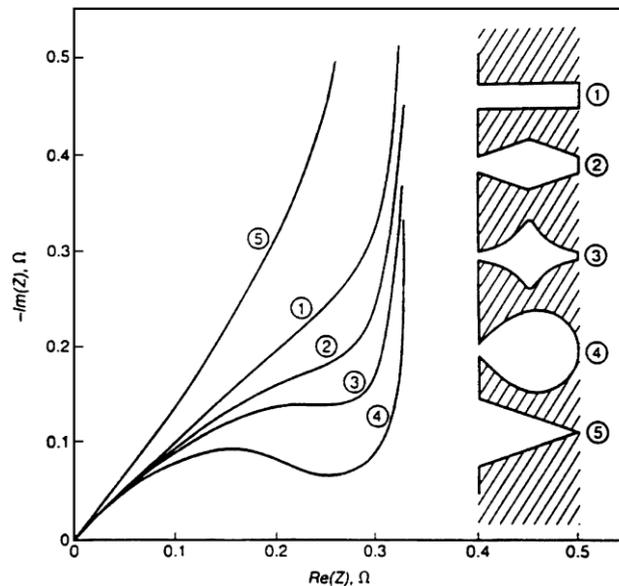


Figure 2. 8 : Diagrammes d'impédance obtenus pour différentes formes de pores <sup>[6]</sup>.

D'autre part, la résolution de l'équation de De Levie dans le cas d'une cavité cylindrique (qui largement utilisée dans la littérature) d'une longueur finie permet de déterminer l'impédance de cette surface, qui est :

$$Z_{De\ Levie} = \sqrt{R_0 Z_0} \coth\left(l \sqrt{\frac{R_0}{Z_0}}\right) \quad \text{équation 2. 18}$$

avec :

- $R_0$  en  $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  : est la résistance de l'électrolyte pour une longueur de cavité d'une seule unité,
- $Z_0$  en  $\Omega \text{ cm}$  : est l'impédance à l'interface pour une longueur de cavité d'une seule unité,
- $l$  en cm : est la longueur de chacune des cavités.

Généralement, pour les hautes fréquences ou pour des cavités d'une longueur infinie, le terme  $\coth\left(l \sqrt{\frac{R_0}{Z_0}}\right)$  tend vers 1 on obtient alors :

$$Z_{De\ Levie} = \sqrt{R_0 Z_0} \quad \text{équation 2. 19}$$

Ce qui montre que pour les fréquences élevées, l'impédance de la surface rugueuse (ou poreuse) est la racine carrée de l'impédance de cette même surface en la considérant non rugueuse. Dans les représentations de Nyquist et de Bode cela est indiqué par la pente aux hautes fréquences qui est respectivement de  $45^\circ$  et 0,5.

### 2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet l'observation de la morphologie de surface avec une profondeur de champ beaucoup plus importante que pour un microscope optique. Le MEB donne une bonne résolution jusqu'à l'échelle du micromètre ou de la centaine de nanomètre. La résolution permet de réaliser des agrandissements de l'ordre de 200 000.

Le principe de cette observation est basé sur des interactions électron-matière. Ainsi, un faisceau incident d'électrons balaye la surface de l'échantillon, la diffusion inélastique de ces électrons à travers le matériau provoque l'émission d'électrons secondaires provenant des niveaux de cœur des atomes. La quantité émise est fonction de la topographie de la surface. Une autre technique consiste à détecter les électrons rétrodiffusés en plaçant l'échantillon perpendiculairement au faisceau incident. Leur quantité varie avec le numéro atomique des atomes et l'image reflète les variations dans la composition de la surface. La profondeur analysée est de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ .

Le MEB peut être couplé à une analyse X ou EDS, ce qui permet d'obtenir un spectre de la composition de l'échantillon atome par atome.

Dans le cas des échantillons isolants (tel que le PET) il est nécessaire de recouvrir leur surface d'un film conducteur. Ainsi les charges induites par le bombardement électronique peuvent s'écouler.

Dans notre travail nous avons utilisé le MEB pour observer la microstructure du PET photoablaté et pour contrôler l'adsorption de la protéine (BSA) sur le PET. Les types d'appareils MEB dont dispose le laboratoire LISE (UPR 15 du CNRS) sont : le modèle LEICA Stereoscan 440 piloté par le logiciel LEO (SEM) et le modèle ULTRA 55 Zeiss (SEM-FEG).

### 2.4. Modélisation par les éléments finis « ComsolMultiphysics »

De nos jours, les éléments finis ont un grand intérêt parmi les outils couramment utilisés dans l'étude des phénomènes physiques (électriques, mécaniques, thermiques, etc.). De plus le développement des outils (méthodes de résolution) et des logiciels, a facilité l'accès à la modélisation par les éléments finis. Bien que l'utilisation de la méthode soit très répandue, grâce à sa simplicité croissante de mise en œuvre, ainsi que à la fiabilité des algorithmes et la robustesse de la méthode, son utilisateur doit répondre à des questions essentielles, s'il veut effectuer une analyse par les éléments finis dans de bonnes conditions. Ces questions se résument dans l'évaluation de la confiance qu'il accorde aux résultats obtenus et l'analyse des conséquences de ces résultats par rapport aux objectifs visés.

Il est très important de souligner qu'afin de pouvoir estimer l'erreur du modèle numérique par rapport à la solution exacte, il est très important de comprendre les différentes étapes mathématiques employées dans la modélisation. Aussi, il ne faut pas oublier que le modèle numérique ne peut fournir que des résultats relatifs aux informations entrées dans le modèle mathématique et qui donc découle des hypothèses de la modélisation.

#### 2.4.1. Construction du modèle

La construction d'un modèle physique commence d'abord par la mise en équations mathématiques du phénomène étudié (électrique, mécanique, etc.) dans un environnement représenté en 1-D, 2-D ou en 3-D sur une plate-forme de travail. La résolution par les

éléments finis des équations de la physique nécessite la définition des conditions aux limites et initiales. Pour ce, la géométrie est décomposée en un ensemble de mailles qui définissent d'une manière très proche la géométrie initiale. Pour résoudre les équations suivant le maillage on aura besoin d'un solveur efficace qui permettra de minimiser l'erreur et d'accélérer le calcul.

Dans mon travail de thèse, nous nous intéressons dans un premier temps à la modélisation de la réponse électrique du polyéthylène téréphtalate (PET) dans une puce microfluidique avec une géométrie de deux microélectrodes planes en mode non contact. Dans un deuxième temps nous nous sommes intéressés à l'application à la détection de l'adsorption de protéine. Pour ce faire, nous aurons besoin de définir les équations du champ électrique (Maxwell-Ampère), du transfert de matière en présence d'écoulement (Fick-Navier et Stokes) et de la cinétique hétérogène d'adsorption.

### 2.4.1.1. Champ électrique

#### 2.4.1.1.1. Mise en équations

La modélisation de l'équation du champ électrique  $\vec{E}$  ( $V.m^{-1}$ ) par les éléments finis nécessite sa résolution par une mise sous forme matricielle dans le milieu étudié.

Le champ électrique  $\vec{E}$  appliqué à un milieu diélectrique est une fonction harmonique du temps, qui est défini par :

$$E = E_0 e^{i\omega t} \quad \text{équation 2. 20}$$

à noter que la pulsation étant  $\omega=2\pi f$  en ( $rad.s^{-1}$ ) et  $f$  est étant la fréquence en (Hz).

Le champ électrique est en relation avec l'induction  $\vec{D}$  en ( $C.m^{-2}$ ) exprimé par l'équation ci-dessous :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad \text{équation 2. 21}$$

avec :  $\epsilon_0=8.85 \cdot 10^{-12}$  en ( $F.m^{-1}$ ) est la permittivité du vide et  $\epsilon_r$  est la permittivité relative du milieu.

Dans le cas d'un faible couplage entre le champ électrique,  $\vec{E}$ , et le champ magnétique,  $\vec{B}$ , en (T), on aura alors l'équation simplifiée dite de Maxwell-Ampère qui nous dicte la

relation entre le champ produit par le courant électrique,  $\vec{rot} \vec{H}$ , en (A.m<sup>-1</sup>) et l'induction,  $\vec{D}$ , avec la densité de courant,  $\vec{J}$ , en (A.m<sup>-2</sup>), donnée par :

$$\vec{J} = \vec{J}^i + \vec{J}^e + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \text{équation 2. 22}$$

sachant que :  $\vec{J}^i = \sigma_s (-\vec{\nabla} V + \vec{v} \times \vec{B}) = \sigma (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$  équation 2. 23

- $\vec{J}^i$  en en (A.m<sup>-2</sup>) : représente le courant généré par le champ électrique quasi-statique,
- $\vec{J}^e$  en (A.m<sup>-2</sup>) : est la densité de courant externe,
- $\sigma_s$  en (S.m<sup>-1</sup>) : est la conductivité électrique statique et  $\vec{v}$  (m.s<sup>-1</sup>) est la vitesse de la particule.

Si on néglige le champ magnétique dans l'équation 2.23, l'expression de la densité de courant deviendra alors :

$$\vec{J} = \vec{rot} \vec{H} = \vec{J}^i + \vec{J}^e + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \sigma_s \vec{E} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}^e \quad \text{équation 2. 24}$$

En remplaçant le terme de l'induction par  $\varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}$  on aura :

$$\vec{rot} \vec{H} = \sigma_s \vec{E} + \vec{J}^e + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \text{équation 2. 25}$$

À partir de l'équation du champ électrique on a la dérivée :

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = i\omega E_0 e^{i\omega t} \quad \text{équation 2. 26}$$

En remplaçant la dérivée de l'équation 2. 26 dans l'équation 2. 25 on aura une densité de courant totale  $\vec{J}$  qui est égale à :

$$\vec{rot} \vec{H} = (\sigma_s + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r) \vec{E} + \vec{J}^e = (\sigma_s + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r) (-\vec{\nabla} V) + \vec{J}^e \quad \text{équation 2. 27}$$

La source de courant  $Q_j$  (A.m<sup>-1</sup>) est donnée par l'équation suivante :

$$Q_j = \nabla J = \nabla ((\sigma_s + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r) (-\nabla V) + J^e) \quad \text{équation 2. 28}$$

Dans notre cas, on considère que le courant global est nul (conservation du courant) ( $Q_j = 0$ ) et que le courant externe est nul ( $\vec{J}^e = 0$ ), ce qui donne l'équation suivante :

$$\nabla((\sigma_s + i\varepsilon_0\varepsilon_r\omega)(-\nabla V)) = 0 \quad \text{équation 2. 29}$$

La résolution de l'équation ci-dessus par les éléments finis en 2D ou en 3D permettra de tracer la variation du profil du potentiel électrique et les lignes de densité de courant dans les dimensions de l'espace  $(x,y,z)$ , et par conséquent de calculer l'impédance du système étudié.

### 2.4.1.1.2. Conditions dans les domaines et conditions initiales et aux limites

Afin de résoudre l'équation du champ électrique dans la géométrie étudiée, on doit définir les propriétés physiques dans les domaines de la géométrie. Les propriétés physiques à définir sont la permittivité relative et la conductivité électrique, qui peuvent être soit des constantes, soit des fonctions dépendantes de la fréquence.

La condition initiale est définie sur le potentiel tel qu'à  $t=0$  (s) on a :  $V = V_0 = 0$ .

Les conditions aux limites sont représentées par une isolation électrique, potentiel électrique, impédance distribuée et continuité.

**Potentiel électrique** : Ainsi on applique une condition de potentiel électrique qui fournit un potentiel électrique tel que  $V = V_{el}$  sur les surfaces des électrodes.

**Isolation électrique** : Sur les frontières extérieures de la géométrie on définit une condition aux limites qui correspond à une isolation électrique. Ce qui signifie qu'aucun courant électrique ne circule au-delà des frontières extérieures de la géométrie. Concernant les frontières intérieures de la géométrie, cela signifie qu'aucun courant électrique ne peut circuler à travers les frontières et que le potentiel électrique est discontinu à travers les frontières. La condition est définie par  $nJ = 0$ . Dans notre étude, cette condition est appliquée uniquement sur les frontières extérieures de la géométrie.

**Impédance distribuée** : Une impédance distribuée est définie sur une couche qui peut être spécifiée avec la conductivité électrique du matériau ( $\sigma_s$ ), sa permittivité relative ( $\varepsilon_r$ ) et de l'épaisseur de couche  $d_s$ , ou directement avec la résistance de surface ( $\rho_s$ ) et de capacité de l'interface ( $C_{int}$ ). On a l'équation suivante :

$$n.(J_1 - J_2) = \frac{\sigma_s}{d_s} (V - V_{ref}) = \frac{1}{\rho_s} (V - V_{ref}) \quad \text{équation 2. 30}$$

Les indices 1 et 2 désignent les deux côtés de la frontière et  $V_{ref}$  désigne le potentiel à l'électrode.

Dans le cas où la conductivité dépend de la fréquence, cette condition aux limites représente également l'effet capacitif à cette interface. Les équations sont :

$$n.(J_1 - J_2) = \frac{(\sigma_s + j\omega\epsilon_0\epsilon_r)}{d_s} (V - V_{ref}) = \left( \frac{1}{\rho_s} + j\omega C_{int} \right) (V - V_{ref}) \quad \text{équation 2. 31}$$

Cette condition est appliquée uniquement sur les électrodes du système étudié.

**Impédance de contact** : On utilise la condition aux limites impédance de contact sur les frontières intérieures pour modéliser une mince couche de matériau résistif, l'équation est :

$$n.J_1 = \frac{\sigma_s}{d_s} (V_1 - V_2) = \frac{1}{\rho_s} (V_1 - V_2) \quad \text{équation 2. 32}$$

et :

$$n.J_2 = \frac{\sigma_s}{d_s} (V_2 - V_1) = \frac{1}{\rho_s} (V_2 - V_1) \quad \text{équation 2. 33}$$

Si la conductivité électrique dépend de la fréquence, on aura :

$$n.J_1 = \frac{(\sigma + j\omega\epsilon_0\epsilon_r)}{d_s} (V_1 - V_2) = \frac{1}{\rho_s} (V_1 - V_2) \quad \text{équation 2. 34}$$

et :

$$n.J_2 = \frac{(\sigma + j\omega\epsilon_0\epsilon_r)}{d_s} (V_2 - V_1) = \frac{1}{\rho_s} (V_2 - V_1) \quad \text{équation 2. 35}$$

Cette condition peut être utilisée pour modéliser l'interface PET/microcanal dans la puce microfluidique.

La résolution de ces équations en tenant compte des conditions dans les domaines, aux frontières et des conditions initiales permettra de tracer les variations du potentiel dans la géométrie étudiée, et de voir comment les lignes du courant électrique se répartissent au travers de la puce microfluidique, et enfin de calculer l'impédance du système.

## 2.4.1.2. Transfert de matière et adsorption

### 2.4.1.2.1. Mise en équation

À partir des équations de transfert de matière (convection-diffusion) et en présence d'écoulement (quantité de mouvement) le bilan global d'une espèce  $A$  au sein de la solution est donné par :

$$\frac{\partial C_A(t)}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_A \nabla(C_A(t))) + u \nabla C_A(t) = R_A \quad \text{équation 2. 36}$$

avec :

- $C_A(t)$  en ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) : est la concentration de l'espèce  $A$  dans la solution à l'instant  $t$ ,
- $D_A$  en ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) : est le coefficient de diffusion,
- $u$  en ( $\text{m.s}^{-1}$ ) : est la vitesse d'écoulement,
- $R_A$  en ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) est la réaction impliquant l'espèce  $A$ .

En présence d'un écoulement laminaire unidirectionnel entre deux parois planes, le profil de vitesse devient :

$$u(x) = u_{\max} \left( 1 - \left( \frac{y - \left(\frac{h}{2}\right)}{\left(\frac{h}{2}\right)} \right)^2 \right) \quad \text{équation 2. 37}$$

avec :

- $u_{\max}$  en ( $\text{m.s}^{-1}$ ) : est la vitesse maximale,
- $h$  en (m) est la distance entre les deux parois (ou hauteur du microcanal).

Ces équations décrivent le profil de concentration de  $A$  dans les trois dimensions de l'espace. Cependant, la résolution de l'équation du bilan de matière nécessite la connaissance des conditions dans les domaines de la géométrie, aux frontières et initiales.

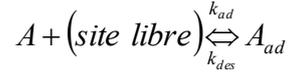
### 2.4.1.2.2. Conditions dans les domaines et conditions initiales et aux limites

Afin d'étudier uniquement l'adsorption, on ne définit pas de réaction dans le volume étudié. Par conséquent la réaction  $R_A$  dans l'équation 2. 36 est nulle, ce qui donne :

$$\frac{\partial C_A(t)}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_A \nabla(C_A(t))) + u \nabla C_A(t) = 0 \quad \text{équation 2. 38}$$

La résolution de l'équation ci-dessus permettra de déterminer le profil de concentration l'espèce  $A$  dans le volume étudié.

La réaction d'adsorption et de désorption d'une espèce  $A$  à la surface ayant des sites libres est décrite par :



où :

- $k_{ad}$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $k_{des}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) sont respectivement les constantes d'adsorption et de désorption,
- $A$  et  $A_{ad}$  en ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) sont respectivement les molécules en solution et adsorbées sur les sites actifs.

À la surface, l'adsorption de l'espèce  $A$  dépend de la concentration  $C_A$ , des sites disponible à la surface et des vitesses d'adsorption ( $r_{ad}(t)$ ) et de désorption ( $r_{des}(t)$ ), qui sont définies par :

$$r_{ad}(t) = k_{ad} C_A (\Gamma_{max} - \Gamma_S(t)) \quad \text{équation 2. 39}$$

$$r_{des}(t) = k_{des} \Gamma_S(t) \quad \text{équation 2. 40}$$

avec :

- $\Gamma_{max}$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ) : est la concentration de surface totale des sites actifs,
- $\Gamma_S(t)$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ) : est la concentration de l'espèce adsorbée ( $A_{ad}$ ) à la surface et à l'instant  $t$ .

En faisant le bilan de matière à la surface pour l'espèce  $A_{ad}$ , sans négliger la diffusion de surface, on aura l'équation de la concentration en surface qui dépend du temps :

$$\frac{\partial \Gamma_S(t)}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_A \nabla(\Gamma_S(t))) = r_{ad} - r_{des} \quad \text{équation 2. 41}$$

En remplaçant les vitesses d'adsorption et de désorption, on obtient :

$$\frac{\partial \Gamma_S(t)}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_A \nabla(\Gamma_S(t))) = k_{ad} C_A (\Gamma_{max} - \Gamma_S(t)) - k_{des} \Gamma_S(t) \quad \text{équation 2. 42}$$

D'une manière générale on définit un taux de recouvrement  $\theta(t)$  lié à la concentration de l'espèce adsorbée par :

$$\theta(t) = \frac{\Gamma_S(t)}{\Gamma_{\max}} \quad \text{équation 2. 43}$$

En remplaçant le terme du taux de recouvrement dans l'équation du bilan de matière on obtient :

$$\Gamma_{\max} \frac{\partial \theta(t)}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_A \Gamma_{\max} \nabla(\theta(t))) = k_{ad} C_A \Gamma_{\max} (1 - \theta(t)) - k_{des} \Gamma_{\max} \theta(t) \quad \text{équation 2. 44}$$

Après simplification on obtient :

$$\frac{\partial \theta(t)}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_A \nabla(\theta(t))) = k_{ad} C_A (1 - \theta(t)) - k_{des} \theta(t) \quad \text{équation 2. 45}$$

Si la diffusion de surface est négligeable, on se limitera à l'équation ci-dessous :

$$\frac{\partial \theta(t)}{\partial t} + \theta(t)(k_{ad} C_A + k_{des}) = k_{ad} C_A \quad \text{équation 2. 46}$$

La résolution de l'équation ci-dessus donne :

$$\theta(t) = \frac{k_{ad} C_A}{(k_{ad} C_A + k_{des})} [1 - \exp(-(k_{ad} C_A + k_{des})t)] \quad \text{équation 2. 47}$$

La relation entre l'espèce  $A$  et  $A_{ad}$  est défini aux frontières du microcanal par :

$$(-D_A \nabla C_A) + u C_A = k_{ad} C_A (1 - \theta(t)) - k_{des} \theta(t) \quad \text{équation 2. 48}$$

La résolution de ces équations en 3-D par les éléments finis permettra de tracer le profil de concentration de l'espèce adsorbée et de l'isotherme d'adsorption.

### 2.4.1.3. Maillage de la géométrie

Le maillage d'une géométrie consiste à faire une discrétisation spatiale sur son domaine continu. Le maillage permettra de simplifier le système étudié par un modèle constitué d'un ensemble de mailles représentant ce système. Les mailles sont des éléments clés dans de nombreux domaines d'application, aussi divers que la visualisation <sup>[7], [8]</sup>, la simulation <sup>[9]</sup>, l'animation <sup>[10]</sup> et l'architecture <sup>[11]</sup>.

Lors de la création d'un maillage, les éléments des mailles ne doivent pas se chevaucher et ils doivent bien décrire le domaine et ses frontières, tout en respectant une série de critères sur les formes et tailles des éléments.

D'une manière générale un élément d'un maillage est caractérisé par des sommets, des arêtes et des faces. Les sommets sont représentés par des points du plan ou de l'espace, les arêtes sont des connexions entre deux sommets, et sont situés sur la frontière d'une face et

enfin les faces sont des polygones du plan ou de l'espace, dont les sommets et les arêtes appartiennent au maillage.

La précision et la stabilité du calcul dépendent de la forme de l'élément de maillage. La qualité de l'élément de maillage est une priorité lors de la conception d'un algorithme de génération de maillage <sup>[12]</sup>.

En fonction de la dimension spatiale de la géométrie, l'élément du maillage peut être en 1-*D*, 2-*D* ou en 3-*D*. Dans le cas d'une géométrie 1-*D*, le générateur de maillage discrétise les domaines (intervalles) dans des intervalles plus petits (ou les éléments de maille). Dans le cas d'une géométrie 2-*D*, les éléments de mailles sont soit triangulaires ou quadrangulaires. Si la frontière est courbée, ces éléments représentent seulement une approximation de la géométrie d'origine. Dans le cas d'une géométrie 3-*D*, l'élément de maillage est soit un tétraèdre, un hexaèdre, un prisme, ou une pyramide. Dans ce cas, les frontières de la géométrie sont discrétisées en éléments de frontière triangulaires ou quadrangulaires. Les bords de la géométrie sont discrétisées en éléments de bord semblable à 2-*D*, les sommets de la géométrie sont représentés par des éléments de vertex.

Généralement la résolution numérique d'un système d'équations aux dérivées partielles par la méthode des éléments finis nécessite de discrétiser le domaine d'étude sous la forme d'un maillage triangulaire. La précision de la solution obtenue par la simulation numérique dépend fortement de la qualité du maillage utilisé en termes de forme de ses éléments, ainsi que de la capacité du maillage à approximer les frontières du domaine.

Dans notre travail, on utilisera un maillage triangulaire libre pour mailler les géométries en 2-*D* et tétraèdres pour les géométries en 3-*D*, dont les tailles maximales et minimales seront optimisées de manière à ce que le maillage n'influe pas sur la solution du problème. Le maillage triangulaire libre permet de mailler les zones fines et les interfaces entre les domaines par des petites tailles et le reste par des mailles de tailles plus grandes, afin de rendre le calcul plus léger.

Dans notre travail le maillage est réalisé par le logiciel *ComsolMultiphysics 4.1* dont les paramètres suivants contrôlent la taille de l'élément du maillage :

**La taille maximale d'élément** : indique la taille de la plus grosse maille à créer dans la géométrie.

**La taille minimale d'élément** : indique la taille de la plus petite maille à créer dans la géométrie. Ce paramètre est généralement utilisé pour limiter de nombre d'éléments à créer

dans une partie très petite et courbée de la géométrie. Il est à noter que ce paramètre n'est pas disponible en une dimension (1-D).

**Taux de croissance d'élément maximum :** Le taux de croissance de l'élément maximum détermine la vitesse maximale à laquelle la taille de l'élément peut se développer à partir d'une région d'élément petit dans une région d'élément plus gros. La valeur doit être supérieure ou égale à un.

Par exemple, avec un taux de croissance de l'élément maximal de 1,5 la taille de l'élément peut augmenter de 50% (environ) d'un élément à un autre.

**Résolution de la courbure :** La valeur de la résolution du champ de courbure détermine la taille des éléments de frontière par rapport à la courbure des frontières de la géométrie. Le rayon de courbure multiplié par la résolution de courbure, qui doit être un scalaire positif, donne la taille de l'élément maximal autorisé le long de la frontière. Une valeur inférieure donne un maillage plus fin le long des frontières courbées. Il est à noter que ce paramètre n'est pas disponible en une dimension (1-D).

**Résolution des régions étroites :** La résolution du domaine des régions étroites permet de contrôler le nombre de couches d'éléments qui sont créés dans des régions étroites. La valeur doit être un scalaire non négatif. Une valeur plus élevée donne un maillage plus fin dans des régions étroites. Si la valeur de ce paramètre est inférieure à un, le générateur de maillage peut créer des éléments qui sont de tailles anisotropes dans des régions étroites.

### 2.4.2. Résolution des équations du champ électrique et du transfert de matière

#### 2.4.2.1. Choix du solveur

La résolution des équations différentielles par les éléments finis (par le logiciel Comsol Multiphysics) nécessite plusieurs calculs d'optimisation des paramètres des solveurs.

Tout d'abord, on doit choisir l'étape d'étude (stationnaire, temporelle, paramétrique, etc.) qui est stationnaire-paramétrique (ou fréquentielle) dans la modélisation de l'équation du champ électrique et temporelle pour l'étude de l'adsorption.

Il existe plusieurs types de solveurs pour résoudre les équations différentielles par éléments finis. L'un des paramètres qui différencie ces solveurs est la vitesse de convergence de la solution. Ainsi on cite parmi les solveurs <sup>[13]</sup> : la méthode du gradient conjugué, la

méthode du résidu conjugué, la méthode de l'erreur minimale, la méthode du gradient conjugué carré et la méthode du gradient biconjugué stabilisé (BiCGStab).

Le choix du solveur est aussi conditionné par la méthode de résolution (peut être directe ou itérative). Dans le cas des systèmes complexes symétriques, la résolution des équations de Maxwell <sup>[14]</sup> est généralement effectuée par les méthodes itératives <sup>[15],[16],[17]</sup>.

D'une manière générale, une résolution par la méthode directe est basée sur le calcul de la matrice complexe symétrique et sur sa factorisation. On doit expliciter la matrice, ce qui revient à calculer la matrice d'éléments finis de la formulation standard. Cependant, à des ordres élevés, cela conduit à l'obtention d'une matrice très volumineuse. La factorisation sera encore plus volumineuse, rendant prohibitive l'utilisation de méthodes directes pour des cas de grande taille.

Les solveurs utilisés parmi les méthodes itératives sont le Conjugate Orthogonal Conjugate Gradient (COCG) et le BiConjugate Gradient Conjugate Residual method (BICGCR), le Generalized Minimal RESidual (GMRES), Symmetric Quasi-Minimal Residual (SQMR) et le BiConjugate Gradient STABILized (BiCGStab). Cependant les solveurs GMRES et BICGSTAB ont l'avantage d'être conçus pour des matrices non-symétriques. Ce qui est le cas du microsysteme étudié dans ce travail, car il n'existe pas de plan de symétrie.

Des travaux ont montré qu'en 2-D la méthode itérative est moins compétitive par rapport la méthode directe sauf pour des très gros calculs. Par contre, dans le cas des géométries en 3-D la méthode directe n'est plus efficace car on obtient de très grosses matrices.

Néanmoins, ces méthodes itératives convergentes d'autant plus lentement que le conditionnement de la matrice se détériore. Pour accélérer la convergence de ces méthodes, on fait un pré-conditionnement de la matrice par un inverse approché <sup>[18]</sup>.

### 2.4.2.2. Pré-conditionnement

Les matrices obtenues pour la résolution des systèmes par les éléments finis peuvent être mal conditionnées. Certaines valeurs propres peuvent être proches de zéro. D'autres valeurs propres peuvent être très grandes sur des maillages de qualité médiocre. Il est alors nécessaire de procéder à un pré-conditionnement du système linéaire.

En algèbre linéaire et en analyse numérique, un pré-conditionneur  $P$  d'une matrice  $A$  est une matrice telle que le conditionnement de  $P^{-1}A$  est plus petit que celui de  $A$ . Le pré-

conditionnement est surtout utilisé dans les méthodes itératives pour la résolution d'un système linéaire (méthode du gradient, méthode du gradient conjugué, ...).

Ainsi, au lieu de résoudre la matrice  $Ax = b$ , on préfère résoudre la matrice  $P^{-1}Ax = P^{-1}b$ . Cela permet de diminuer considérablement le nombre d'itérations dans la méthode de résolution (itérative). On dit que le système est "mieux" conditionné.

Le pré-conditionnement peut être à droite ou à gauche. Dans le cas d'un pré-conditionnement à droite la résolution se fait en deux temps:

$$AP^{-1}z = b \quad \text{équation 2. 49}$$

et :

$$x = P^{-1}z \quad \text{équation 2. 50}$$

Le choix du pré-conditionneur dépend du problème à traiter, dans le meilleur des cas il est facile à inverser et représente bien la matrice  $A$ .

En pratique, il n'est pas obligatoire de construire la matrice  $P^{-1}$  de manière effective, on a besoin d'avoir qu'un algorithme de calcul de l'application du pré-conditionneur sur un vecteur (produit matrice-vecteur).

## 2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que les choix d'une technique d'étude et les étapes à développer pour son déroulement dépendent de plusieurs facteurs.

La mesure d'impédance électrique s'avère être une technique rapide et précise du fait que la mesure peut être modélisée sous forme d'un circuit électrique, ce qui permet d'étudier des comportements diélectriques (tel que pour certains polymères) et de suivre les cinétiques d'adsorption.

D'autre part, la synthèse réalisée sur la modélisation par les éléments finis nous a montré que cette méthode est tout à fait appropriée pour étudier les phénomènes physiques à condition de suivre des étapes bien précises sans négliger aucune d'elles. Nous avons vu qu'en fonction de la physique étudiée et des dimensions choisies (1-D, 2-D ou 3-D) le type de maillage et le solveur à fixer sont différents. Ainsi, la bonne compréhension du problème à modéliser et la maîtrise des techniques de caractérisation et de calculs ont un grand intérêt dans mon travail de thèse. Les formations annuelles (2 semaines) sur la modélisation des systèmes complexes organisées par le centre de l'IRD à Bondy ont été très profitables pour la bonne compréhension des étapes et procédures pour la modélisation d'un système complexe.

## 2.6. Référence bibliographiques

- [1] T.I. Borisova, B.V.f. Ershler, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 25 (1950) 337
- [2] D.C. Grahame, Fiftieth Anniversary: Mathematical Theory of the Faradaic Admittance: Pseudocapacity and Polarization Resistance, *Journal of The Electrochemical Society*, 99 (1952) 370C-385C.
- [3] P. Delahay, *New instrumental methods in electrochemistry; theory, instrumentation, and applications to analytical and physical chemistry. With a chapter on high-frequency methods*, Interscience Publishers, New York, 1954.
- [4] J.N. Sarmousakis, M.J. Prager, Impedance at Polarized Platinum Electrodes in Various Electrolytes, *Journal of The Electrochemical Society*, 104 (1957) 454-459.
- [5] R. De Levie, The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements, *Electrochimica Acta*, 10 (1965) 113-130.
- [6] H. Keiser, K.D. Beccu, M.A. Gutjahr, Abschätzung der porenstruktur poröser elektroden aus impedanzmessungen, *Electrochimica Acta*, 21 (1976) 539-543.
- [7] D. Baraff, A. Witkin, Large steps in cloth simulation, in: *Proceedings of the 25th annual conference on Computer graphics and interactive techniques*, ACM, 1998, pp. 43-54.
- [8] P. Lindstrom, V. Pascucci, Visualization of large terrains made easy, in: *Visualization, 2001. VIS '01. Proceedings, 2001*, pp. 363-574.
- [9] R. Kikuuwe, H. Tabuchi, M. Yamamoto, An edge-based computationally efficient formulation of Saint Venant-Kirchhoff tetrahedral finite elements, *ACM Trans. Graph.*, 28 (2009) 1-13.
- [10] P. Mullen, K. Crane, D. Pavlov, Y. Tong, M. Desbrun, Energy-preserving integrators for fluid animation, *ACM Trans. Graph.*, 28 (2009) 1-8.

- [11] K. Martin, J.M. Niloy, P. Helmut, Geometric Modeling in Shape Space, ACM Transactions on Graphics (SIGGRAPH), 26 (2007) 1-8.
- [12] J.R. Shewchuk, What is a good linear element ? interpolation, conditioning, and quality measures, In Proceedings of the 11th International Meshing Roundtable, (2002) 115-126.
- [13] M. Duruflé, H. Haddar, P. Joly, Higher order generalized impedance boundary conditions in electromagnetic scattering problems, Comptes Rendus Physique, 7 (2006) 533-542.
- [14] L. Bañas, An efficient multigrid preconditioner for Maxwell's equations in micromagnetism, Mathematics and Computers in Simulation, 80 (2010) 1657-1663.
- [15] M. DURUFLE, intégration numérique et éléments finis d'ordre élevé appliqués aux équation de Maxwell en régime harmonique, thèse, (2006).
- [16] P. Hansbo, T. Rylander, A linear nonconforming finite element method for Maxwell's equations in two dimensions. Part I: Frequency domain, Journal of Computational Physics, 229 (2010) 6534-6547.
- [17] J. Li, Y. Chen, Analysis of a time-domain finite element method for 3-D Maxwell's equations in dispersive media, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 195 (2006) 4220-4229.
- [18] D. Dureisseix, Méthodes numériques appliquées à la conception par éléments finis, thèse, (2008).



# **Chapitre 3: Étude du comportement diélectrique du PET**



## Chapitre 3

3.1. Introduction .....	91
3.2. Impédance diélectrique du PET entre deux électrodes .....	91
3.2.1. Conditions expérimentales .....	91
3.2.2. Résultats expérimentaux .....	92
3.3. Modélisation par les circuits électriques équivalents.....	95
3.3.1. Modèle $R_{PET}/C_{PET}$ .....	95
3.3.2. Modèle de la résistance de contact Circuit $R_{cont}+(R_{PET}/C_{PET})$ .....	97
3.3.3. Modèle de la distribution de la résistivité.....	98
3.3.4. Modèle CPE.....	101
3.4. Modélisation par éléments finis de la réponse diélectrique du PET .....	108
3.4.1. Construction du modèle .....	108
3.4.1.1. Conditions dans les domaines .....	109
3.4.1.2. Conditions initiales et aux limites .....	109
3.4.1.3. Maillage de la géométrie .....	110
3.4.2. Résultats de la modélisation par éléments finis .....	112
3.4.2.1. Conductivité électrique indépendante de la fréquence .....	112
3.4.2.1.1. Dans la structure du PET.....	112
3.4.2.1.2. À l'interface PET/or.....	113
3.4.2.2. Conductivité électrique dans le PET dépendante de la fréquence .....	114
3.4.2.2.1. Dans la structure du PET.....	114
3.4.2.2.2. À l'interface PET/or.....	114
3.5. Conclusions.....	119
3.6. Références bibliographiques .....	120



### 3.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier le comportement électrique du polyéthylène téréphtalate, afin de prévoir sa contribution dans la réponse globale de la puce microfluidique réalisée avec ce polymère.

D'une manière générale, à la température ambiante on admet que le PET semi-cristallin est un diélectrique, dont la permittivité relative est constante dans la gamme de fréquences allant de 1 MHz à 1 Hz, les pertes diélectriques étant négligeables dans ce domaine de fréquence <sup>[1],[2],[3],[4]</sup>. Ceci peut être vérifié par les mesures d'impédance diélectrique sur le PET. Normalement, on devrait retrouver la capacité géométrique d'échantillons testés entre deux électrodes, dans le cas où effectivement la permittivité est constante dans cette gamme de fréquence.

### 3.2. Impédance diélectrique du PET entre deux électrodes

L'étude des propriétés électriques du PET semi-cristallin par impédance a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches <sup>[1],[5],[6]</sup>. Expérimentalement, on réalise la mesure d'impédance sur des échantillons en forme disque de PET pris en sandwich entre les deux électrodes. En appliquant une perturbation d'amplitude entre les deux électrodes circulaires, on mesure la différence du potentiel à différentes fréquences (1 MHz à 25 mHz).

L'interface électrode/ PET joue un rôle important dans la précision de la mesure, il est donc important d'améliorer le contact électrique à cette interface. Pour se faire, on réalise une métallisation de la surface du PET par de l'or déposé en couche mince par sputtering (quelques nanomètres). Cette technique permet de déposer une couche très fine d'or de quelques nanomètres sur les deux faces de l'échantillon du PET. Le dépôt d'or est réalisé dans un magnétron sputtering de type PLS 500 sous une atmosphère purifiée sous argon, une pression de 2 Pa, une puissance de 30 W et pendant 12 min.

#### 3.2.1. Conditions expérimentales

Des échantillons de polyéthylène téréphtalate semi-cristallin à 60 % de diamètre ( $D$ ) de 5 mm et à différentes épaisseurs ( $d$ ) égales à 36, 50 et 100  $\mu\text{m}$ .

La mesure d'impédance diélectrique est réalisée dans une cellule à deux électrodes destinée à mettre en sandwich l'échantillon étudié. Le système est équivalent au système de mesure pour le montage de supercondensateurs type carbone-carbone (ref Marie-julie Pintor

et al, Comptes rendues sciences, 2013). Cette configuration de montage est utilisée dans plusieurs travaux destinés à l'étude des polymères <sup>[7],[8]</sup>.

Le montage adapté pour nos mesures a été réalisé au LISE et est présenté dans la Figure 3. 1(a). La cellule de mesure est constituée d'un cylindre en téflon creux, deux tubes cylindriques pleins qui représentent les électrodes viennent serrer les deux surfaces métallisées du disque du PET en le compactant de manière à ne pas avoir d'air dans la cellule. On obtient le système présenté dans le schéma de la Figure 3. 1(b). La mesure est effectuée en mode alternatif à 100 mV ac avec un balayage de fréquence entre 1 MHz à 25 mHz.

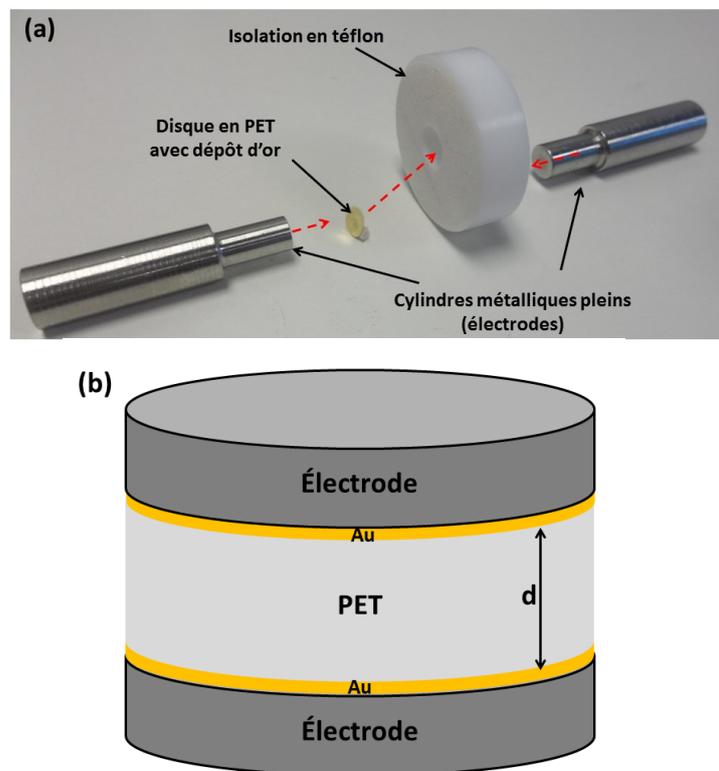


Figure 3. 1 : (a) Cellule de mesure à deux électrodes pour le disque de PET.  
(b) Représentation du système de mesure d'impédance diélectrique un échantillon constitué d'un disque de PET avec dépôt d'or.

### 3.2.2. Résultats expérimentaux

Les mesures d'impédance réalisées sur les échantillons de PET à différentes épaisseurs (36, 50, 100  $\mu\text{m}$ ) entre 1 MHz à 25 mHz et à une amplitude de 100 mV, sont représentées sur la Figure 3. 2.

On observe sur les diagrammes de Nyquist pour les trois épaisseurs de PET (Figure 3. 2(a) et (b)) un demi-cercle, caractéristique d'une boucle  $RC$ . L'élément,  $R$ , représente la résistance du film de PET, alors que l'élément,  $C$ , désigne sa capacité due à sa permittivité relative  $\varepsilon_{r,PET}$  et son épaisseur  $d$ . Un demi-cercle plus important dans le cas d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  est obtenu, dû à l'augmentation de la résistance dans le film de PET.

La partie réelle (Figure 3. 2(c)) montre la présence d'une résistance à 1 MHz de l'ordre de 50 ( $\Omega.\text{m}^2$ ) qui atteint 100 ( $\text{G}\Omega.\text{m}^2$ ) aux très basses fréquences (10 mHz). On observe sur le tracé que la partie réelle évolue avec la fréquence appliquée au système.

Sur les trois échantillons, et dans la gamme de fréquence allant de 1 MHz à 1Hz, la pente de la partie imaginaire en fonction de la fréquence (Figure 3. 2(d)) est estimée à 0.99. Cela indique que le polyéthylène téréphtalate a un comportement capacitif aux hautes fréquences.

La capacité géométrique théorique ( $C_{PET, \text{theo}}$  en  $\text{F}.\text{m}^{-2}$ ) du film de PET peut être calculée par l'équation, ci-dessous :

$$C_{PET, \text{theo}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,PET}}{d_{PET}} \quad \text{Équation 3. 1}$$

avec :

- $d_{PET}$  en m : épaisseur du film de PET comprise entre les deux électrodes,
- $\varepsilon_0$  : permittivité du vide ( $8.82 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ ),
- $\varepsilon_{r,PET}$  : permittivité du PET (3,4), donnée par le fournisseur.

À partir de cette équation on peut déterminer les capacités géométriques théoriques pour chaque épaisseur, qui sont de l'ordre de :  $8,3 \times 10^{-11}$ ,  $6 \times 10^{-11}$  et  $3 \times 10^{-11}$  ( $\text{F}.\text{m}^{-2}$ ), respectivement pour 36, 50 et 100  $\mu\text{m}$ .

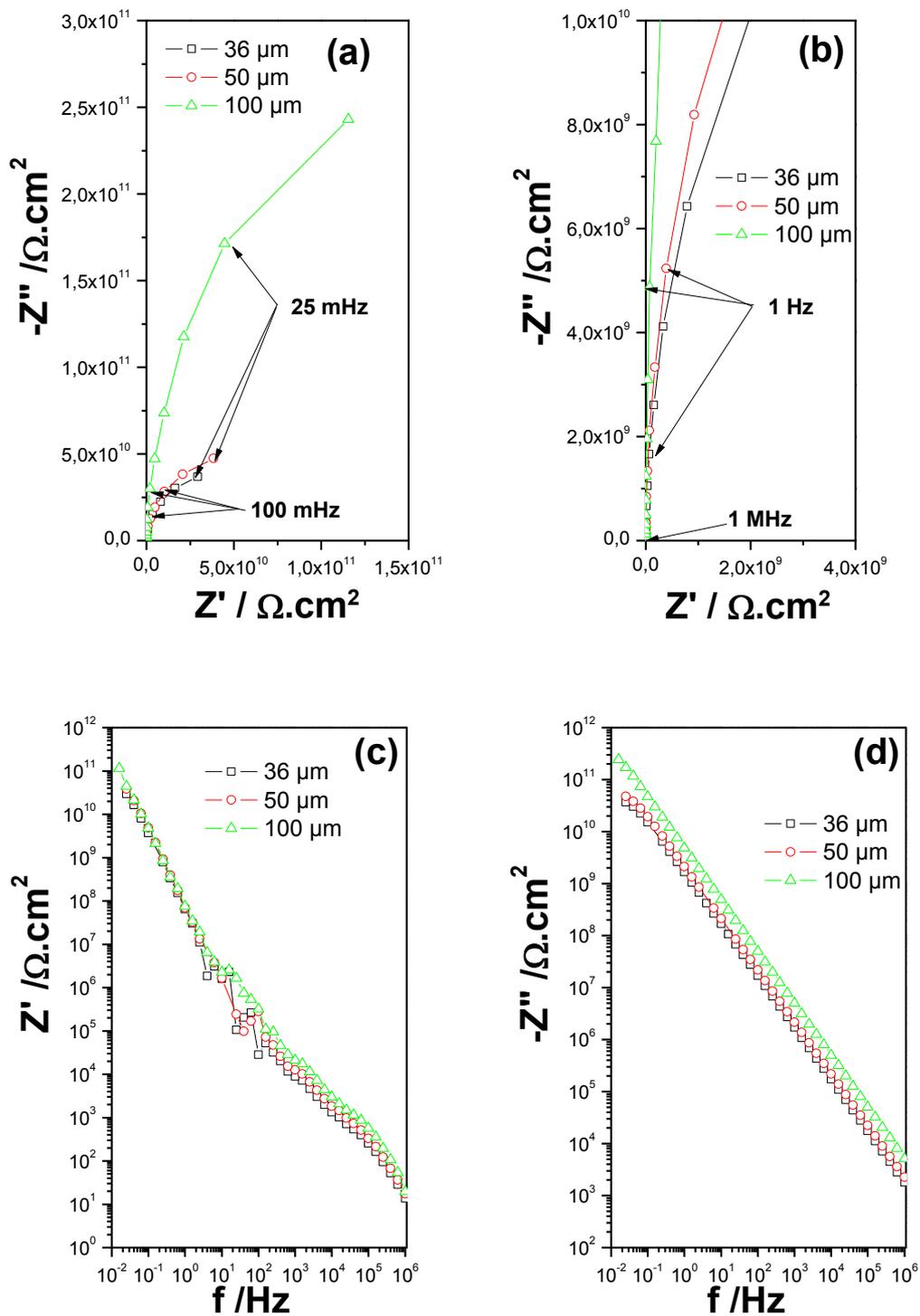


Figure 3. 2 : Diagrammes d'impédances diélectriques mesurées sur des disques en PET à des épaisseurs différentes (36, 50 et 100 μm). (a) et (b) diagramme de Nyquist. (c) Partie réelle en fonction de la fréquence. (d) Partie imaginaire en fonction de la fréquence. Mesures réalisées à une amplitude de 100 mV ac et dans une gamme de fréquence allant de 1 MHz à 1 Hz.

Dans le cas où on considère un comportement purement capacitif (on considère que la pente de la partie imaginaire vaut 1), on peut exploiter alors les valeurs de la partie imaginaire de l'impédance mesurée dans la gamme de fréquence entre 1 MHz à 100 Hz pour déterminer les valeurs de la capacité géométrique expérimentale de chaque épaisseur, en utilisant la relation ci-dessous :

$$C_{PET,exp} = \frac{1}{2\pi f(-Z'')} \quad \text{Équation 3. 2}$$

On obtient des valeurs de  $C_{PET,exp}$  de l'ordre de  $9,3 \times 10^{-11}$ ,  $7,2 \times 10^{-11}$  et  $3,2 \times 10^{-11}$  (F.cm<sup>-2</sup>), respectivement pour les épaisseurs 36, 50 et 100  $\mu\text{m}$ . On remarque que les valeurs des capacités géométriques expérimentales sont très proches des valeurs des capacités géométriques théoriques calculées. Cela montre que la mesure réalisée est assez précise et fiable en particulier pour un diamètre de 100  $\mu\text{m}$ . En effet, la précision de la mesure dépend de la distance entre les deux électrodes (épaisseur  $d$  du film de PET). Dans le cas de 100  $\mu\text{m}$  les deux interfaces du disque de PET sont largement séparées pour avoir une mesure proche de la théorie.

### 3.3. Modélisation par les circuits électriques équivalents

Afin de mieux comprendre la réponse électrique du PET et surtout la partie résistive mesurée, on traitera dans les paragraphes suivants différents circuits électriques pour modéliser le polymère.

#### 3.3.1. Modèle $R_{PET} // C_{PET}$

D'une manière générale, le PET est un diélectrique ayant une résistance  $R_{PET}$  et une capacité géométrique  $C_{PET}$ . Du point de vue électrique on pourra représenter le PET par une résistance en parallèle à une capacité ( $R_{PET} // C_{PET}$ )<sup>[9]</sup>, comme le montre la Figure 3. 3.

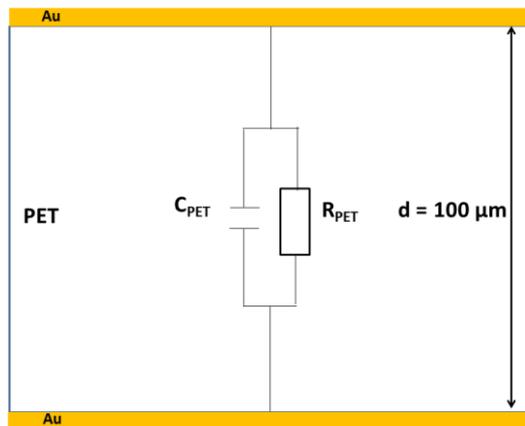


Figure 3. 3 : Représentation de l'impédance dans le film de PET de  $100 \mu\text{m}$  par un circuit  $R_{\text{PET}}//C_{\text{PET}}$ .

La modélisation des données expérimentales par le circuit  $R_{\text{PET}}//C_{\text{PET}}$  pour chaque épaisseur est présentée dans les Figure 3. 7, Figure 3. 8 et Figure 3. 9.

Sur les diagrammes de Nyquist (les Figure 3. 7(a) et (b), Figure 3. 8(a) et (b) et Figure 3. 9(a) et (b)) la modélisation permet d'obtenir des boucles dont les valeurs des diamètres sont données dans le Tableau.3 1. On obtient les valeurs des diamètres de la boucle correspondantes à la résistance ( $R_{\text{PET}}$ ) du PET de :  $7,3 \times 10^{10}$ ,  $9 \times 10^{10}$  et  $6,3 \times 10^{11}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) respectivement pour les épaisseurs de 35, 50 et  $100 \mu\text{m}$ .

Tableau.3 1 : Modèle  $R_{\text{PET}}//C_{\text{PET}}$  (1 MHz à 1 mHz)

$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_{\text{PET}}$ ( $\Omega$ )	$C_{\text{PET}}$ ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
36	$7,3 \times 10^{10}$	$9,3 \times 10^{-11}$
50	$9 \times 10^{10}$	$7,2 \times 10^{-11}$
100	$6,3 \times 10^{11}$	$3,2 \times 10^{-11}$

Cette représentation donne un bon ajustement des données expérimentales des parties imaginaires de l'impédance mesurée par les données théoriques (voir la Figure 3. 7(d), la Figure 3. 8(d) et la Figure 3. 9(d)).

Néanmoins, on observe sur les tracés de la partie réelle en fonction de la fréquence (Figure 3. 7(c), Figure 3. 8(c) et Figure 3. 9(c)) un décalage aux hautes fréquences entre les données expérimentales et les données de la modélisation par un le circuit  $R_{\text{PET}}//C_{\text{PET}}$ .

Cet écart est très important pour les hautes fréquences (de 1 MHz jusqu'à 10 Hz) et qui est de l'ordre de  $50 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm}^2)$  à 1 MHz. Cela montre que le circuit  $R_{\text{PET}}//C_{\text{PET}}$  n'est pas complètement adapté pour modéliser d'une manière précise la réponse diélectrique des films de PET étudiés.

### 3.3.2. Modèle de la résistance de contact Circuit $R_{\text{cont}}+(R_{\text{PET}}//C_{\text{PET}})$

Pour comprendre l'origine de cet écart on dispose de deux possibilités, soit un phénomène d'interface (résistance de contact notée  $R_{\text{cont}}$ ), soit un effet en volume dû à l'hétérogénéité des films de PET, qui rappellent le sont semi-cristallins (modèle de la distribution de la résistivité <sup>[10]</sup>).

La considération d'un phénomène d'interface implique l'ajout d'une résistance de contact en série au circuit  $R_{\text{PET}}//C_{\text{PET}}$ , on aura alors  $R_{\text{cont}}+(R_{\text{PET}}//C_{\text{PET}})$  (Figure 3. 4).

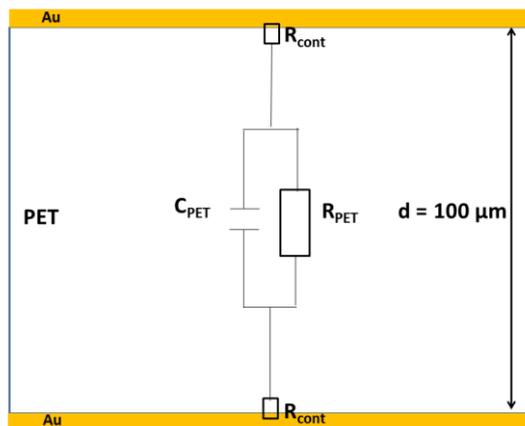


Figure 3. 4 : Représentation de l'impédance dans le film de PET de  $100 \text{ } \mu\text{m}$  par un circuit  $R_{\text{cont}}+(R_{\text{PET}}//C_{\text{PET}})$ .

La modélisation des données expérimentales des trois épaisseurs par ce circuit est montrée dans les Figure 3. 7, Figure 3. 8 et Figure 3. 9. Les paramètres du modèle sont présentés dans le Tableau.3 2

On obtient des valeurs de la résistance de contact ( $R_{\text{cont}}$ ) de 30, 39 et  $56 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm}^2)$  respectivement pour 36, 50 et  $100 \text{ } \mu\text{m}$ . Les valeurs obtenues ne sont pas très différentes de la résistance mesurée (environ  $50 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ ) sur la partie réelle à 1 MHz, montrées sur les graphes Figure 3. 7(c), Figure 3. 8(c) et Figure 3. 9(c)). Cependant, un écart important entre la partie réelle mesurée et modélisée est observé aux fréquences moyennes (entre 500 kHz à 10 Hz) et

ce quel que soit l'épaisseur du film de PET. Cela montre que l'ajout de la résistance de contact ( $R_{\text{cont}}$ ) sous forme d'une constante à l'interface PET/or ne correspond pas à la physique étudiée.

Tableau.3 2 : Modèle  $R_{\text{cont}}+(R_{\text{PET}}//C_{\text{PET}})$  (1 MHz à 1 mHz) :

$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_{\text{cont}}$ ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	$R_{\text{PET}}$ ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	$C_{\text{PET}}$ ( $\text{F}.\text{cm}^{-2}$ )
36	30	$7,3 \times 10^{10}$	$9,3 \times 10^{-11}$
50	39	$9 \times 10^{10}$	$7,3 \times 10^{-11}$
100	56	$6,3 \times 10^{11}$	$3,2 \times 10^{-11}$

### 3.3.3. Modèle de la distribution de la résistivité

L'attribution de la réponse observée à un phénomène physique en volume (dans la structure du PET) implique l'utilisation du principe de la distribution de la résistivité. D'une manière générale, la distribution de la résistivité représente la variation de la résistance dans un matériau le long de son épaisseur, qui peut être due à une hétérogénéité <sup>[10], [11]</sup>. Dans la littérature ce modèle est appliqué pour l'étude des oxydes d'aluminium, l'acier inoxydable<sup>[12]</sup>. Son utilisation pour modéliser l'hétérogénéité de polymère isolant tel que le PET n'a pas fait l'objet de travaux de recherche jusqu'à maintenant.

La distribution de la résistivité a pour but d'expliquer l'origine du comportement à phase constante (CPE) observé dans plusieurs résultats expérimentaux. Elle est représentée par une association en série d'un nombre  $n$  de circuits  $RC$  parallèles <sup>[10]</sup>, comme le montre la Figure 3. 5.

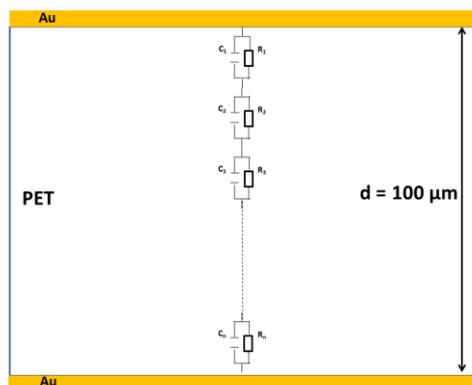


Figure 3. 5 : Représentation de l'impédance dans le film de PET de 100  $\mu\text{m}$  par une distribution de la résistivité.

Dans le modèle, on considère une variation unidirectionnelle de la résistance dans la structure du PET, on définit alors :

$$\frac{\rho}{\rho_\delta} = \xi^{-\gamma} \quad \text{Équation 3. 3}$$

avec: 
$$\xi = \frac{x}{\delta} \quad \text{Équation 3. 4}$$

et :

- $\rho_\delta$  (Ω.cm) : Résistivité du PET à l'interface à  $x = \delta$ ,
- $\rho_0$  (Ω.cm) : Résistivité du PET à l'interface à  $x = 0$ ,
- $\gamma$  : Constante relative à la variation de la résistance dans le PET,
- $\delta$  : Épaisseur du disque de PET.

ainsi, les tracés de  $\frac{\rho}{\rho_\delta} = f(\xi)$  montrent que :

$$\frac{\rho}{\rho_\delta} = \left( \frac{\rho_\delta}{\rho_0} + \left( 1 - \frac{\rho_\delta}{\rho_0} \right) \xi^\gamma \right)^{-1} \quad \text{Équation 3. 5}$$

L'impédance dans le cas de la distribution de la résistivité,  $Z_{RD}(\omega)$ , d'un milieu est donnée le long de l'épaisseur  $\delta$  par :

$$Z_{RD}(\omega) = \int_0^\delta \frac{\rho(x)}{1 + j\omega\epsilon_0\epsilon\varphi(x)} dx \quad \text{Équation 3. 6}$$

donc : 
$$Z_{RD}(\omega) = \delta \int_0^1 \frac{1}{\rho(\xi)^{-1} + j\omega\epsilon_0\epsilon} d\xi \quad \text{Équation 3. 7}$$

ou : 
$$Z_{RD}(\omega) = \delta \int_0^1 \frac{1}{a(\omega) + b\xi^\gamma} d\xi \quad \text{Équation 3. 8}$$

avec : 
$$a(\omega) = \rho_0^{-1} + j\omega\epsilon_0\epsilon \quad \text{Équation 3. 9}$$

et 
$$b(\omega) = \rho_\delta^{-1} - \rho_0^{-1} \quad \text{Équation 3. 10}$$

On obtient une solution analytique de l'équation, qui est donnée par :

$$Z_{RD}(\omega) = g \frac{\delta(\rho_\delta^{-1} - \rho_0^{-1})^{\frac{-1}{\gamma}}}{(\rho_0^{-1} + j\omega\epsilon_0\epsilon)^\gamma} \quad \text{Équation 3. 11}$$

Le paramètre  $g$  est obtenu par l'équation :

$$g = \frac{Z_{RD}(0)}{\delta \rho_0 \left( \frac{\rho_\delta}{\rho_0 - \rho_\delta} \right)^{\frac{1}{\gamma}}} \quad \text{Équation 3. 12}$$

ce qui donne :

$$g = 1 + 2,88\gamma^{-2,375} \quad \text{Équation 3. 13}$$

on donne aussi :

$$\alpha = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \quad \text{Équation 3. 14}$$

À partir de l'équation de l'impédance, on peut déterminer les fréquences caractéristiques pour chaque résistivité.

on aura :

$$f_0 = (2\pi\rho_0)^{-1} \quad \text{Équation 3. 15}$$

et

$$f_\delta = (2\pi\rho_\delta)^{-1} \quad \text{Équation 3. 16}$$

Les résultats de la modélisation par l'équation de distribution de la résistivité (notée RD dans les figures) des données expérimentales mesurées sur les disques en PET à différentes épaisseurs sont présentés dans les Figure 3. 7, Figure 3. 8 et Figure 3. 9.

Comme on l'a observé dans les résultats précédents, les diagrammes de Nyquist correspondant à chaque épaisseur présentent une boucle aux basses fréquences. Par contre le présent modèle, on voit bien que les parties réelles mesurées en fonction de la fréquence (Figure 3. 7(c), Figure 3. 8(c) et Figure 3. 9(c) sont mieux représentées. On obtient un ajustement très satisfaisant des données expérimentales par l'équation intégrale de l'impédance.

Les données du modèle sont présentées dans le Tableau.3 4. On constate que la résistivité du PET chute d'une valeur de  $10^{13}$  à  $10^6$  ( $\Omega.cm$ ). La valeur de la résistivité  $\rho_0$  obtenue est du même ordre de grandeur que celle donnée par le fournisseur soit  $10^{14}$   $\Omega.cm$ .

Tableau.3 3 : Modèle de la distribution de la résistivité (RD) (1 MHz à 1 mHz)

$d$ ( $\mu m$ )	$\rho_\delta$ ( $\Omega.cm$ )	$\rho_0$ ( $\Omega.cm$ )	$\gamma$	$\alpha_{RD}$
36	$8 \times 10^5$	$2,2 \times 10^{13}$	180	0,99
50	$10^6$	$2,2 \times 10^{13}$		
100	$10^6$	$7 \times 10^{13}$		

Le paramètre  $\gamma$  obtenu est très élevé (180), ce qui donne un  $\alpha$  proche de 1, ce qui est en concordance avec le  $\alpha$  obtenu expérimentalement.

À partir des valeurs de la résistivité on a déterminé les valeurs des fréquences caractéristiques correspondantes. On obtient une valeur de  $f_0$  de l'ordre de 600 kHz et une valeur de  $f_b$  de l'ordre de 24 mHz.

Néanmoins, le bon ajustement des données expérimentales par le modèle de la distribution de la résistivité ne signifie pas automatiquement qu'elle est validée. Afin de voir cette distribution, il est important de tracer la variation de la résistivité le long de l'épaisseur des échantillons, donnée par l'équation 3.4.

Le tracé de la variation de la résistivité en fonction de la longueur des échantillons en PET est présenté dans la Figure 3. 10. On observe que dans le cas des trois échantillons étudiés, la résistivité chute brusquement aux bords des épaisseurs.

Ce résultat exclu toute hypothèse d'une distribution de la résistivité au sein des films de PET et montre que cette variation est située sur la surface des échantillons. Cependant, par comparaison au résultat déjà obtenu dans le cas du circuit  $R_{\text{cont}}+(R_{\text{PET}}//C_{\text{PET}})$ , qui nous montrait que la considération d'une résistance constante aux interfaces du PET ne donne pas un bon ajustement, on peut supposer que cette variation de résistivité est localisée sur quelques nanomètres aux bords des disques de PET.

Ce résultat est important, car dans la suite du travail, les interfaces entre les microélectrodes et le polymère (PET) jouent un rôle dans la bonne compréhension de la réponse électrique du microsystème en mode non contact.

#### 3.3.4. Modèle CPE

La complexité du modèle de la distribution de la résistivité (équation intégrale) et la difficulté à estimer ses paramètres, nous a conduits à représenter la réponse électrique du PET par un comportement CPE.

Il est important de signaler que la modélisation des données expérimentales par le comportement CPE sera effectuée dans une gamme de fréquence allant de 1 MHz à 1 Hz, car on n'obtient pas une boucle avec un seul CPE. En effet on néglige le terme résistif qui est très élevé, qui ne peut être observé dans la gamme de fréquence étudiée (la résistance correspond

au diamètre de la boucle observé obtenu uniquement dans les très basses fréquences, environ 1 mHz).

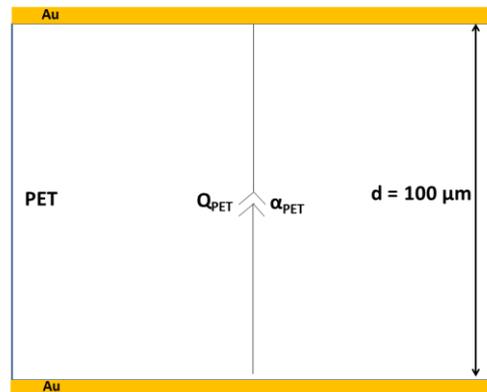


Figure 3. 6 : Représentation de l'impédance dans le film de PET de 100  $\mu\text{m}$  par un circuit CPE.

Les résultats de la modélisation de la réponse électrique des disques en PET par le modèle du CPE sont représentés dans les figures: Figure 3. 7, Figure 3. 8 et Figure 3. 9.

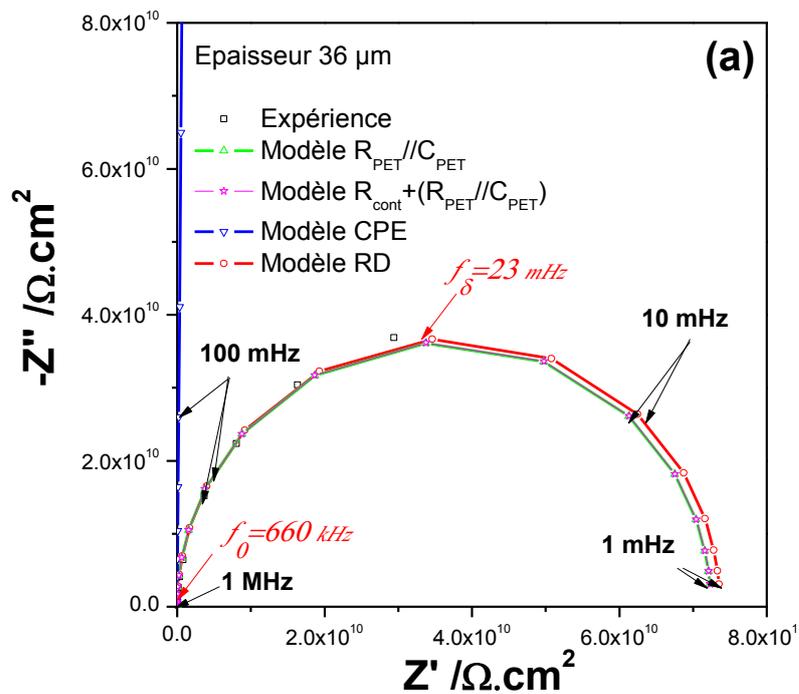
Dans la gamme de fréquence de 1 MHz à 1 Hz, on observe sur les diagrammes de Nyquist une superposition des diagrammes théoriques et expérimentaux, cette bonne représentation des données expérimentales par les valeurs du modèle est montrée dans les tracés des parties réelle et imaginaire en fonction de la fréquence.

Les valeurs du modèle de CPE sont représentées dans le Tableau.3 4. On obtient des valeurs de l'élément du CPE ( $Q_{\text{CPE}}$ ) proche de la valeur de la capacité géométrique pour chaque épaisseur, et un exposant du CPE ( $\alpha_{\text{CPE}}$ ) égale à la valeur expérimentale de la pente de la partie imaginaire en fonction de la fréquence ( $\alpha_{\text{CPE}}=0,99$ ).

Tableau.3 4 : Modèle CPE (1 MHz à 1 Hz)

$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$Q_{\text{CPE}}$ ( $\Omega \cdot \text{s}^\alpha \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$\alpha_{\text{CPE}}$
36	$9,6 \times 10^{-11}$	0,99
50	$7,6 \times 10^{-11}$	
100	$3,3 \times 10^{-11}$	

Il est à noter qu'en dessous de 1 Hz, le comportement CPE n'est plus valable pour représenter le PET, comme le montrent les représentations de Nyquist et de la partie réelle. Ce résultat montre qu'on peut assimiler la réponse diélectrique du PET dans la gamme des hautes aux moyennes fréquences (1 MHz à 1 Hz) à un comportement CPE. Physiquement cela représente la distribution de la résistance sur une faible épaisseur à la surface du polymère étudié. Le modèle du CPE permettra alors de réduire le nombre de paramètres à modéliser dans l'étude de la réponse de la puce microfluidique avec des microélectrodes en mode non contact, surtout que la gamme des fréquences balayées est supérieure à 1 Hz.



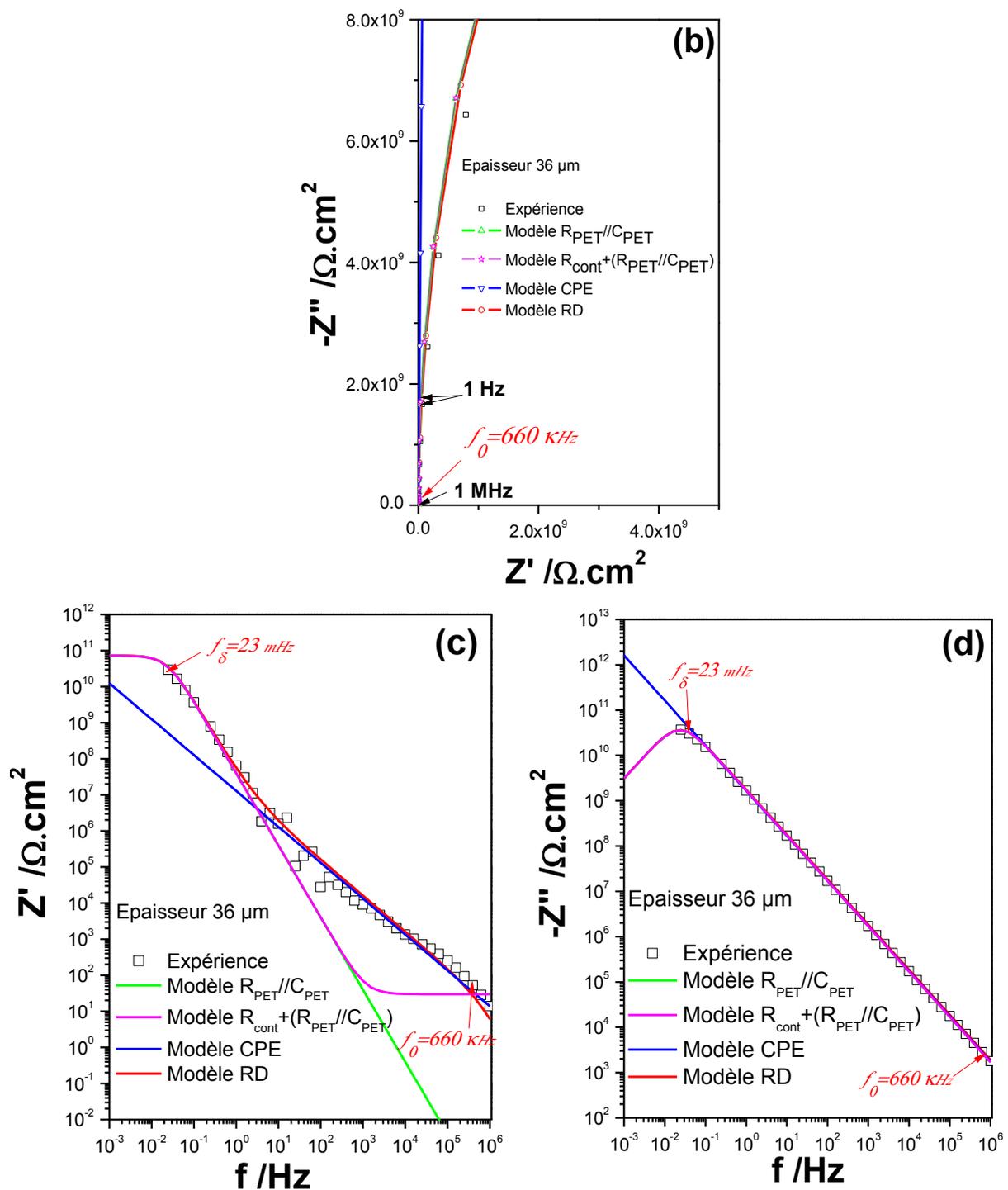
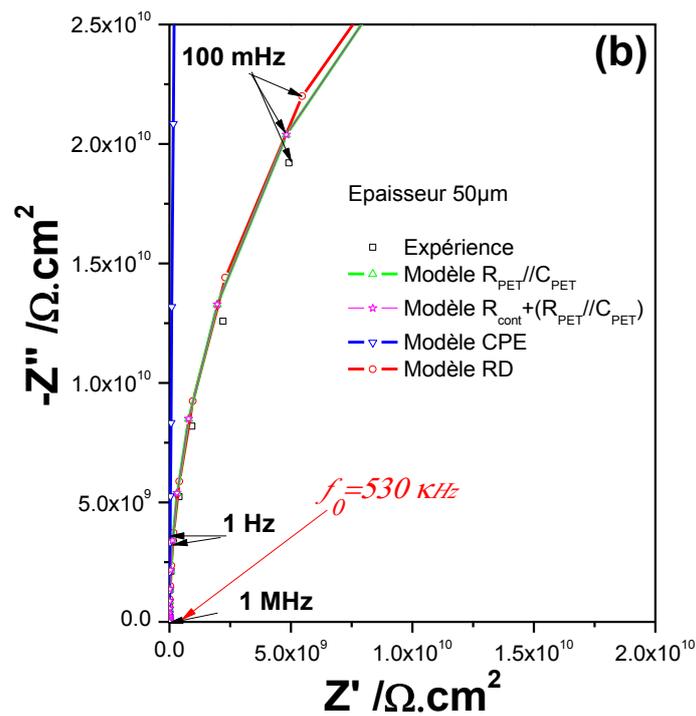
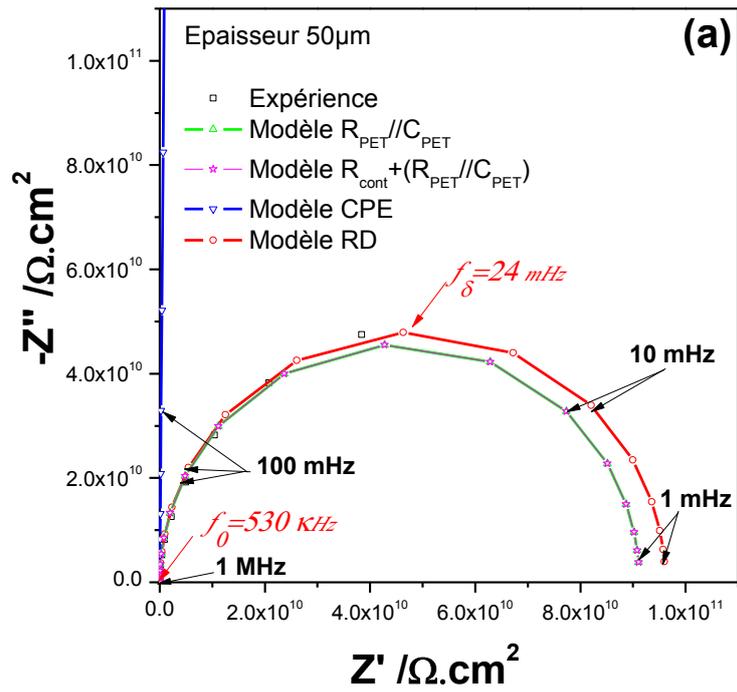


Figure 3. 7 : Modélisation par les circuits électriques équivalents des diagrammes d'impédances mesurés sur un disque de PET d'épaisseur de 36 µm. (a) et (b) Diagramme de Nyquist. (c) Partie réelle en fonction de la fréquence. (d) Partie imaginaire en fonction de la fréquence.



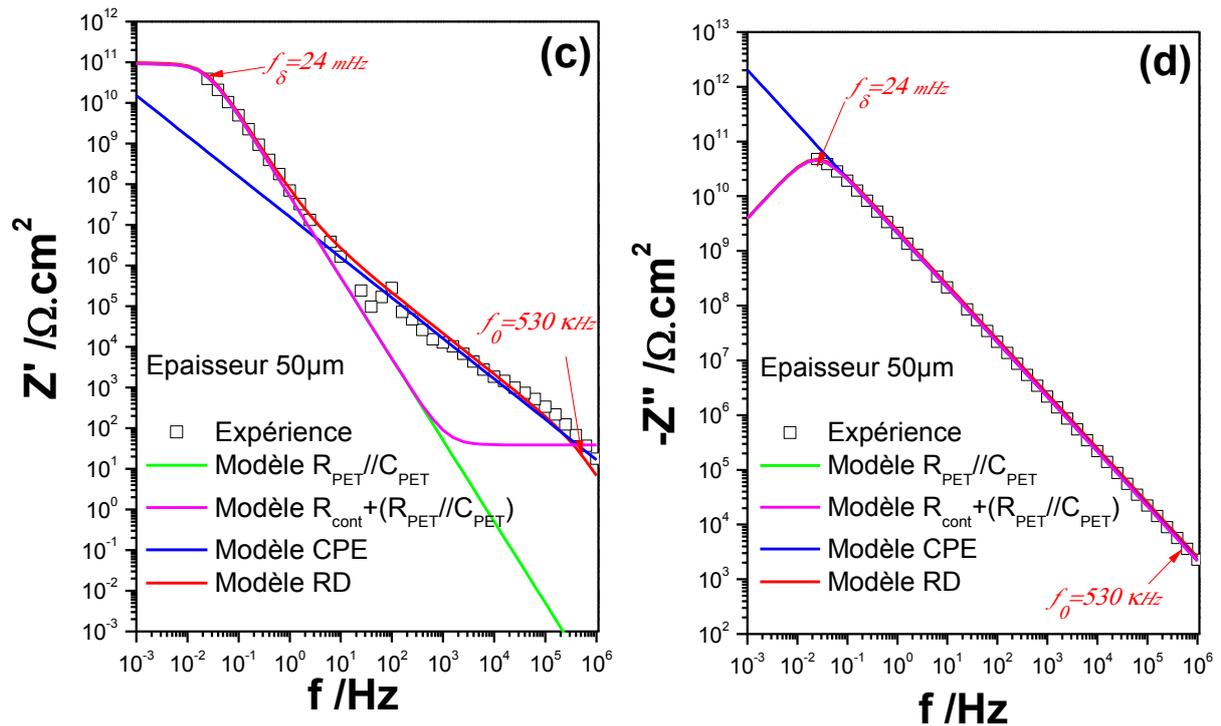
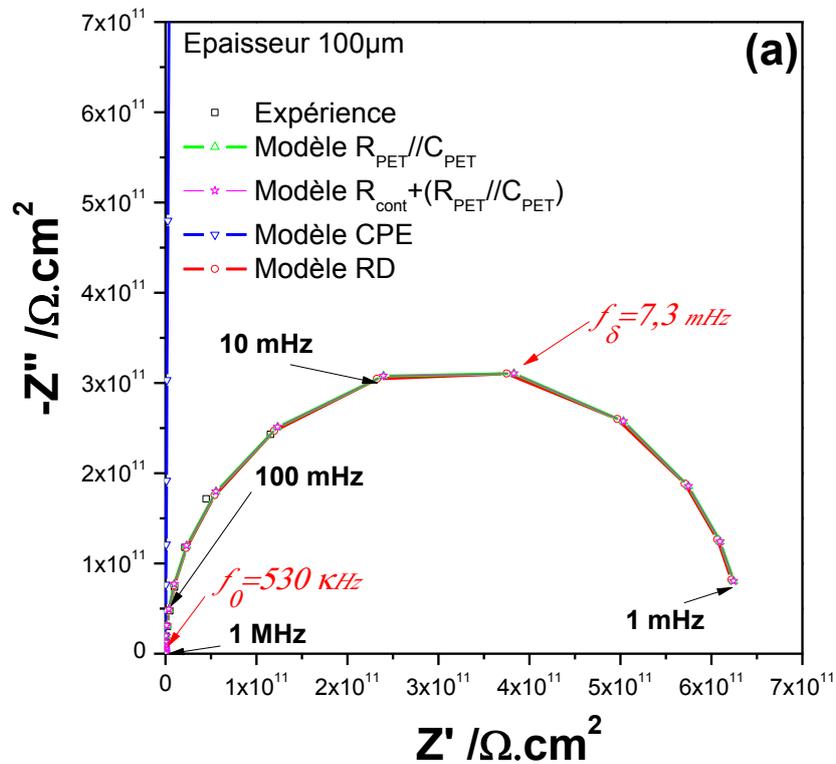


Figure 3. 8 : Modélisation par les circuits électriques équivalents des diagrammes d'impédances mesurés sur un disque de PET d'épaisseur de 50  $\mu\text{m}$ . (a) et (b) Diagramme de Nyquist. (c) Partie réelle en fonction de la fréquence. (d) Partie imaginaire en fonction de la fréquence.



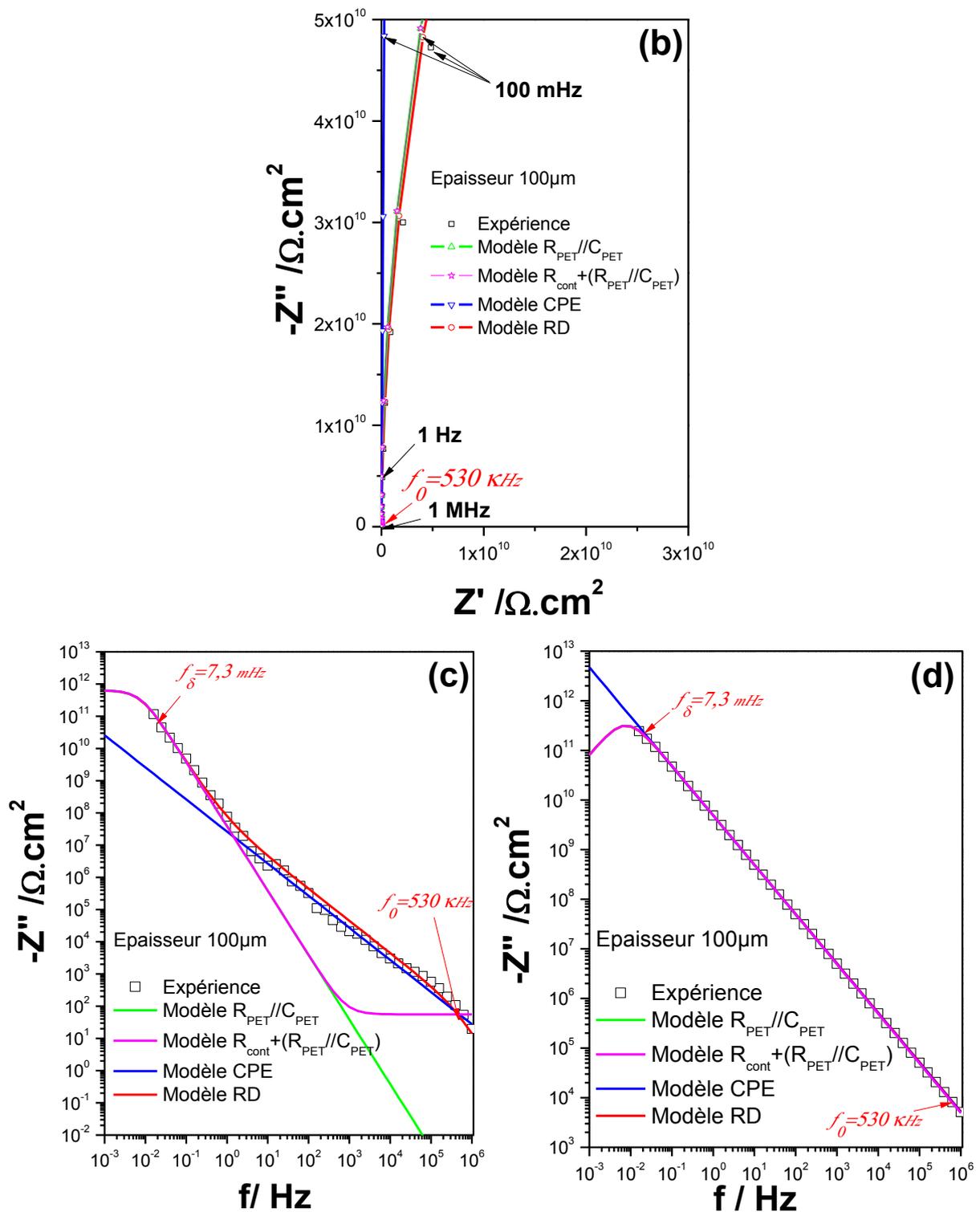


Figure 3. 9 : Modélisation par les circuits électriques équivalents des diagrammes d'impédances mesurés sur un disque de PET d'épaisseur de 100 µm. (a) et (b) Diagramme de Nyquist. (c) Partie réelle en fonction de la fréquence. (d) Partie imaginaire en fonction de la fréquence.

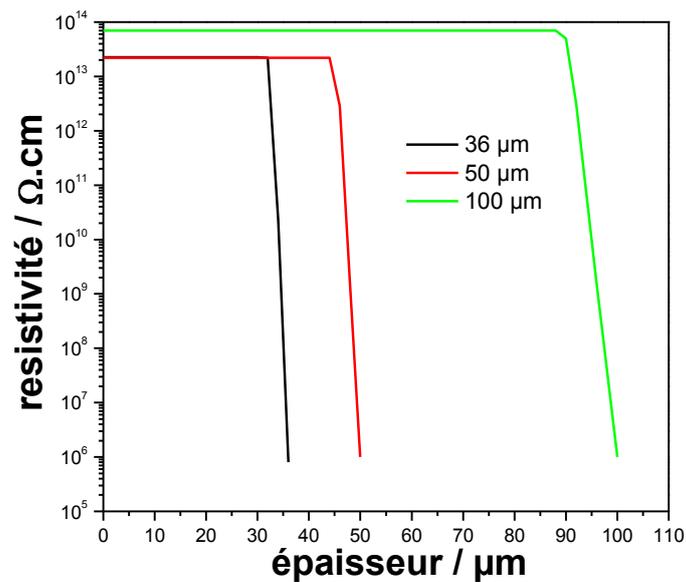


Figure 3. 10 : Tracé de la variation de la résistivité dans le PET en fonction de l'épaisseur du film. Tracer pour  $d=5\mu\text{m}$

### 3.4. Modélisation par éléments finis de la réponse diélectrique du PET

L'une des méthodes de modélisation la plus adaptée à ce type d'étude est la modélisation par les éléments finis. Cette étude consiste à résoudre l'équation du champ électrique de Maxwell-Ampère en trois dimensions (3-D) dans le volume de l'échantillon en PET, en appliquant une amplitude de potentiel de 100 mV.

La modélisation par éléments finis de la réponse électrique du PET est réalisée par le logiciel ComsolMultiphysics.

#### 3.4.1. Construction du modèle

Pour réaliser le modèle sur le logiciel, on procède par étape. Tout d'abord, on commence par la construction de la géométrie en trois dimensions, puis la définition des paramètres physiques dans la structure du PET, ensuite la définition des conditions aux limites et initiales, suivi de la construction du maillage sur la géométrie réalisée et enfin on termine par la résolution de l'équation du champ électrique suivant le maillage réalisé en utilisant un solveur bien défini.

### 3.4.1.1. Conditions dans les domaines

Pour cette étape on doit définir les paramètres physiques, tels que la conductivité électrique et la permittivité relative dans le disque de PET, on aura alors :

La permittivité relative du PET ( $\epsilon_{r,PET}$ ) est définie comme étant une constante dans tout le domaine, et qui égale à  $\epsilon_{r,PET} = 3,4$  [4].

On considère deux cas pour définir la conductivité électrique ( $\sigma_{PET}$  (S.m<sup>-1</sup>)) dans le PET, tout d'abord une conductivité électrique constante, ensuite une conductivité électrique variable (dépendante de la fréquence) selon la relation empirique [13], [14], [15] :

$$\sigma(\omega)_{PET} = \sigma_{dc} + \sigma_{ac}(\omega) \quad \text{Équation 3. 17}$$

avec :

- $\sigma_{dc}$  est la conductivité électrique du PET en courant continue,
- $\sigma_{ac}$  est la conductivité électrique du PET en courant alternatif,

La conductivité  $\sigma_{ac}$  peut être définie par l'équation de Jonscher [16], [17], dans laquelle on considère une variation en loi de puissance de la conductivité en fonction de la fréquence, donnée par :

$$\sigma(\omega)_{PET} = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad \text{Équation 3. 18}$$

- $s$  est un exposant,  $0,5 < s < 1$ , qui traduit la distribution,
- $A$  est une constante généralement peu dépendante de la température.

Ce comportement est prédit si le matériau contient des dipôles pouvant pointer dans deux ou plusieurs directions différentes, avec des énergies  $W_1$  et  $W_2$  et en un temps de saut ( $\tau$ ) pour passer d'un état inférieur à un état supérieur. Cette analyse provient surtout des modèles établis par Debye et de Fröhlich [18], [19].

### 3.4.1.2. Conditions initiales et aux limites

Pour résoudre l'équation du champ électrique dans le disque de PET on aura besoin des conditions initiales et aux limites.

Dans cette étape, on définit une condition initiale du potentiel électrique global dans tout le domaine du disque, qui est un potentiel nul au temps initial ( $V_{t=0} = 0$ )

Les conditions aux limites pour le disque de PET seront définies comme suit :

- 1- Pas d'interaction électrique entre l'échantillon en PET et l'environnement extérieur, donc une « isolation électrique » du disque de PET, appliquée sur toutes les surfaces

extérieures de la géométrie, sauf les deux surfaces correspondantes aux électrodes (interface PET/or), on aura alors :  $nJ = 0$ .  $nJ$  étant la densité de courant normalisée.

2- Sur les deux surfaces du disque (interface PET/or) on aura deux cas :

- On impose une différence de potentiel sur les deux surfaces correspondantes aux électrodes, à savoir la condition « Potentiel imposée »:  $V_{e1} = +0,05$  (V) et  $V_{e2} = -0,05$  (V).
- Puis, afin de tenir en compte de la résistance de contact, on ajoute une condition aux limites qui définit la résistance qui est « impédance distribuée » avec les conditions suivantes : « Potentiel imposée »:  $V_{e1} = +0,05$  (V) et  $V_{e2} = -0,05$  (V), et une conductivité électrique ( $\sigma_{PET}$ ), qui peut être soit constante (fixe) ou dépendante de la fréquence, comme il est mentionné dans l'équation 3.17.

En résumé, on aura quatre cas d'études qui dépendent de la conductivité électrique définie :

- 1-  $\sigma_{PET}$  fixe sur le domaine et sur les surfaces.
- 2-  $\sigma_{PET}$  variable dans le domaine et fixe sur les surfaces.
- 3-  $\sigma_{PET}$  fixe dans le domaine et variable sur les surfaces.
- 4-  $\sigma_{PET}$  variable dans le domaine et variable sur les surfaces.

#### 3.4.1.3. Maillage de la géométrie

La résolution dans les trois dimensions de l'espace de l'équation différentielle du champ électrique pour chaque disque en PET est réalisée en faisant un maillage de la géométrie. Les dimensions du maillage représentent les pas de distance pour la résolution par éléments finis.

Afin de réaliser une résolution numérique du système d'équations aux dérivées partielles par la méthode des éléments finis, nous avons discrétisé le domaine d'étude sous la forme d'un maillage triangulaire.

Le maillage est choisi de façon à avoir une solution numérique indépendante de la taille des mailles et avec une faible convergence, comme l'illustre la Figure 3. 11. Les paramètres du maillage effectué sont présentés dans le Tableau.3 5.

Tableau.3 5 : Paramètres du maillage de la géométrie du disque en PET.

<b>Paramètres</b>	<b>Valeur</b>
La taille maximale d'élément (en $\mu\text{m}$ )	2
La taille minimale d'élément (en $\mu\text{m}$ )	0,04
Un facteur de résolution des régions étroites	1,3
Résolution de la courbure	0,5
Résolution des régions étroites	1

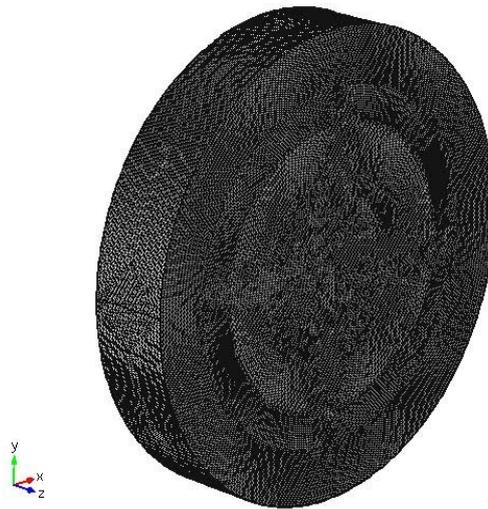


Figure 3. 11 : Maillage de la géométrie du disque en PET de  $36 \mu\text{m}$  par des tétraèdres.

La résolution de l'équation différentielle du champ électrique par les éléments finis a été effectuée pour chaque pas de fréquence (1 MHz à 1 mHz) en utilisant un solveur stationnaire du type PARDISO, avec la méthode directe du solveur linéaire.

### 3.4.2. Résultats de la modélisation par éléments finis

Comme nous l'avons déjà souligné, on aura quatre parties d'étude qui dépendent de la conductivité électrique appliquée dans la structure du PET.

#### 3.4.2.1. Conductivité électrique indépendante de la fréquence

##### 3.4.2.1.1. Dans la structure du PET

En premier lieu nous avons considéré le PET comme un diélectrique ayant une conductivité électrique constante. Ainsi nous avons fixé la conductivité électrique dans le PET égale à  $4.7 \times 10^{-12}$  (S.m<sup>-1</sup>) dans le cas de l'épaisseur 36 et 50  $\mu\text{m}$  et  $1.5 \times 10^{-12}$  (S.m<sup>-1</sup>) dans le cas de l'épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ . Ces valeurs de conductivité électrique ont été fixées après plusieurs calculs d'optimisation par rapport à l'expérience, un bon ajustement de l'expérience est ainsi obtenu.

Tandis que sur les deux surfaces où la perturbation en potentiel est appliquée on définit uniquement un potentiel ( $V_{e1}$  et  $V_{e2}$ ).

La Figure 3. 12 représente la variation du potentiel dans le disque de PET d'épaisseur de 36  $\mu\text{m}$  à 25 mHz. La différence de potentiel entre les deux faces du disque de PET est représentée par la variation de la couleur. On remarque qu'au centre du disque de PET la valeur du potentiel est nulle.

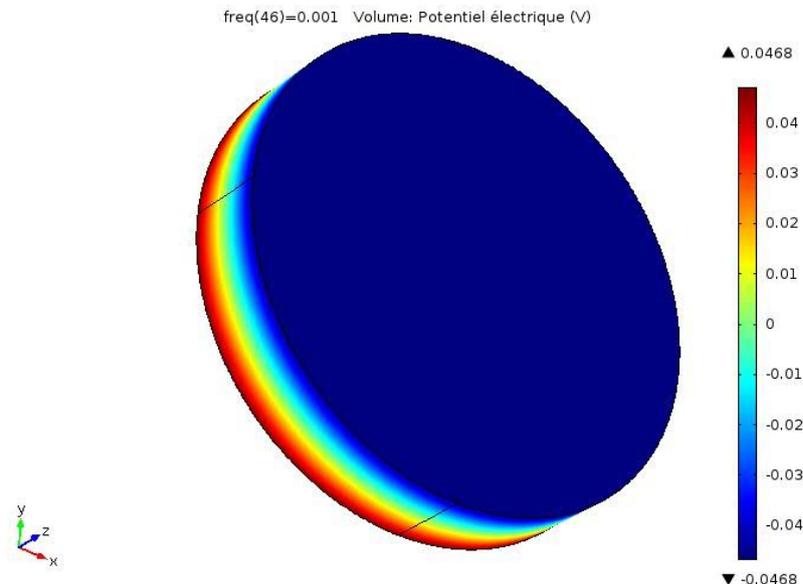


Figure 3. 12 : Représentation du potentiel sur le disque de PET d'épaisseur de 36  $\mu\text{m}$ , à 25 mHz et 100 mV ac.

Les tracés des diagrammes d'impédance correspondant pour chaque épaisseur sont montrés dans les figures suivantes : Figure 3. 14, Figure 3. 15 et Figure 3. 16. Sur les diagrammes de Nyquist (Figure 3. 14(a), Figure 3. 15(a) et Figure 3. 16), on observe une bonne simulation des données expérimentales dans le cas d'une conductivité électrique constante. On obtient ainsi une boucle caractéristique de la résistivité du polymère et de son effet capacitif dû à sa permittivité. Cet effet capacitif est illustré dans le tracé de la partie imaginaire en fonction de la fréquence (Figure 3. 14(c), Figure 3. 15(c) et Figure 3. 16(c)).

Néanmoins, sur les tracés de la partie réelle en fonction de la fréquence (Figure 3. 14(b), Figure 3. 15(b) et Figure 3. 16(b)), on constate un décalage entre les valeurs expérimentales et théoriques aux hautes fréquences rendant le modèle moins fiable. Cette modélisation est similaire au circuit  $R_{PET}/C_{PET}$  réalisé par les circuits électriques équivalents. En effet, la considération d'une conductivité électrique constante à l'intérieur du PET et nulle aux interfaces est représentée par  $R_{PET}$ , par contre une permittivité relative constante dans le PET est l'origine de la capacité  $C_{PET}$ .

#### 3.4.2.1.2. À l'interface PET/or

L'écart observé au paragraphe précédent entre les valeurs de partie réelle expérimentale et de modélisation peut être expliqué par une résistance de contact à l'interface PET/or.

La modélisation de l'impédance dans les disques de PET, en considérant la présence d'une résistance de contact entre le PET et l'or implique l'ajout d'une condition aux limites « impédance distribuée » au modèle précédent, en appliquant toujours la même différence de potentiel de part et d'autre du disque.

Pour ce faire, on définit après plusieurs calculs d'optimisation par rapport à l'expérience une valeur de la résistance à la surface  $R_{surface}$  de  $63 (\Omega.m^2)$ .

Les résultats du calcul numérique obtenu dans le cas d'une résistance de contact constante sont présentés dans les figures suivantes : Figure 3. 14, Figure 3. 15 et Figure 3. 16. Les résultats obtenus montrent que la modélisation de la réponse du PET par l'ajout d'une condition aux limites d'une résistance de contact fixe, ne permet pas d'avoir une meilleure représentation de la partie réelle de l'impédance mesurée. Cette modélisation est équivalente au résultat obtenu par le circuit électrique équivalent  $R_{cont}+(R_{PET}/C_{PET})$ .

On conclut que la prise en compte d'une conductivité (résistivité) constante dans le PET et aux interfaces PET/or ne permet pas de modéliser en particulier aux hautes fréquences la réponse diélectrique des films étudiés.

#### 3.4.2.2. Conductivité électrique dans le PET dépendante de la fréquence

##### 3.4.2.2.1. Dans la structure du PET

D'après la littérature, on définit la conductivité  $\sigma$  dans les matériaux polymériques par une fonction dépendante de la fréquence <sup>[16]</sup>. À partir des calculs d'optimisation par rapport aux données de l'expérience, nous avons fixé les paramètres de l'équation de conductivité électrique qui sont :  $A = 3 \times 10^{-11}$ , et  $s=1$ . Ainsi les résultats de la modélisation par les éléments finis de l'impédance dans les disques de PET, avec une conductivité variable sont présentés dans les figures suivantes : Figure 3. 14, Figure 3. 15 et Figure 3. 16.

Dans le cas où la conductivité électrique dans le PET est dépendante de la fréquence on obtient sur le diagramme de Nyquist une boucle aplatie, qui ne se superpose pas avec le diagramme expérimental. Cela est observé sur les représentations des parties réelles et imaginaires en fonction de la fréquence. Un net écart est obtenu sur les deux figures.

Ce résultat montre que l'écart entre les mesures théoriques et de modélisations sont dues aux phénomènes d'interface.

##### 3.4.2.2.2. À l'interface PET/or

Dans ce cas, la modélisation de la réponse électrique du PET entre 1 MHz à 1 Hz est réalisée en considérant que la conductivité électrique aux interfaces PET/or est une variable dépendante de la fréquence (ajout de la condition aux limites "résistivité électrique" sur les surfaces dans lesquelles la différence de potentiel est appliquée).

Cependant, dans ce modèle on considèrera que la conductivité électrique dans la structure du PET est indépendante de la fréquence, car au regard du résultat précédant (conductivité variable dans le PET) nous avons montré que le modèle n'est pas valable et donne une boucle aplati.

À la surface du disque de PET, la résistance électrique de surface  $R_{surface}$  et la conductivité électrique  $\sigma_s$  sont liées par la relation ci-dessous :

$$R_{surface}(\Omega.m^2) = \frac{d_s}{\sigma_s(\omega)_{PET}} \quad \text{Équation 3. 19}$$

avec :  $d_s$  l'épaisseur du film sur lequel la distribution de la résistivité est appliquée.

La résolution de l'équation différentielle est effectuée en admettant que la valeur de la constant  $A = 3 \times 10^{-11}$  et l'exposant  $s=1$ . Ces valeurs sont optimisées dans la partie précédente. L'optimisation de l'épaisseur  $d_s$  a permis de fixer une valeur de  $0,05 \mu\text{m}$  comme étant une épaisseur pour laquelle l'équation de la résistivité dépend de la fréquence appliquée. On pourra alors représenter le film de PET par le schéma de la Figure 3. 13.

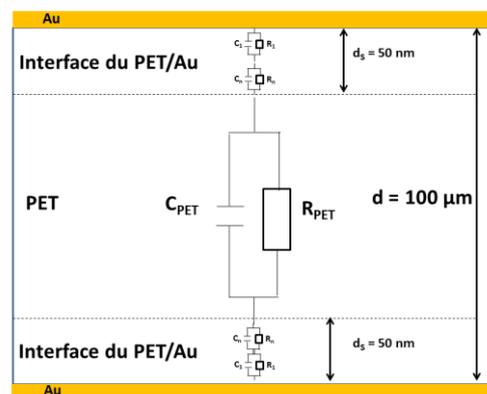


Figure 3. 13 : Représentation de l'impédance dans le film de PET de  $100 \mu\text{m}$  par une distribution de la résistivité aux interfaces.

Comme le montrent les figures suivantes : Figure 3. 14, Figure 3. 15 et Figure 3. 16, les résultats obtenus indiquent qu'on obtient une bonne représentation des données expérimentales par le modèle proposé sur toutes les représentations, à savoir Nyquist et les parties réelle et imaginaire en fonction de la fréquence. Cela indique que la résistivité (conductivité électrique) diminue brusquement aux interfaces du PET sur une faible distance ( $0,05 \mu\text{m}$ ).

À partir des résultats de la modélisation par les éléments finis, on a montré que d'une part le PET a un comportement capacitif aux hautes fréquences, et d'autre part a un comportement résistif aux basses fréquences. Les valeurs expérimentales de l'impédance mesurée ont pu être modélisées par éléments finis en considérant une conductivité électrique dans le PET constante et une résistance de contact aux interfaces PET/or qui varie en fonction de la fréquence sur une faible distance. Cette variation de la résistance est équivalente à une distribution de la résistivité sur les bords du film de PET.

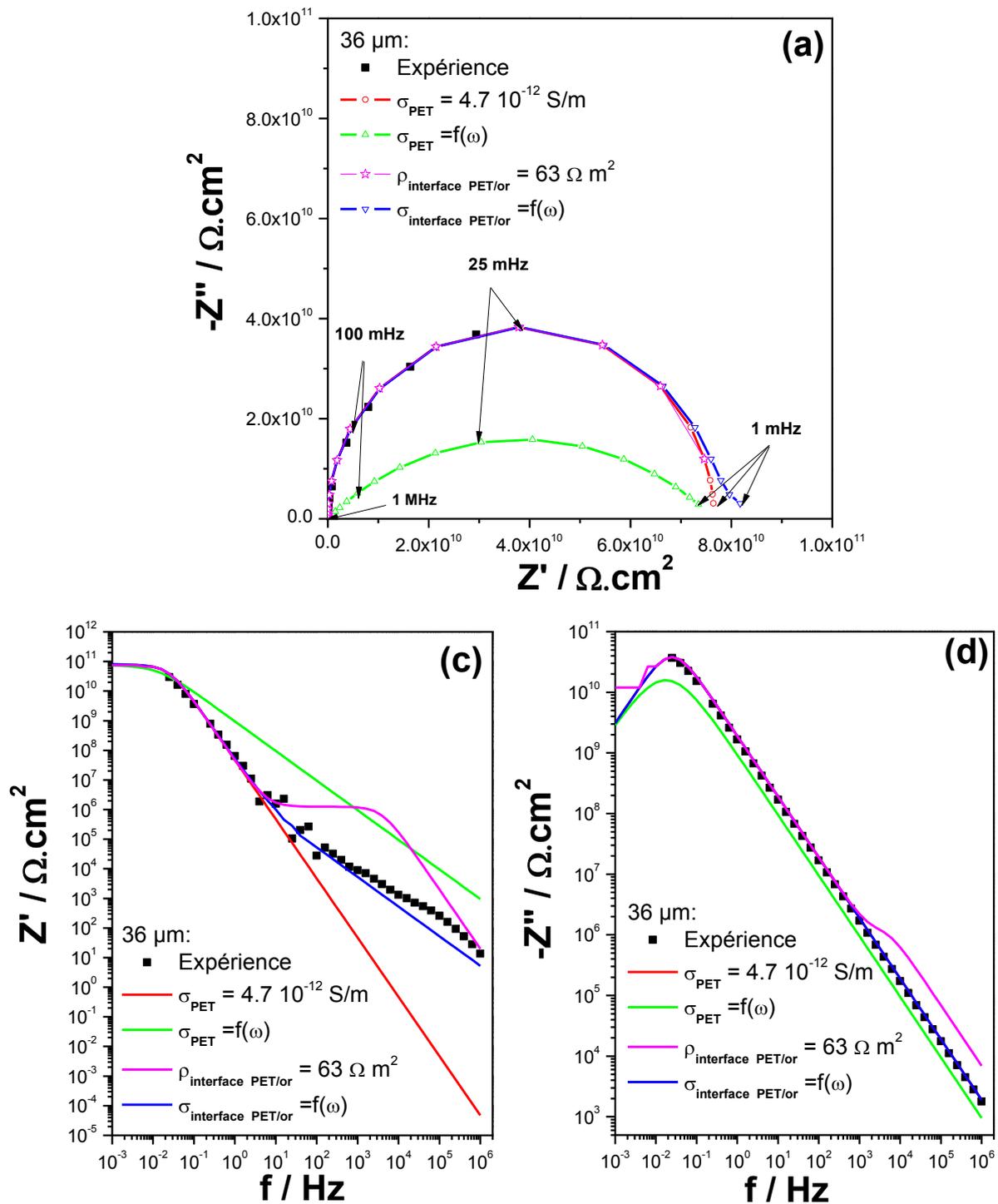


Figure 3. 14 : Modélisation par les éléments finis des diagrammes d'impédances mesurées sur un disque de PET ayant une épaisseur de 36 µm. (a) Diagramme de Nyquist. (b) Partie réelle en fonction de la fréquence. (c) Partie imaginaire en fonction de la fréquence.

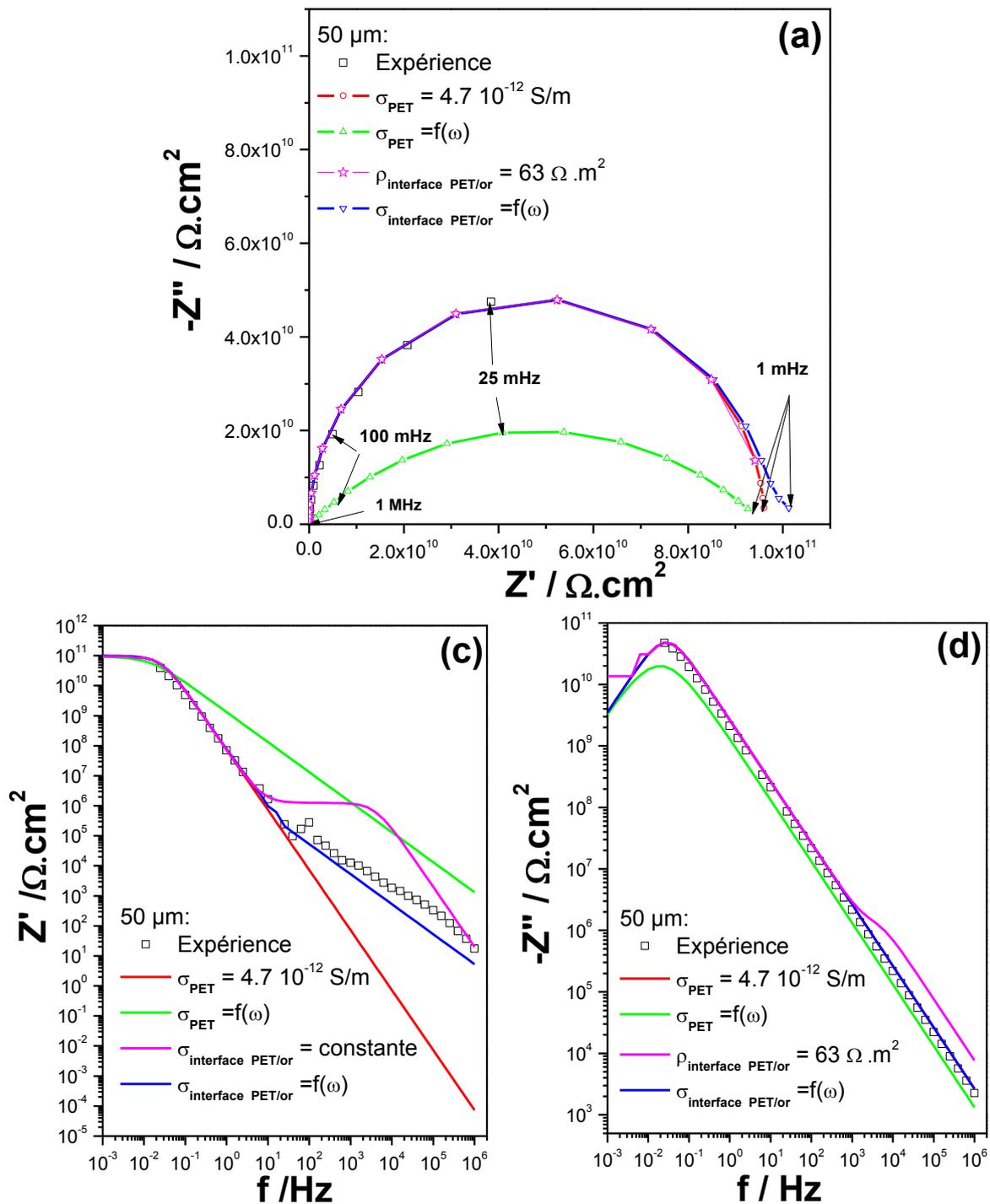


Figure 3. 15 : Modélisation par les éléments finis des diagrammes d'impédances mesurés sur un disque de PET ayant une épaisseur de 50 µm. (a) Diagramme de Nyquist. (b) Partie réelle en fonction de la fréquence. (c) Partie imaginaire en fonction de la fréquence.

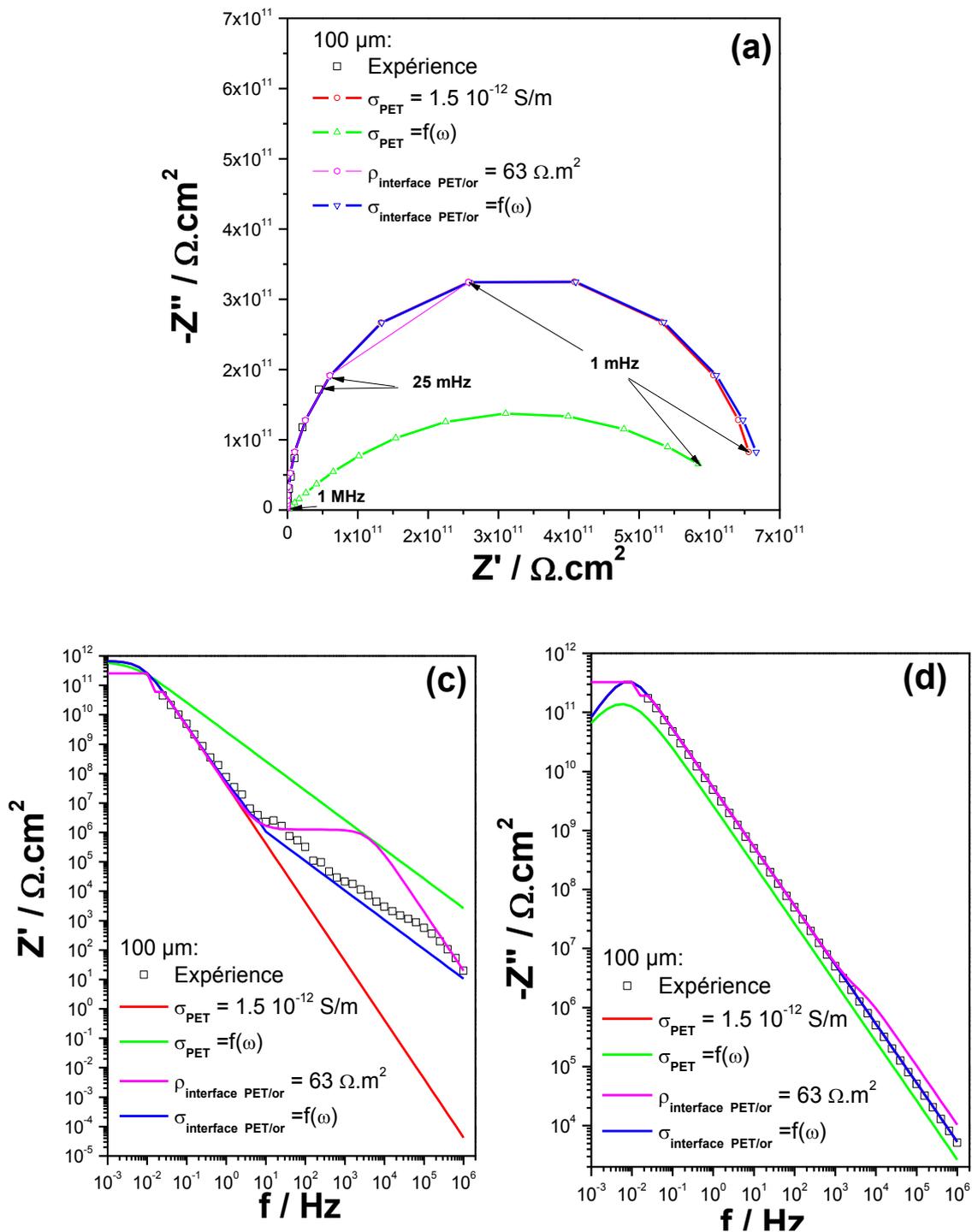


Figure 3. 16 : Modélisation par les éléments finis des diagrammes d'impédances mesurés sur un disque de PET ayant une épaisseur de 100 µm. (a) Diagramme de Nyquist. (b) Partie réelle en fonction de la fréquence. (c) Partie imaginaire en fonction de la fréquence.

## 3.5. Conclusions

Cette partie consacrée à la compréhension de la réponse diélectrique du polyéthylène téréphtalate nous a permis de montrer que l'ensemble du système étudié (PET/or) ne peut être schématisé en un simple circuit, comme l'a montré la modalisation par le circuit  $R_{\text{PET}}//C_{\text{PET}}$  et le circuit  $R_{\text{cont}}+(R_{\text{PET}}//C_{\text{PET}})$ . L'utilisation du modèle de la distribution de la résistivité montre bien que le comportement électrique observée sur le PET est due à un phénomène d'interface, même si une simple modélisation avec un circuit  $R_{\text{cont}}+(R_{\text{PET}}//C_{\text{PET}})$  ne donne pas un bon résultat.

La modélisation par les éléments finis a permis de mieux comprendre l'origine de l'écart mesuré entre la partie réelle de l'impédance et les données théoriques. Nous avons montré que cela peut être dû à une chute de résistivité aux bornes du film de PET sur quelques nanomètres, qui dépend de la fréquence. Cependant les données de la modélisation ont montré que le système peut être considéré comme un comportement CPE dans la gamme de fréquence allant de 1 MHz à 1 Hz. Ce qui est important pour la suite du travail, car les mesures d'impédance dans la puce en mode non contact ont été effectuées dans cette gamme de fréquence. De plus nous avons besoin de connaître la réponse électrique dans le PET constituant le puce et aux interfaces PET/microélectrodes.

### 3.6. Références bibliographiques

- [1] R.H. Boyd, Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behaviour — a review, *Polymer*, 26 (1985) 323-347.
- [2] E. Neagu, P. Pissis, L. Apekis, J.L.G. Ribelles, Dielectric relaxation spectroscopy of polyethylene terephthalate (PET) films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30 (1997) 1551.
- [3] A. Schönhals, F. Kremer, Broadband Dielectric Measurement Techniques (10-6 Hz to 1012 Hz), in: F. Kremer, A. Schönhals (Eds.) *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer Berlin Heidelberg, 2003, pp. 35-57.
- [4] F. Sándor, Polyéthylènetéréphthalates (PET) pour films et feuilles, *Techniques de l'ingénieur Matières thermoplastiques : monographies, base documentaire : TIB147DUO* (1997).
- [5] E. Dargent, J.J. Santais, J.M. Saiter, J. Bayard, J. Grenet, Dielectric relaxations in drawn semi-crystalline poly(ethylene terephthalate), *Journal of Non-Crystalline Solids*, 172–174, Part 2 (1994) 1062-1065.
- [6] A. Schönhals, F. Kremer, Theory of Dielectric Relaxation, in: F. Kremer, A. Schönhals (Eds.) *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer Berlin Heidelberg, 2003, pp. 1-33.
- [7] G. Schaumburg, Overview Modern measurement techniques in Broadband Dielectric Spectroscopy, *Dielectrics Newsletter, Scientific Newsletter for Dielectric Spectroscopy*, 01 (1994) 4-7.
- [8] G. Schaumburg, New broadband dielectric spectrometers, *Dielectrics Newsletter, Scientific Newsletter for Dielectric Spectroscopy*, 02 (1994) 8-12.
- [9] J. Mijovic, Dielectric Spectroscopy of Reactive Network-Forming Polymers, in: F. Kremer, A. Schönhals (Eds.) *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer Berlin Heidelberg, 2003, pp. 349-384.
- [10] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films: I. Theory, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) C452-C457.
- [11] M. Musiani, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, Constant-Phase-Element Behavior Caused by Coupled Resistivity and Permittivity Distributions in Films, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011) C424-C428.

- [12] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films: II. Applications, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) C458-C463.
- [13] A. Mansingh, AC conductivity of amorphous semiconductors, *Bull. Mater. Sci.*, 2 (1980) 325-351.
- [14] L.X. He, S.C. Tjong, Alternating current electrical conductivity of high-density polyethylene-carbon nanofiber composites, *Eur. Phys. J. E*, 32 (2010) 249-254.
- [15] F. Kremer, S.A. Różański, The Dielectric Properties of Semiconducting Disordered Materials, in: F. Kremer, A. Schönhalz (Eds.) *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer Berlin Heidelberg, 2003, pp. 475-494.
- [16] A.K. Jonscher, The 'universal' dielectric response, *Nature*, 267 (1977) 673-679.
- [17] D.P. Almond, G.K. Duncan, A.R. West, The determination of hopping rates and carrier concentrations in ionic conductors by a new analysis of ac conductivity, *Solid State Ionics*, 8 (1983) 159-164.
- [18] H. Frohlich, W. Jackson, N. F. Mott, *Theory of Dielectrics*, Seconde édition, Oxford University Press, London (1958).
- [19] N. E. Hill, W. E. Vaughan, A. H. Price, M. Davies, *Dielectric Properties and Molecular Behavior*, Van Nostrand Reinhold Compagny, London, (1969).



# **Chapitre 4: Étude de la puce microfluidique avec des microélectrodes en non contact**



## Chapitre 4

4.1	Introduction .....	127
4.2	Réalisation de la puce microfluidique en mode non contact.....	127
4.3	Effet de l'amplitude.....	130
4.4	Impédance dans la puce à microcanal vide $Z_2(\omega)$ .....	132
4.4.1.	Résultats expérimentaux .....	132
4.4.2.	Modélisation par circuits électrique équivalents .....	133
4.4.3.	Effet de la distance inter microélectrodes.....	135
4.4.4.	Modélisation par les éléments finis .....	138
4.5	Impédance dans la puce à microcanal rempli .....	144
4.5.1	Correction de l'impédance globale .....	144
4.5.2.	Modélisation de l'impédance à travers le microcanal par circuits électriques équivalents.....	148
4.5.3.	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	152
4.5.4.	Effet de l'exposant du CPE à l'interface .....	154
4.5.5.	Validité des paramètres du modèle .....	156
4.5.6.	Détermination de la constante de cellule de la puce.....	157
4.5.7.	Modélisation de la puce à microcanal rempli par les éléments finis .....	159
4.6	Conclusion.....	168
4.7	Références bibliographiques .....	170



## 4.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la compréhension de la réponse diélectrique de la puce microfluidique en mode non contact réalisée par la photoablation laser excimer UV du PET.

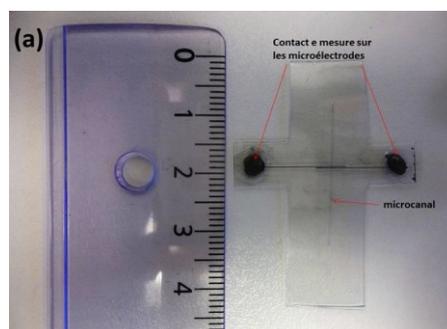
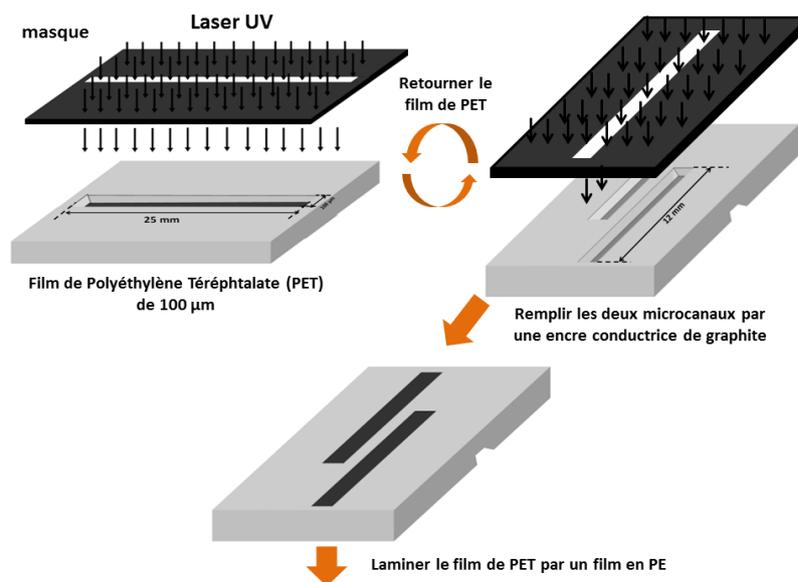
L'étude réalisée sur les échantillons disques en PET sera ainsi incluse dans cette partie, la réponse diélectrique du PET est considérée comme étant un comportement CPE dans la gamme de fréquences entre 1 MHz à 1 Hz. Nous allons nous intéresser à la compréhension du microsystème en faisant en premier lieu une optimisation de l'amplitude de perturbation, puis en second lieu, une étude à microcanal vide (étudier la contribution du PET séparant les deux microélectrodes) et en dernier lieu, une étude dans le cas d'un microcanal rempli (pour étudier la réponse diélectrique du microsystème qui passe à travers le microcanal). Dans cette partie l'ensemble des mesures expérimentales seront accompagnées d'une modélisation par circuits électriques équivalents et par les éléments finis en utilisant le logiciel ComsolMultiphysics.

## 4.2. Réalisation de la puce microfluidique en mode non contact

Le microsystème en mode non contact est réalisé par photoablation d'un film de polyéthylène téréphtalate de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur en utilisant le faisceau de projection d'un système laser excimer ArF (Lambda Physik LPX 205 i) fonctionnant à 193 nm à travers un masque de molybdène autoportant rectangulaire. La géométrie du microcanal est conçue en faisant déplacer le substrat polymère horizontalement pas à pas sur un axe X, Y par un moteur (Microcontrol) contrôlé par ordinateur (Physik Instrumente, Allemagne) <sup>[1]</sup>.

On réalise un microcanal sur le recto du film du PET par photoablation (Figure 4. 1(a)), pour laquelle la vitesse de déplacement du substrat et l'intensité du faisceau définissent une hauteur ( $h$ ) de 45  $\mu\text{m}$  et une section trapézoïdale d'une base inférieure de 80  $\mu\text{m}$  et supérieure de 100  $\mu\text{m}$ . Ensuite, on réalise par la photoablation deux autres microcanaux sur le verso du film (en dessous du premier microcanal). Les deux microcanaux sont espacés d'une distance de 120  $\mu\text{m}$  bord à bord. Ces microcanaux ont une même section trapézoïdale que le premier microcanal. Leur profondeur est de 50  $\mu\text{m}$ , ce qui laisse une distance de 5  $\mu\text{m}$  qui sépare les deux microcanaux par rapport au premier microcanal. À l'extrémité de chaque microcanal un réservoir est ouvert par une impulsion forte à travers le substrat.

Les deux microcanaux sont ensuite remplis avec une encre conductrice de graphite commercial (Electra $\Omega$  série ED5000, Electra, Angleterre) dans laquelle des nanoparticules d'or (19 nm de diamètre) ont été mélangées afin de diminuer la résistance des électrodes (une aliquote de 50  $\mu\text{L}$  de solution colloïdale contenant 48  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de nanoparticules d'or est ajoutée à 500 mg d'encre au graphite). La microstructure est placée dans une étuve à 70 °C, ce qui permet de les transformer en microélectrodes (Figure 4. 1(a) et (b)). Ces microélectrodes sont parallèles sur une distance de 4 cm et elles sont isolées du microcanal par une fine couche en PET d'épaisseur 5  $\mu\text{m}$  en hauteur, ce qui est la caractéristique du microsystème en mode non contact. Après durcissement à 60 °C pendant 4 h, le film de PET a un microcanal d'écoulement sur un côté et deux pistes conductrices (microélectrodes) de l'autre côté, et est thermiquement laminé sur les deux faces par un film en polyéthylène/poly (téréphtalate d'éthylène) (PE/PET) couche d'épaisseur de 35  $\mu\text{m}$  (Morane, Oxon, Royaume-Uni) à 135 °C avec une pression de 2 bars pour fermer le microsystème.



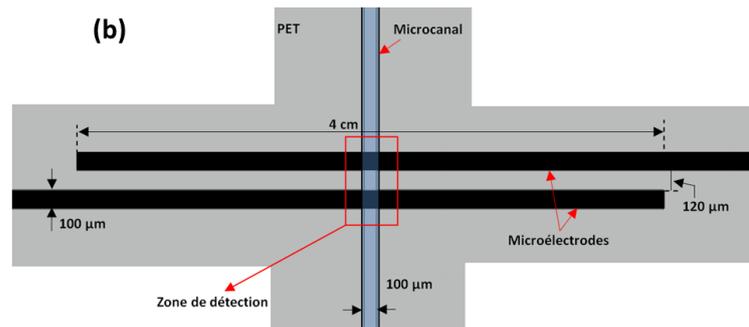


Figure 4. 1 : (a) Etape de la réalisation du microsystème en non contact par photoablation laser. (b) Schéma représentatif du microsystème et de la zone de détection.

La zone de détection observée au microscope optique incluant les microélectrodes et le microcanal est représentée dans le schéma de la (Figure 4. 2(a)). Ainsi l'application d'une tension alternative entre les microélectrodes va induire le passage des lignes de courant à travers le PET de 120 µm qui sépare les microélectrodes et à travers le microcanal via le PET d'épaisseur de 5 µm (Figure 4. 2(b)). Il est à noter que des microsystèmes ayant des séparations entre les microélectrodes de 300 et 800 µm ont été réalisés afin d'étudier l'effet de la distance inter électrodes sur la réponse de la puce.

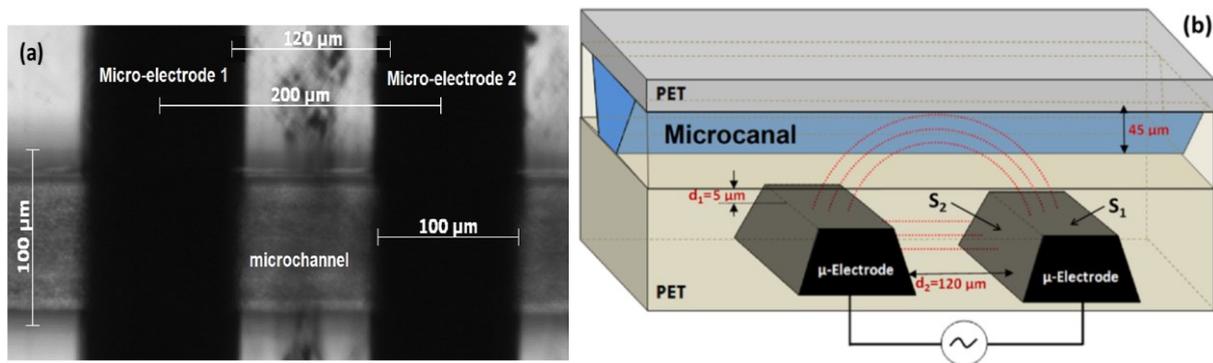


Figure 4. 2 : Zone de détection non contact du microsystème. (a) Observation au microscope optique inverse. (b) Représentation géométrique.

La mesure d'impédance dans le microsystème est réalisée en appliquant une perturbation du potentiel alternatif à différentes fréquences en utilisant l'analyseur de fréquence FRA couplé à une interface diélectrique. La solution électrolytique à étudier est introduite dans le microcanal par une pompe multicanaux à haute précision (voir la Figure 4. 3(a)). La puce est placée dans une cellule en plexiglass, comme le montre la Figure 4. 3(b), ce qui permet d'assurer l'entrée et la sortie de la solution ainsi que les connexions électriques à l'interface diélectrique.

Après l'optimisation des conditions expérimentales d'amplitude et de fréquence, on s'intéressera en premier lieu à l'étude de la réponse électrique du PET entre les microélectrodes, notée  $Z_2(\omega)$ . Ensuite, on procèdera à une étude de compréhension de la réponse diélectrique du microsystème en présence d'un électrolyte dans le microcanal.

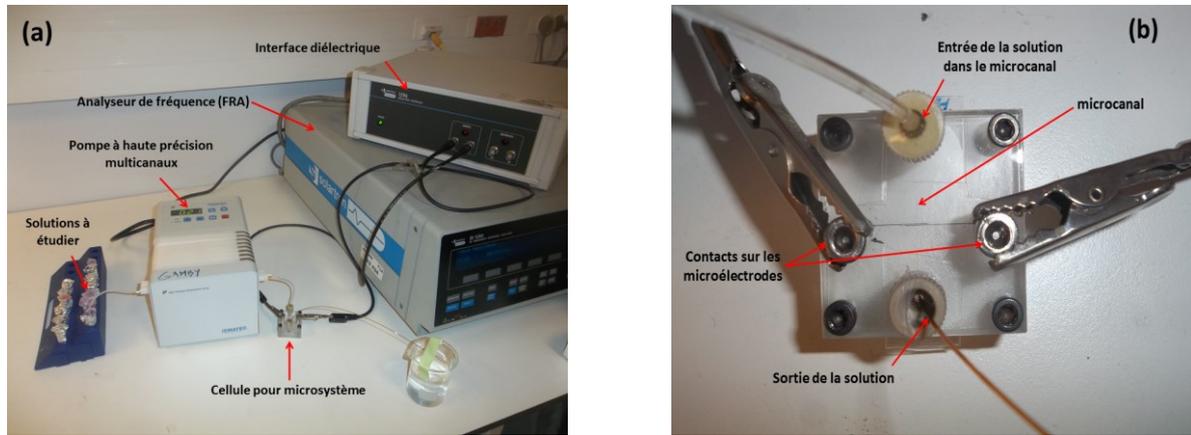


Figure 4. 3 : (a) Dispositif expérimental pour la mesure d'impédance dans la puce. (b) Cellule en plexiglass pour monter la puce.

### 4.3. Effet de l'amplitude

La validation de la mesure d'impédance nécessite de travailler dans un domaine linéaire. Cela implique que l'amplitude de perturbation à appliquer ne doit pas influencer la réponse du système étudié.

Pour cela, nous avons fait une étude d'optimisation de l'amplitude à appliquer au microsystème. Pour ce faire, des mesures d'impédance ont été effectuées à différentes amplitudes de 0,05 à 3 V, dans une gamme de fréquence allant de 1 MHz à 1 Hz et en présence d'une solution de NaCl à  $10^{-2}$  M dans le microcanal. Les résultats sont présentés dans la Figure 4. 4. Il est à noter que dans ce travail, on présentera les parties réelles et imaginaires en fonction de la fréquence en échelle logarithmique<sup>[2]</sup>. Cette représentation logarithmique est appropriée pour une analyse des CPE.

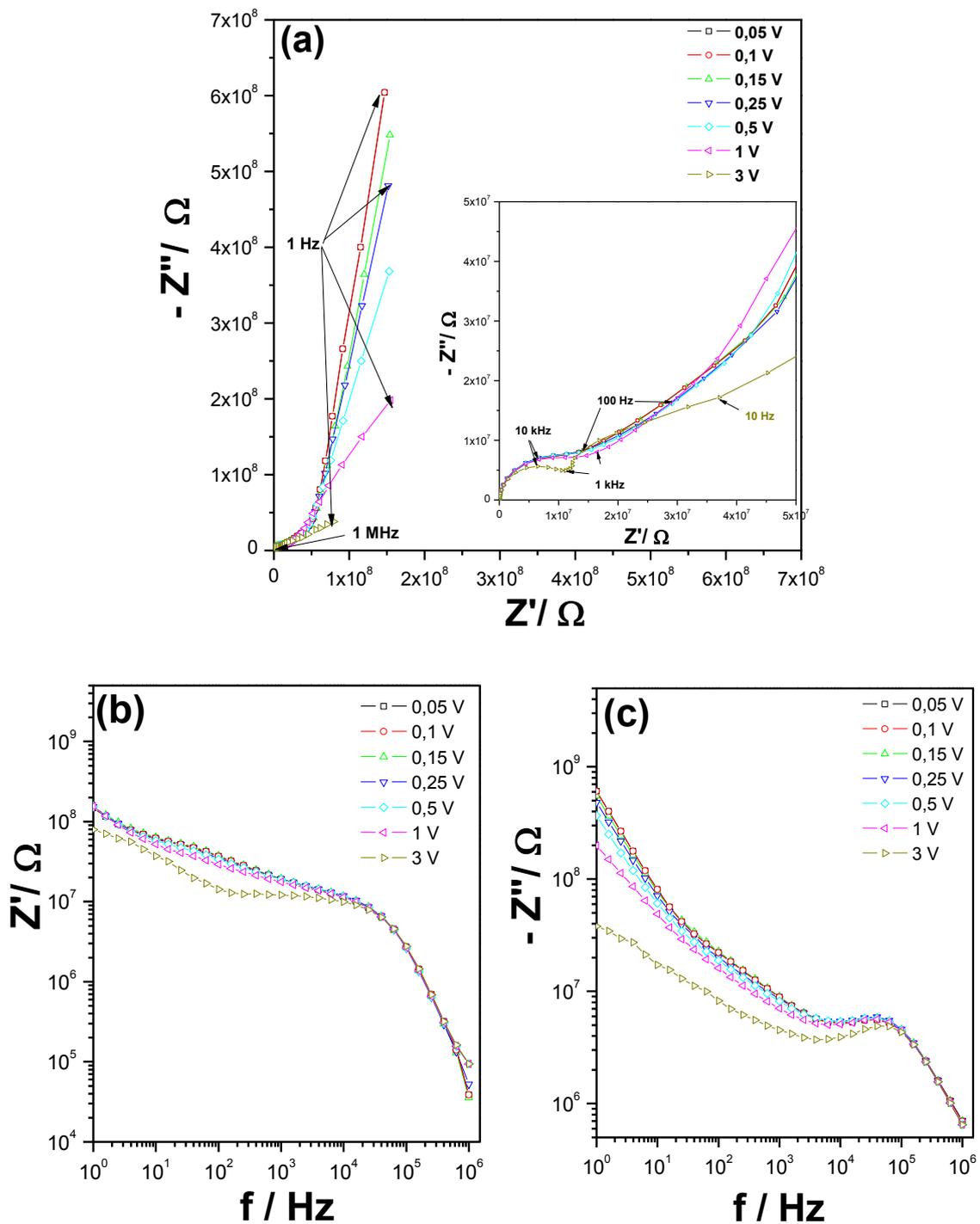


Figure 4. 4 : Diagrammes d'impédance mesurés dans la puce avec un microcanal rempli d'une solution de NaCl à  $10^{-2}$  M, mesures réalisées entre 1 MHz à 1 Hz et à différentes amplitudes, de 0,05 à 3 V. (a) et (b) Diagramme de Nyquist. (c) Partie réelle en fonction de la fréquence. (d) Partie imaginaire en fonction de la fréquence.

Les premières constatations sur les trois diagrammes présentés nous indiquent que dans la gamme de fréquence allant de 10 kHz à 1 Hz, une variation importante de la réponse de la puce est enregistrée au-delà d'une amplitude de 0,25 V, impliquant une non-linéarité du

système étudié. Les diagrammes de Nyquist (Figure 4. 4(a) et (b)) présentent une boucle aux hautes fréquences suivie d'une branche capacitive légèrement inclinée aux basses fréquences. On observe un effet de l'amplitude simultanément sur la boucle des hautes fréquences et sur la branche capacitive des basses fréquences. Les figures (Figure 4. 4(c) et (d)) montrent que l'augmentation de l'amplitude diminue à la fois les valeurs de la partie réelle et de la partie imaginaires. Par conséquent, pour la suite de l'étude, et afin de conserver la linéarité du système l'amplitude de perturbation sera fixée à 100 mV.

#### 4.4. Impédance dans la puce à microcanal vide $Z_2(\omega)$

Afin de quantifier la contribution du film du PET séparant les deux microélectrodes dans la mesure d'impédance globale, une mesure d'impédance avec un microcanal vide est effectuée sur des microsystèmes ayant une séparation entre les microélectrodes de 120  $\mu\text{m}$ .

##### 4.4.1. Résultats expérimentaux

La mesure d'impédance dans la puce ayant une séparation de 120  $\mu\text{m}$  et avec un microcanal vide est représentée dans la Figure 4. 5. La mesure est réalisée dans une gamme de fréquence allant de 1 MHz à 1 Hz et à une amplitude de 0,1 V.

Le diagramme de Nyquist (Figure 4. 5(a)) montre un comportement capacitif sur toute la gamme de fréquence étudiée, représenté par une branche légèrement inclinée. Ce comportement n'est pas purement capacitif car il existe une partie réelle non négligeable sur toute la gamme de fréquence. À 1 MHz on enregistre une valeur de 10 k $\Omega$  sur la partie réelle (voir Figure 4. 5(b)). La pente de la partie imaginaire en fonction de la fréquence est estimée à 0,99, ce qui indique que la valeur de la résistance enregistrée est due à la résistance de contact entre le PET et les microélectrodes en carbone. Ce résultat est en accord avec les mesures d'impédances réalisées sur des disques de PET à différentes épaisseurs (chapitre 3) où la résistance de contact aux interfaces est importante et varie en fonction de la fréquence. Théoriquement la capacité géométrique  $C_{2,PET}$  qui est définie par :

$$C_{2,PET} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r,PET} S_2}{d_2} \quad \text{équation 4. 1}$$

avec :

- $\epsilon_0$  est la permittivité du vide ( $8.854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ),  $\epsilon_{r,PET} = 3,4$  est la permittivité relative du PET,

- $d_2$  est la distance moyenne qui sépare les deux électrodes bord à bord (120  $\mu\text{m}$ ),
- $S_2 = 2 \times 10^{-7} \text{ m}^2$  est la surface verticale de la microélectrode du côté du film de 120  $\mu\text{m}$  (voir la Figure 4. 2(b)).
- Ainsi, la valeur de  $C_{2,PET}$  obtenue est estimée à  $5 \times 10^{-14}$  (F).

#### 4.4.2. Modélisation par circuits électrique équivalents

Comme vu précédemment, le polyéthylène téréphtalate (PET) est un matériau diélectrique [3] et généralement son comportement électrique dans les hautes fréquences est capacitif. De plus, les résultats de la modélisation du chapitre 3 ont montré que le film de PET entre les deux microélectrodes peut être défini, dans une certaine gamme de fréquence, par un CPE tel que :

$$Z_{2,PET}(\omega) = \frac{1}{(j\omega)^{\alpha_{2,PET}} Q_{2,PET}} \quad \text{équation 4. 2}$$

où :

- $Z_{2,PET}$  en  $\omega$  est l'impédance dans le film de PET,
- $Q_{2,PET}$  en ( $\Omega^{-1} \cdot \text{s}^\alpha$ ) est l'élément du CPE dans le PET,
- $\alpha_{2,PET}$  est l'exposant du CPE dans le PET.

Théoriquement  $Q_{2,PET}$  doit être proche de la capacité géométrique  $C_{2,PET}$ . Les résultats de la simulation de l'impédance dans le film de PET de 120  $\mu\text{m}$  par un comportement CPE sont présentés dans la Figure 4. 5. Un bon ajustement des valeurs expérimentales par le modèle du CPE est obtenu sur les différentes représentations. La valeur de l'exposant du CPE ( $\alpha_{2,PET}$ ) correspondant à la pente de la courbe tracée sur la Figure 4. 5(c) qui est de 0,99, tandis que la valeur de  $Q_{2,PET}$  est estimée à de  $8,5 \times 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot \text{s}^\alpha$ . Cependant, on observe un faible écart entre la valeur de  $Q_{2,PET}$  et la valeur de la capacité  $C_{2,PET}$ . Étant donné que  $Q_{2,PET} > C_{2,PET}$ , cela indique qu'il existe probablement des capacités parasites en parallèles à la capacité géométrique  $C_{2,PET}$ .

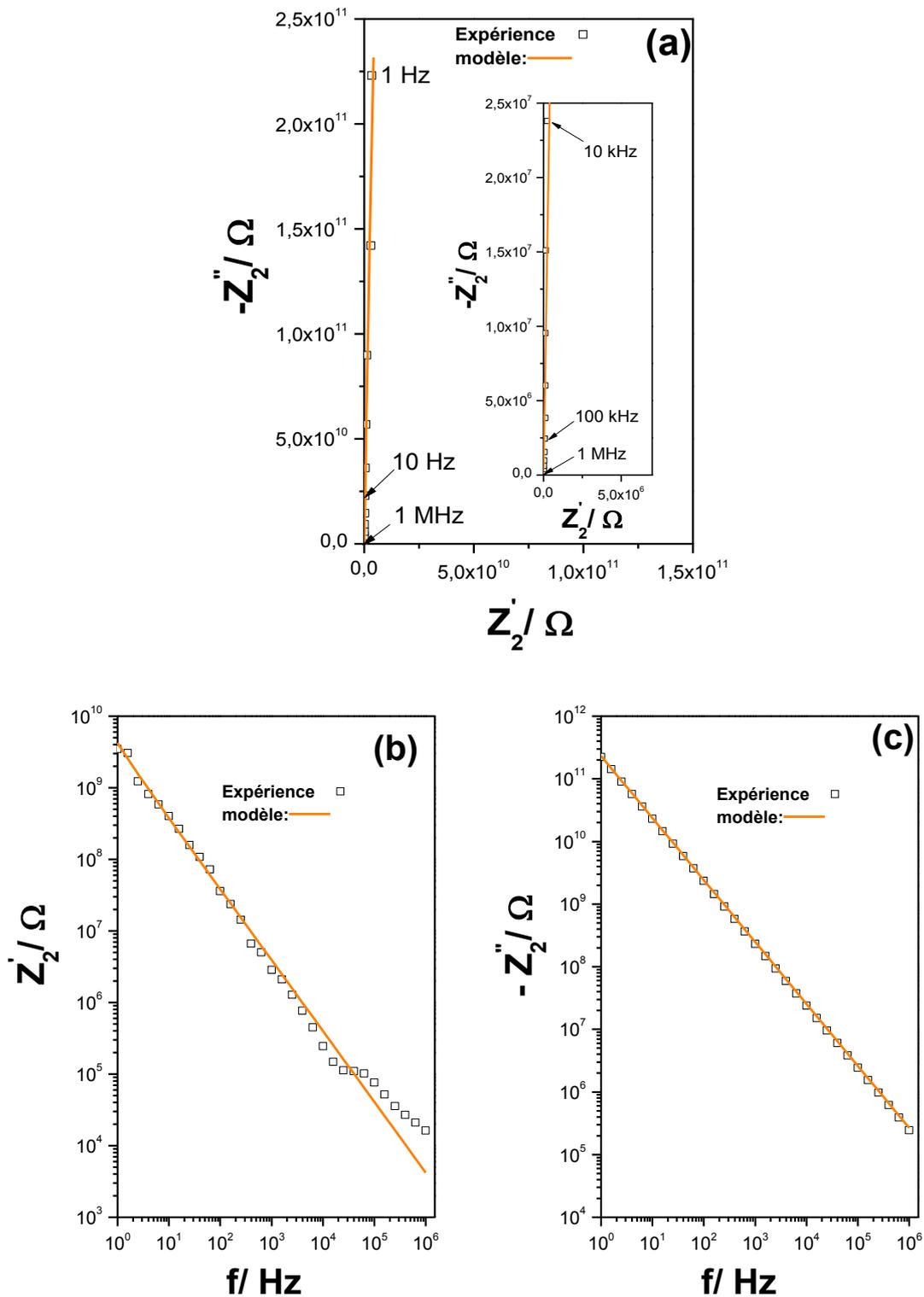


Figure 4. 5 : Diagrammes d'impédance expérimentaux et de modélisation par un CPE, dans le microsystème avec un microcanal vide, mesures réalisées entre 1 MHz à 1 Hz et à 0,1 V. (a) Diagramme de Nyquist. (b) Partie réelle en fonction de la fréquence. (c) Partie imaginaire en fonction de la fréquence.

### 4.4.3. Effet de la distance inter microélectrodes

Afin de mieux comprendre l'origine de la valeur de  $Q_{2,PET}$  estimée dans la puce pour une séparation de 120  $\mu\text{m}$  entre les microélectrodes, il est important de voir l'effet de la distance sur la réponse électrique du microsysteme à microcanal vide. À cet effet des mesures de l'impédance à microcanal vide et à différentes distances entre les microélectrodes ont été effectuées, à savoir pour des épaisseurs de PET de 120, 300 et 800  $\mu\text{m}$ .

Théoriquement, les capacités géométriques estimées par l'équation 4. 1 pour chaque épaisseur sont égales à  $5 \times 10^{-14}$ ,  $2 \times 10^{-14}$  et  $7,5 \times 10^{-15}$  (F) respectivement pour 120, 300 et 800  $\mu\text{m}$ . Le tracé de la partie imaginaire en fonction de la fréquence est présenté dans la Figure 4. 6. On observe un même comportement pseudo-capacitif pour les trois épaisseurs, dont la pente est toujours égale à 0,99. On remarque que, quelle que soit l'épaisseur du film de PET séparant les microélectrodes, la mesure d'impédance donne des valeurs de la partie imaginaire identique. Ainsi, la modélisation de ces diagrammes par un CPE donne un  $Q_{2,PET}$  de  $8,5 \times 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot s^\alpha$  pour les trois épaisseurs (voir le Tableau.4 1). Cela est en contradiction avec la théorie, qui montre que l'épaisseur du film doit être inversement proportionnelle à la capacité géométrique (ou à  $Q_{2,PET}$ ). De plus, la relation entre l'épaisseur du film du PET et la capacité géométrique est confirmée dans les résultats du chapitre 3.

Une des hypothèses qui permettrait d'expliquer ce résultat, est la présence d'une capacité parasite dans la puce qui court-circuiterait la capacité géométrique. Si on analyse bien la géométrie du microsysteme réalisé, on voit bien que le film de lamination PE/PET qui est en dessous des microélectrodes peut avoir une contribution parallèle à celle du PET entre les microélectrodes.

Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons effectué des mesures d'impédance sur les puces après délaminage du film de 35  $\mu\text{m}$  en PE/PET. Ces mesures sont réalisées pour les trois cas étudiés (120, 300 et 800  $\mu\text{m}$ ) dans le cas du microcanal vide, les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 4. 6. Pour les mêmes fréquences, les valeurs de la partie imaginaire augmentent après délaminage du film PE/PET. D'autre part, cela indique une diminution de la capacité mesurée dans ces conditions. De plus, on observe un écart entre les valeurs mesurées entre chaque distance du PET séparant les microélectrodes. Une valeur de la partie imaginaire plus grande est obtenue dans le cas de la séparation par 800  $\mu\text{m}$ . Cela montre qu'en absence du film de lamination, la distance entre les microélectrodes influe sur la mesure d'impédance dans le microsysteme. Les valeurs de l'élément du CPE ( $Q_{2,PET}$ )

obtenues par la modélisation en utilisant un CPE sont montrées dans le Tableau.4 1. Un net écart entre les valeurs de  $Q_{2,PET}$  est enregistré entre les différentes épaisseurs, dont la valeur de  $Q_{2,PET}$  obtenue est respectivement de  $3,5 \times 10^{-13}$ ,  $3,2 \times 10^{-13}$  et  $2,5 \times 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot s^{\alpha}$  pour 120, 300 et 800  $\mu m$ . Néanmoins, un léger écart entre les valeurs de  $Q_{2,PET}$  obtenues et  $C_{2,PET}$  ( $5 \times 10^{-14}$ ,  $2 \times 10^{-14}$  et  $7,5 \times 10^{-15}$  (F) respectivement pour 120, 300 et 800  $\mu m$ ) correspondantes à chaque épaisseur est observé. La relation entre l'élément du CPE et la distance entre les microélectrodes peut être représentée par le tracé de la Figure 4. 7. On obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine donne un élément de CPE parasite ( $Q_{parasite}$ ) égale à  $3,6 \times 10^{-13} \Omega^{-1} \cdot s^{\alpha}$ , cela peut expliquer l'origine de l'écart observé entre  $Q_{2,PET}$  et  $C_{2,PET}$ .

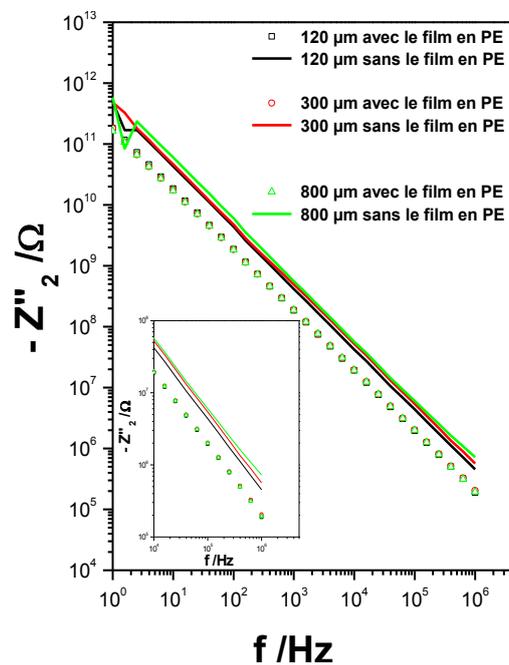


Figure 4. 6 : Partie imaginaire en fonction de la fréquence mesurée dans la puce avec un microcanal vide, avec et sans le film de lamination (PE/PET). Mesures réalisées sur des séparations entre les microélectrodes de 120, 300 et 800  $\mu m$ , entre 1 MHz à 1 Hz et à 0,1 V.

Tableau.4 1 : Variation de  $Q_{2,PET}$  en fonction de la fréquence mesurée dans le microsystème avec un microcanal vide avec et sans le film de lamination (PE/PET). Mesures réalisées sur des séparations entre les microélectrodes de 120, 300 et 800  $\mu\text{m}$ , entre 1 MHz à 1 Hz et pour 0,1 V.

Épaisseur	$Q_{2,PET} (\Omega^{-1}.s^{\alpha})$ avec le film en PE	$Q_{2,PET} (\Omega^{-1}.s^{\alpha})$ sans le film en PE
120	8,5 $10^{-13}$	$3,5 \times 10^{-13}$
300		$3,2 \times 10^{-13}$
400		$2,5 \times 10^{-13}$

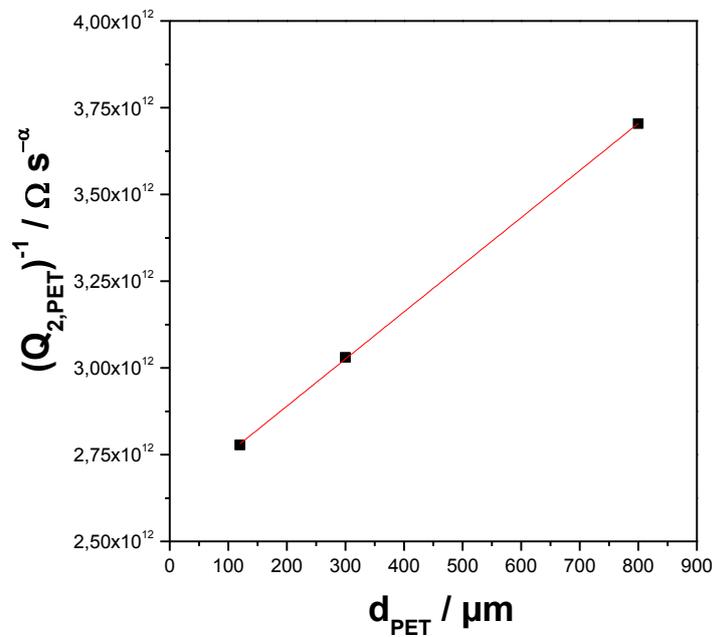


Figure 4. 7 : Variation de l'élément du CPE  $Q_{2,PET}$  aux hautes fréquences en fonction de la distance entre les microélectrodes.

#### 4.4.4. Modélisation par les éléments finis

La modélisation par les éléments finis de la réponse diélectrique du microsystème à microcanal vide et à différentes épaisseurs de PET entre les microélectrodes permettra de mieux estimer la capacité géométrique du microsystème en prenant en compte la vraie géométrie (toutes les surfaces des microélectrodes). La modélisation est réalisée en suivant les étapes ci-dessous :

**Construction du modèle :** Une géométrie en 3D du microsystème est construite par le logiciel Comsolmultiphysics. La résolution des équations de Maxwell est effectuée en fixant des conditions dans les domaines, aux limites et initiales ci-dessous (voir Figure 4. 8) :

**Conditions dans les domaines :** Dans les domaines délimitant le PE on a : une permittivité de  $\epsilon_{r,PE}=2,9$  et une conductivité électrique  $\sigma_{PE}= 5\times 10^{-12}$  (S.m<sup>-1</sup>). Dans les domaines délimitant le PET on a : une permittivité de  $\epsilon_{r,PET}=3,4$  et une conductivité électrique  $\sigma_{PET}= 3\times 10^{-12}$  (S.m<sup>-1</sup>).

Dans les domaines délimitant le microcanal vide (air) on a : une permittivité de  $\epsilon_{r,microcanal}=1$  et une conductivité électrique  $\sigma_{microcanal}= 0$  (S.m<sup>-1</sup>).

**Conditions aux limites et initiales :** Sur toutes les frontières extérieures de la puce on a une isolation électrique ( $nJ=0$ ). Sur toutes les frontières intérieures de la puce on a une continuité du courant électrique ( $nJ_1=nJ_2$ ). Sur toutes les frontières qui définissent les microélectrodes on a une impédance distribuée  $n.(J_1 - J_2) = \frac{1}{\rho_S} (V - V_{ref})$ . Le potentiel

$V_{ref}=V_{el}=\pm 0,05$  (V) et la résistivité de surface ( $\rho_S$ ) du PET est définie par :  $\rho_S = \frac{d_S}{\sigma_S}$

L'ajout de la résistivité de surface est dû aux valeurs de la partie réelle mesurée dans la puce, qui est confirmée par les résultats obtenus par la mesure sur les disques en PET. La conductivité électrique à la surface  $\sigma_S$  est égale à  $3\times 10^{-11}$  (S.m<sup>-1</sup>) et l'épaisseur  $d_S= 0,01$   $\mu\text{m}$ .

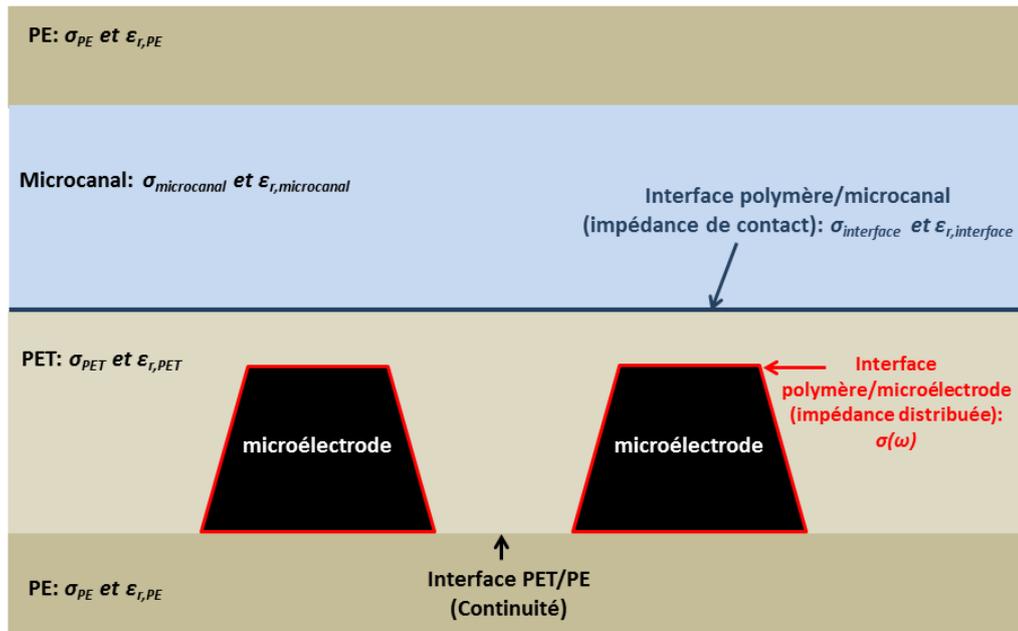


Figure 4. 8 : Conditions dans les domaines et aux limites de la modélisation par les éléments finis de la réponse diélectrique de la puce en non contact.

**Maillage de la géométrie :** Le maillage de la géométrie de la puce est réalisé en utilisant des mailles tétraèdres. Le problème que l'on rencontre dans le maillage de cette géométrie asymétrique est qu'il existe une zone de très faible d'épaisseur ( $5 \mu\text{m}$ ) qui sépare les microélectrodes du microcanal et qui doit être bien maillée par rapport au reste de la géométrie. Ce qui nécessite d'avoir des dimensions des éléments de maillage très petites. Cependant, l'utilisation des petits éléments sur toute la géométrie rend le calcul très long. Pour ce faire, nous avons décomposé le microsystème en deux parties, ce qui permettra de définir des dimensions des éléments en fonction du domaine à mailler. Une première partie qui inclue le microcanal et l'épaisseur du PET de  $5 \mu\text{m}$ , la deuxième partie concerne le reste de la géométrie. Un exemple du maillage réalisé sur la géométrie ayant une distance de  $800 \mu\text{m}$  entre les microélectrodes est montré dans la Figure 4. 9, dont les caractéristiques sont mentionnées dans le Tableau.4 2.

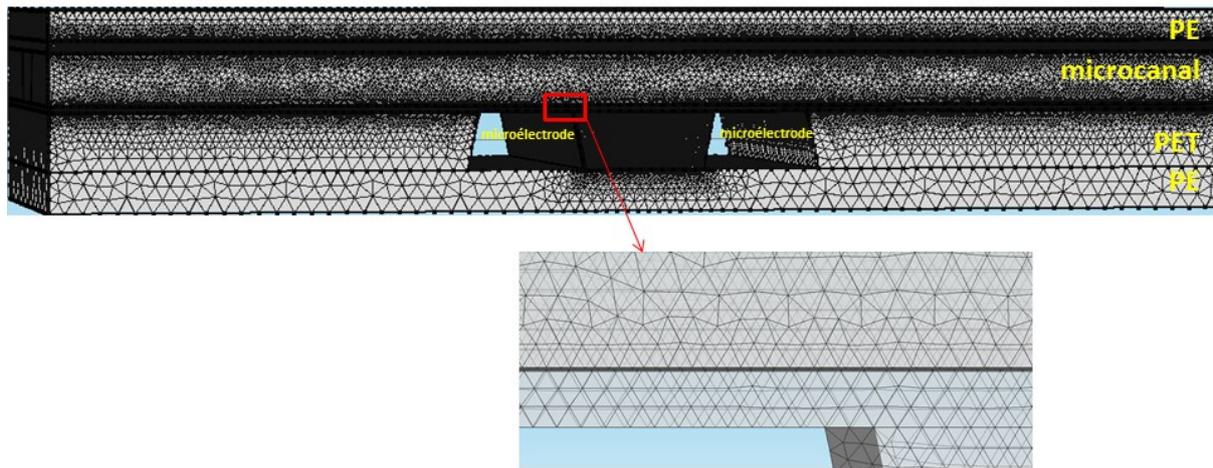


Figure 4. 9 : Maillage de la géométrie du microsystème en 3D.

Tableau.4 2 : Caractéristique du maillage de la géométrie du microsystème en mode non contact ayant une séparation entre les microélectrodes de 800  $\mu\text{m}$ .

Caractéristiques du maillage	Microcanal + 5 $\mu\text{m}$ en PET	Le reste de la géométrie
La taille maximale d'élément	2	15
La taille minimale d'élément	0,1	3
Taux de croissance d'élément maximum	1,2	1,2
Résolution de la courbure	0,2	0,5
Résolution des régions étroites	0,4	0,7

**Solveur :** La résolution de l'équation du champ électrique en 3D dans le domaine fréquentiel (de 1 MHz à 1 Hz) est effectuée en utilisant un solveur stationnaire avec la méthode itérative appliquée avec le solveur BiCGStab. Un pré-conditionnement à droite de la matrice est utilisé afin d'accélérer le calcul.

**Résultats de la modélisation :** Les résultats de la modélisation de la puce en mode non contact dans le cas du microcanal vide et pour différentes épaisseurs de PET entre les microélectrodes ont permis de tracer les variations du potentiel électrique et de la densité du courant électrique montrées sur les Figure 4. 10 et Figure 4. 11. Il est à noter que dans ces conditions de calculs on ne tient pas en compte de la capacité parasite.

On observe une distribution du potentiel dans toute la structure du microsystème, dont les valeurs maximales sont obtenues sur les microélectrodes (de -0.05 V à 0.05 V). Une valeur du potentiel nulle est obtenue au centre de l'épaisseur du PET qui sépare les microélectrodes.

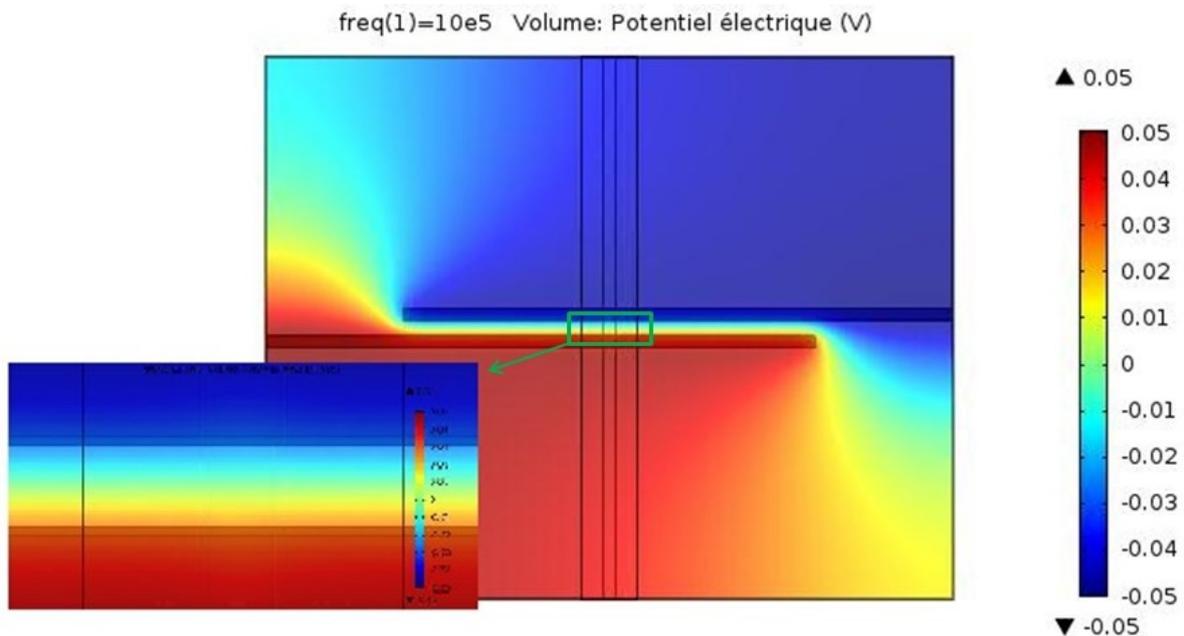


Figure 4. 10 Représentation du potentiel électrique modélisé à 1 MHz à 0,1 V par les éléments finis en 3D dans la puce pour un microcanal vide et une séparation entre les microélectrodes de 120  $\mu\text{m}$ , en présence du film de lamination en PE.

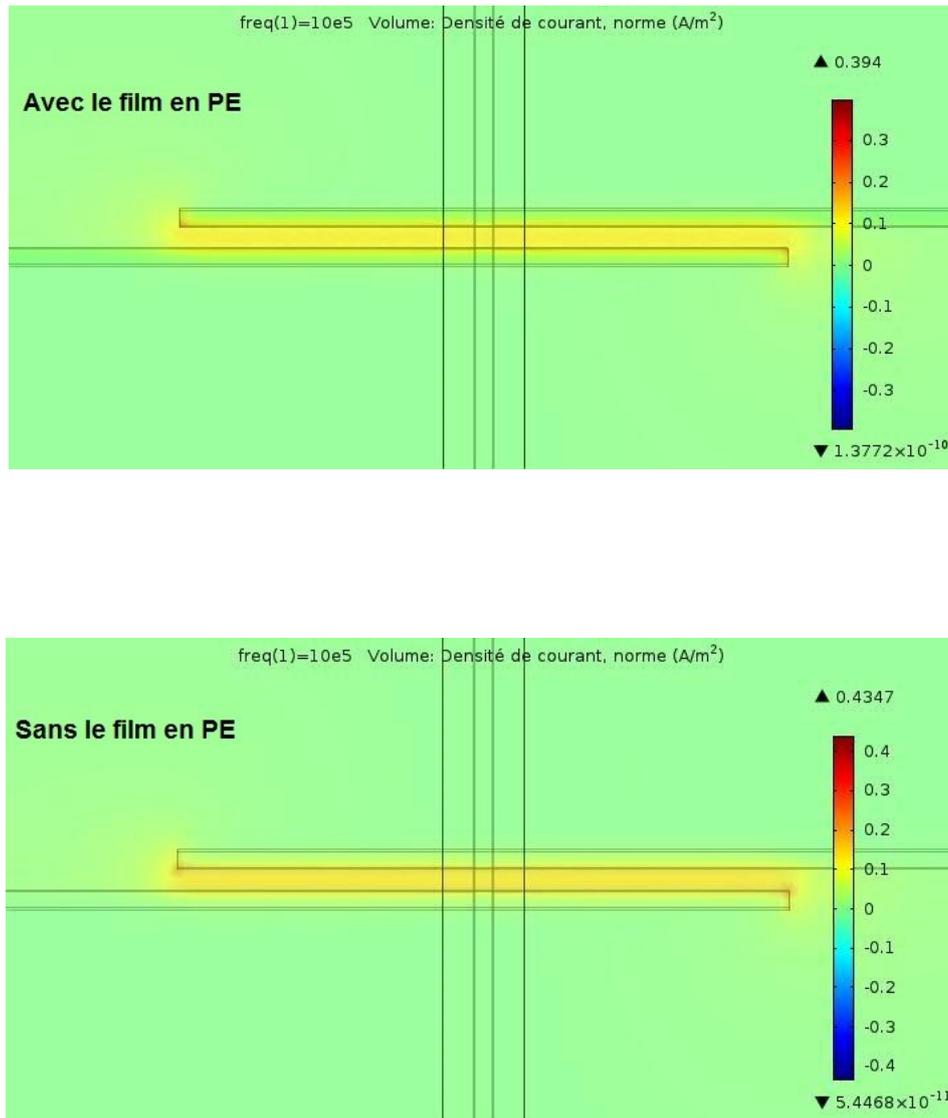


Figure 4. 11 : Représentation de la densité du courant électrique à 1 MHz et 0,1 V modélisée par les éléments finis en 3D dans le microsystème ayant un microcanal vide et une séparation entre les microélectrodes de 120  $\mu\text{m}$ . En présence et en absence du film de lamination en PE.

La représentation de la densité de courant avant et après délaminage du film de PET montre qu'en présence du film en PE la densité est plus importante entre les microélectrodes, on obtient une valeur de 0,43 ( $\text{A.m}^{-2}$ ) dans le cas d'une puce laminée et une valeur de 0,39 ( $\text{A.m}^{-2}$ ) sans le film en PE. Ce qui indique que l'impédance calculée dans le cas d'une puce sans le film de PE est plus élevée que dans le cas contraire. Cela est confirmé par le tracé de la Figure 4. 12. Par conséquent, la délaminage du film en PE conduit à la diminution de la capacité globale du système, comme le montre le Tableau.4 3. Cette modélisation nous a

permis d'estimer la valeur des capacités géométriques mesurées dans le film le PET à différentes épaisseurs et de montrer que la prise en compte des autres surfaces des microélectrodes est nécessaire pour estimer les vraies capacités.

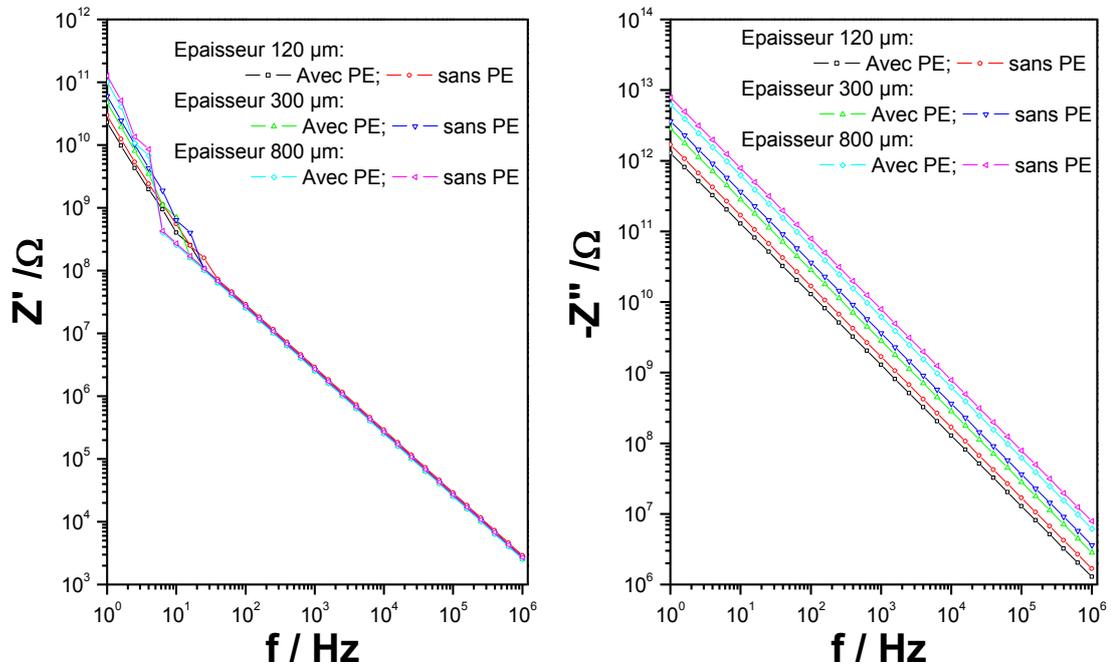


Figure 4. 12 : Parties réelle et imaginaire en fonction de la fréquence modélisées par les éléments finis en 3D dans le microsysteme ayant un microcanal vide avec et sans le film PE de lamination. Mesures réalisées sur des séparations entre les microélectrodes de 120  $\mu\text{m}$ , entre 1 MHz à 1 Hz et à 0,1 V.

Tableau.4 3 : Capacités géométriques de la puce en présence et en absence du film en PE et à différentes épaisseurs entre les microélectrodes obtenues par les éléments finis.

	<b>120 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>300 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>800 (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>C avec le film en PE (F)</b>	$1,2 \times 10^{-13}$	$5,6 \times 10^{-14}$	$2,5 \times 10^{-14}$
<b>C sans le film en PE (F)</b>	$9,3 \times 10^{-14}$	$4,3 \times 10^{-14}$	$2 \times 10^{-14}$

## 4.5. Impédance dans la puce à microcanal rempli

Cette partie est consacrée à l'optimisation de l'amplitude à appliquer et à la compréhension de la réponse diélectrique de la puce, en présence d'une solution électrolytique dans le microcanal, à savoir de l'eau distillée et de NaCl à différentes concentrations. Les mesures expérimentales seront suivies d'une modélisation afin de bien distinguer les réponses électriques des différentes phases qui constituent la puce.

### 4.5.1 Correction de l'impédance globale

En présence d'une solution électrolytique dans le microcanal, la mesure de l'impédance globale appelée  $Z_G(\omega)$  dépendra des deux parties constituant la puce. La première est appelée  $Z_1(\omega)$ , qui est l'association en série des impédances dans le microcanal, à l'interface PET/microcanal et dans le film de PET de  $5\ \mu\text{m}$ . La deuxième partie est appelée  $Z_2(\omega)$ , qui est l'association en série des impédances dans le film de PET entre les deux microélectrodes, dans le film de lamination en PE et de la capacité parasite. Pour illustration, on considère que  $Z_1(\omega)$  et  $Z_2(\omega)$  sont en parallèles dans la puce comme le montre la Figure 4. 13.

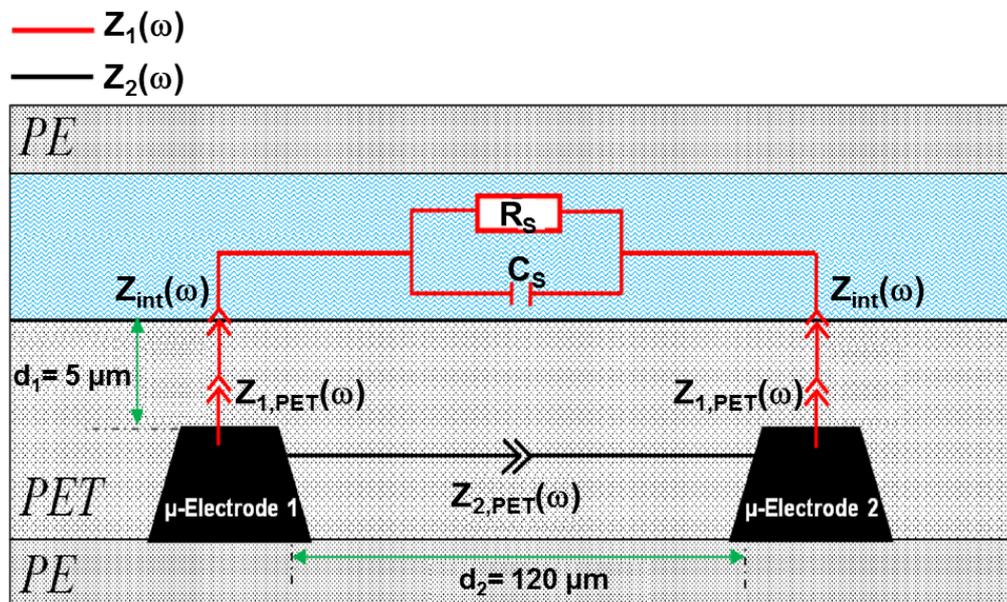


Figure 4. 13 : Représentation des domaines et des interfaces de la puce par un circuit électrique équivalent.

On aura alors l'impédance  $Z_G(\omega)$  égale à :

$$\frac{1}{Z_G(\omega)} = \frac{1}{Z_1(\omega)} + \frac{1}{Z_2(\omega)} \quad \text{équation 4. 3}$$

Le but de cette représentation est d'avoir les valeurs de  $Z_I(\omega)$  à chaque fréquence à partir de la connaissance des impédances  $Z_G(\omega)$  et  $Z_2(\omega)$ . Expérimentalement les valeurs des parties réelle et imaginaire de  $Z_I(\omega)$  à chaque fréquence sont calculées suivant les équations ci-dessous :

$$Z'_1 = \frac{[(Z'_2 Z'_G - Z''_G Z''_2)(Z'_2 - Z'_G) + (Z''_2 - Z''_G)(Z''_2 Z'_G + Z''_G Z'_2)]}{(Z'_2 - Z'_G)^2 + (Z''_2 - Z''_G)^2} \quad \text{équation 4. 4}$$

$$Z''_1 = \frac{[(Z''_2 Z'_G + Z''_G Z'_2)(Z'_2 - Z'_G) - (Z''_2 - Z''_G)(Z'_2 Z'_G - Z''_G Z''_2)]}{(Z'_2 - Z'_G)^2 + (Z''_2 - Z''_G)^2} \quad \text{équation 4. 5}$$

Où :  $Z'_G$ ,  $Z''_G$ ,  $Z'_1$ ,  $Z''_1$ ,  $Z'_2$  et  $Z''_2$  sont respectivement les parties réelles et imaginaires des impédances  $Z_G(\omega)$ ,  $Z_I(\omega)$  et  $Z_2(\omega)$ .

La Figure 4. 14 présente les mesures d'impédances expérimentales dans le cas du microcanal vide,  $Z_2(\omega)$ , en présence du NaCl à  $10^{-2}$  M dans le microcanal,  $Z_G(\omega)$ , et du calcul de l'impédance  $Z_I(\omega)$  à partir des équations 4.4 et 4.5.

Sur le diagramme de Nyquist (Figure 4. 14a) l'impédance de la puce à microcanal vide est capacitive sur tout le domaine de fréquence. En présence de NaCl à  $10^{-2}$  M dans le microcanal, on obtient une boucle aux hautes fréquences suivie d'une branche capacitive légèrement inclinée aux basses fréquences. Le calcul de  $Z_I(\omega)$  à partir des  $Z_G(\omega)$  et  $Z_2(\omega)$  montre qu'aux fréquences élevées la boucle est légèrement aplatie. Cependant une superposition entre  $Z_I(\omega)$  et  $Z_G(\omega)$  est observée aux basses fréquences.

Dans le tracé de la partie réelle en fonction de la fréquence (Figure 4. 14b) et au-dessus de 100 Hz, la résistance mesurée ( $Z'_G > Z'_2$ ) est plus grande dans le cas d'un microcanal rempli. Cela indique que dans cette gamme de fréquence, la résistance du microcanal s'ajoute en série à la résistance de surface des microélectrodes (interface PET/carbone). En dessous de 100 Hz la partie réelle,  $Z'_G$ , est inférieure par rapport au microcanal vide,  $Z'_2$ , ce qui indique la présence d'une résistance en parallèle à la résistance des interfaces PET/carbone. Entre 1 MHz à 10 kHz le tracé de la partie réelle,  $Z'_1$ , montre une augmentation par rapport à  $Z'_G$ , ce

qui est due à la soustraction de la partie résistive de l'impédance,  $Z'_2$ , au niveau de l'interface PET/carbone.

À l'application de la perturbation alternative de 0,1 V, les résistances au niveau de la surface trapézoïdale des microélectrodes sont : soit connectées directement par les lignes de courant à travers le PET qui sépare les microélectrodes, soit par les lignes de courant qui passent à travers le microcanal. On se retrouve donc avec des résistances qui peuvent être soit en série par rapport à la résistance du microcanal (interface PET/carbone au niveau des 5  $\mu\text{m}$  du PET), soit en parallèle à la résistance du microcanal (interface PET/carbone au niveau des 120  $\mu\text{m}$  du PET).

On observe sur le tracé de la partie imaginaire en fonction de la fréquence (Figure 4. 14c) entre 1 MHz à 100 kHz, une superposition entre les valeurs de  $Z''_2$  et de  $Z''_G$ . Cela indique que dans cette gamme de fréquence, la contribution de l'épaisseur de PET entre les microélectrodes est très importante. La correction de l'impédance  $Z''_G$  par élimination de  $Z''_2$  montre un changement de la pente de  $Z''_I$  aux hautes fréquences (1 MHz à 1 kHz) qui est trouvée à 0.5. En dessous de 1 kHz les valeurs de l'impédance  $Z''_I$  sont presque identiques à celle de  $Z''_G$ .

Ce résultat est fondamental pour une application capteur voire biocapteur à fréquence fixe. Cela nous montre l'importance selon le domaine de fréquence choisi, la nécessité ou pas de corriger l'impédance globale.

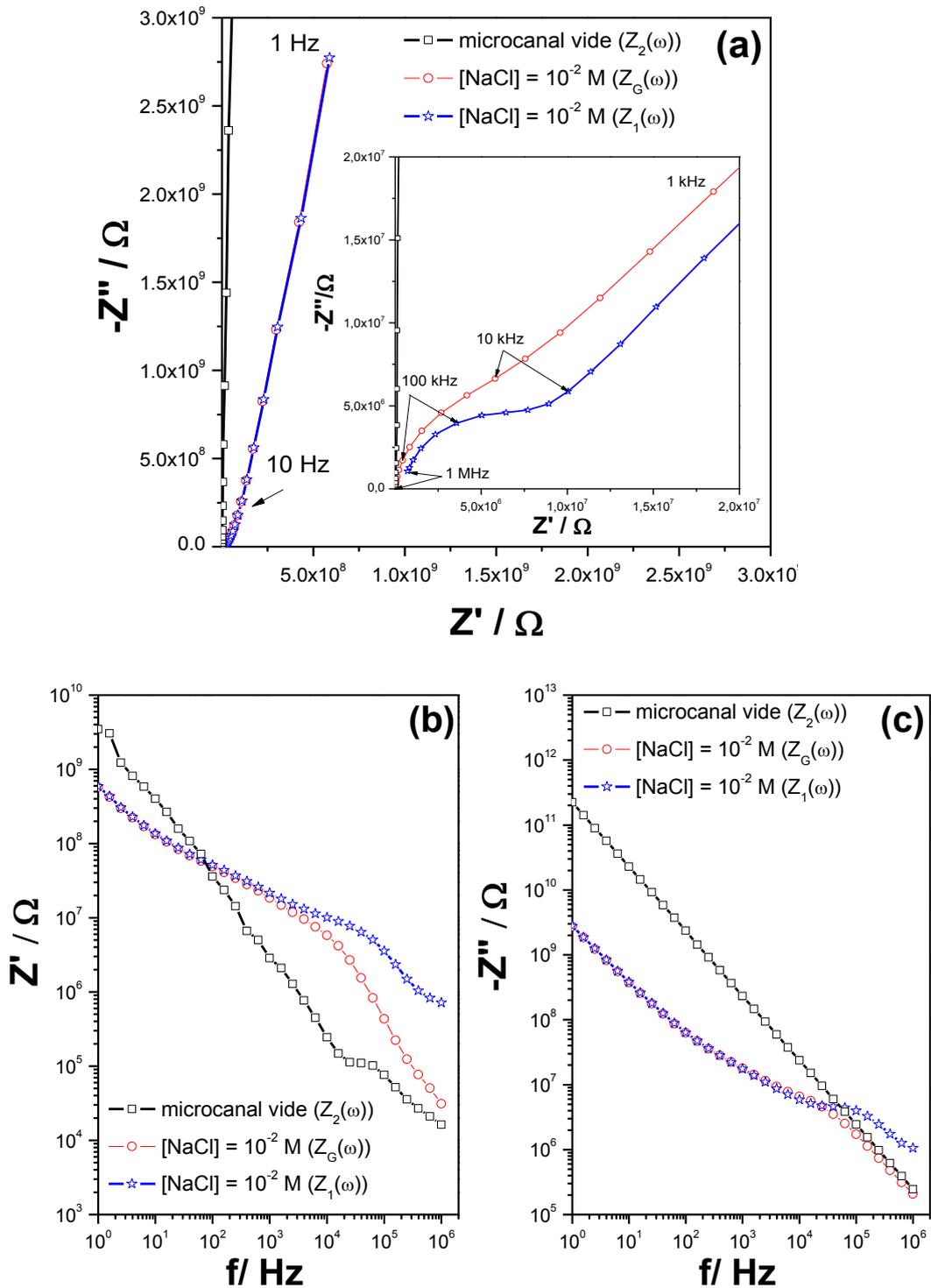


Figure 4. 14 : Diagrammes d'impédance  $Z_2(\omega)$  et  $Z_G(\omega)$  mesurés respectivement dans le cas d'un microcanal vide et rempli par NaCl à  $10^{-2}$  M. L'impédance  $Z_I(\omega)$  est estimée par les équations 4.4 et 4.5. (a) Diagramme de Nyquist. (b) Diagramme de Bode pour la partie réelle. (c) Diagramme de Bode pour la partie imaginaire.

## 4.5.2. Modélisation de l'impédance à travers le microcanal par circuits électriques équivalents

Comme on l'a déjà signalé plus haut, l'impédance  $Z_I(\omega)$  correspond à l'association en série des impédances : dans le PET de 5  $\mu\text{m}$ , à l'interface PET/microcanal et de la solution dans le microcanal, qui est donnée par :

$$Z_I(\omega) = 2Z_{1,PET}(\omega) + \frac{R_S}{1 + j\omega C_S R_S} + 2Z_{int}(\omega) \quad \text{équation 4. 6}$$

où  $R_S$  : est la résistance de la solution dans le microcanal, qui dépend de la conductivité électrique de la solution et de la géométrie du microcanal.

avec :

- $C_S$  en F représente la capacité géométrique du microcanal, qui dépend de la permittivité relative de la solution, dans notre cas  $\epsilon_{r,solution}=78$ ,
- $Z_{1,PET}(\omega)$  en  $\Omega$  est l'impédance dans le film de PET de 5  $\mu\text{m}$ ,
- $Z_{int}(\omega)$  en  $\Omega$  est l'impédance à l'interface PET/microcanal.

Le facteur 2 indique que ces deux impédances (PET 5  $\mu\text{m}$  et interface PET/ microcanal) sont répétées deux fois dans la puce.

Théoriquement le film de 5  $\mu\text{m}$  de PET a un comportement capacitif représenté par

$$C_{1,PET} : \quad C_{1,PET} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r,PET} S_1}{d_1} \quad \text{équation 4. 7}$$

avec :  $d_I = 5 \times 10^{-6}$  m et  $S_I = 8 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup> (Figure 4. 2(b)). On trouve une valeur de  $C_{1,PET}$  de  $1,4 \times 10^{-14}$  (F).

En tenant en compte des résultats obtenus dans le cas du film de PET séparant les deux microélectrodes (120  $\mu\text{m}$ ), on peut définir de la même manière l'impédance dans les 5  $\mu\text{m}$  du

$$\text{PET par :} \quad Z_{1,PET}(\omega) = \frac{1}{(j\omega)^{\alpha_{1,PET}} Q_{1,PET}} \quad \text{équation 4. 8}$$

où:  $Q_{1,PET}$  et  $\alpha_{1,PET}$  sont respectivement l'élément et l'exposant du CPE dans le PET de 5  $\mu\text{m}$ .

Dans le cas d'une surface plane, l'interface PET/microcanal doit être représentée par une capacité. Néanmoins, en présence d'une surface microstructurée par photoablation, il est probable d'avoir un comportement pseudo-capacitif. De ce fait, on préfère représenter l'interface par un comportement CPE donnée par :

$$Z_{\text{int}}(\omega) = \frac{1}{(j\omega)^{\alpha_{\text{int}}} Q_{\text{int}}} \quad \text{équation 4. 9}$$

où :

- $Q_{\text{int}}$  en  $\Omega^{-1} \cdot s^{\alpha}$  est l'élément du CPE à l'interface PET/microcanal.
- $\alpha_{\text{int}}$  est l'exposant du CPE l'interface PET/microcanal.

La valeur de  $\alpha_{\text{int}}$  attendue devait être égale ou très proche de 1. Ceci sera vérifié par la modélisation des résultats expérimentaux.

Expérimentalement, la mesure de l'impédance est effectuée dans le cas d'un microcanal rempli d'eau bidistillée, puis de NaCl à différentes concentrations (de  $10^{-4}$  à  $10^{-2}$  M). D'autre part, on fait varier la conductivité ionique afin d'extraire la résistance de la solution dans le microcanal contenue dans l'expression de  $Z_I(\omega)$ . Les diagrammes d'impédance  $Z_I(\omega)$  correspondant aux différentes concentrations sont montrés dans la Figure 4. 15.

Sur le diagramme de Nyquist (Figure 4. 15a), on observe que la boucle s'étend de 1 MHz à 100 Hz pour l'eau et de 1 MHz à 10 kHz pour la solution de NaCl à  $10^{-2}$  M. De plus, le diamètre de la boucle est inversement proportionnel à la conductivité dans le microcanal. Ainsi, un plus grand diamètre de boucle est obtenu en présence de l'eau (conductivité égale à  $3 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), tandis qu'un petit diamètre de boucle est obtenu en présence de NaCl à  $10^{-2}$  M (conductivité égale à  $1200 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

On observe que la branche capacitive aux basses fréquences dépend de la conductivité dans le microcanal. Ainsi elle s'étend de 100 Hz à 1 Hz pour l'eau et de 10 kHz à 1 Hz pour NaCl à  $10^{-2}$  M. La sensibilité de la puce aux variations de la conductivité électrique dans le microcanal est très claire dans le tracé de la partie réelle  $Z'_I$  en fonction de la fréquence (Figure 4. 15(c)). De plus, la fréquence de coupure enregistrée dépend de la conductivité dans le microcanal. Elle est de l'ordre de 5 kHz pour l'eau et de 100 kHz pour NaCl  $10^{-2}$  M. Cependant, sur la Figure 4. 15(d) la pente de la partie imaginaire  $Z''_I$  aux fréquences élevées est obtenue égale à 0,5.

L'utilisation du modèle de l'équation 4.6 a permis de tracer les diagrammes d'impédances théoriques présentés sur la Figure 4. 15. Les valeurs du modèle sont présentées dans le Tableau.4 4. Malgré une valeur de  $\alpha_{I,PET}$  très proche de 1, ce qui correspond à un comportement capacitif, la valeur de  $Q_{I,PET}$  obtenue ( $14 \times 10^{-11} (\Omega^{-1} \cdot s^\alpha)$ ) est un plus importante que la valeur de  $C_{I,PET}$  ( $1,4 \times 10^{-14}$  (F)) ce qui indique la présence d'une capacité parallèle à cette dernière. De plus, cela montre que considérer la puce comme une association de simples capacités géométriques indépendantes sur chaque domaine ne représente par la réalité. Dans le microcanal, on obtient une valeur de  $C_S$  de l'ordre de  $4 \times 10^{-13}$  (F). Cette capacité est proche de la capacité du microcanal si on considérant une surface de  $4 \times 10^{-9}$  (m<sup>2</sup>) perpendiculaire à l'écoulement de la solution sur une distance de 120  $\mu\text{m}$ , on trouve une capacité de  $3 \times 10^{-14}$  (F).

À l'interface PET/microcanal la valeur de  $Q_{int}$  est proportionnelle à la conductivité de la solution dans le microcanal. Ainsi, une valeur plus importante est obtenue dans le cas d'une solution de NaCl plus concentrée. À titre d'exemple, on passe de  $6 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot s^\alpha$  pour l'eau à  $2,4 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot s^\alpha$  pour NaCl  $10^{-2}$  M. Cela peut s'expliquer par l'accumulation des charges à l'interface, conduisant à la diminution de la distance séparant les charges, donc l'augmentation de l'effet capacitif. La valeur de  $\alpha_{int}$  obtenue par le circuit de l'équation 4.6 est égale à 0,5. Ce comportement est généralement caractéristique d'une impédance de diffusion ou d'une impédance d'une surface rugueuse. Cependant, en tenant compte des dimensions du microcanal (hauteur = 45  $\mu\text{m}$ ) et de l'absence de réaction faradique dans le microcanal, la première hypothèse est exclue. Il reste alors de vérifier la seconde hypothèse. Étant donné que la pente de 0,5 est obtenue dans les très hautes fréquences sur le tracé de  $Z''_I$ , il est donc possible que la surface du PET photoablaté joue un rôle important dans la valeur de  $\alpha_{int}$ .

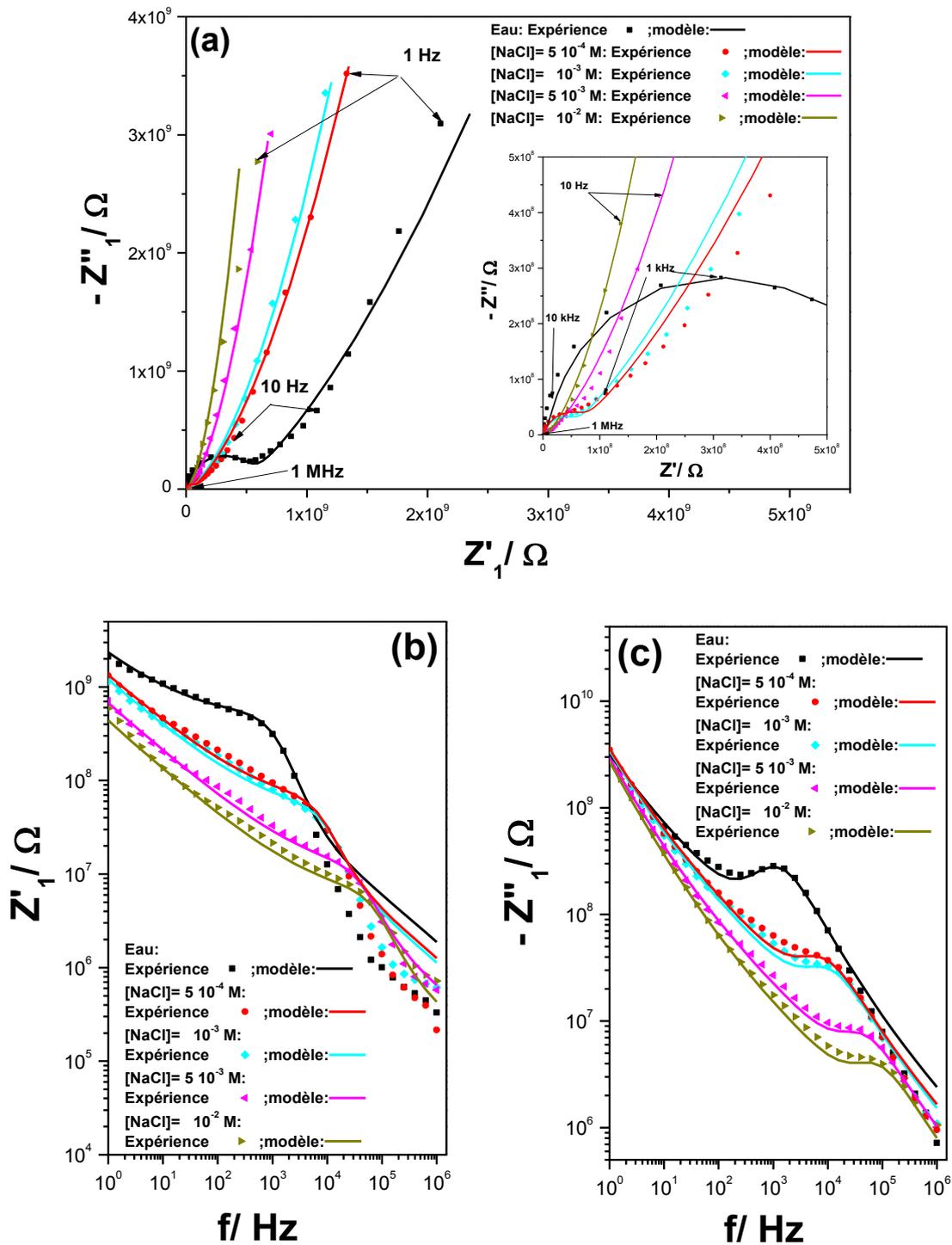


Figure 4. 15 : Diagrammes d'impédances  $Z_l(\omega)$  expérimentaux de modélisation par circuits électriques équivalents à différentes conductivités ioniques dans le  $\mu$ -canal. Balayage entre 1 MHz à 1 Hz avec une amplitude ac de 0.1 V. (a) Représentation de Nyquist. (b) Partie réelle en fonction de la fréquence. (c) Partie imaginaire en fonction de la fréquence.

Tableau.4 4 : Paramètres du modèle  $Z_1(\omega)$  obtenus par le modèle de l'équation 4.6.

Solutions dans le microcanal		$\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$Q_{1,PET}$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{s}^\alpha$ )	$\alpha_{1,PET}$	$R_S$ ( $\Omega$ )	$C_S$ (F)	$Q_{int}$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{s}^\alpha$ )	$\alpha_{int}$
Eau bidistillée		$3,2 \times 10^5$	$25 \times 10^{-11}$	0.98	$4,5 \times 10^8$	$3 \times 10^{-13}$	$0,6 \times 10^{-9}$	0,5
NaCl	$5 \times 10^{-4}$	$10^4$	$14 \times 10^{-11}$		$5 \times 10^7$	$4 \times 10^{-13}$	$0,9 \times 10^{-9}$	
	$10^{-3}$	$5 \times 10^3$			$2,5 \times 10^7$		$10^{-9}$	
	$5 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^3$			$9 \times 10^6$		$1,8 \times 10^{-9}$	
	$10^{-2}$	840			$5 \times 10^6$		$2,4 \times 10^{-9}$	

### 4.5.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de la photoablation repose sur l'élimination de matière (polymérique) au contact d'une source laser. Cela conduit à la destruction de la matière et à la formation de cavités à la surface, qui peuvent être utilisées pour fabriquer un réseau de microcanaux/microélectrodes sur la puce microfluidique. Dans le cas du PET photoablaté, les observations de sa surface par le MEB (montrées sur la Figure 4. 16) mettent en évidence une grande microstructuration de surface représentée par des cavités, constituée de régions cristalline et amorphe du PET photoablaté [4], [5], [6]. L'effet de la surface photoablatée sur le flux électro-osmotique est montré par Roberts et coll.[7]. Les auteurs expliquent que l'augmentation du flux électro-osmotique observée dans un microsystème réalisé par photoablation du PET, est due à l'augmentation de la surface du PET après photoablation, ce qui conduit à l'augmentation de la densité de charge des groupements fonctionnels. En se référant à ces résultats et en incluant les observations au MEB, on peut dire que la rugosité de la surface du PET photoablaté entraîne des variations sur le comportement diélectrique à l'intérieur des cavités qui peut être assimilé à une impédance de De Levie. Ainsi, cette hypothèse pourrait expliquer le comportement capacitif non idéal de l'impédance dans la région hautes fréquences.

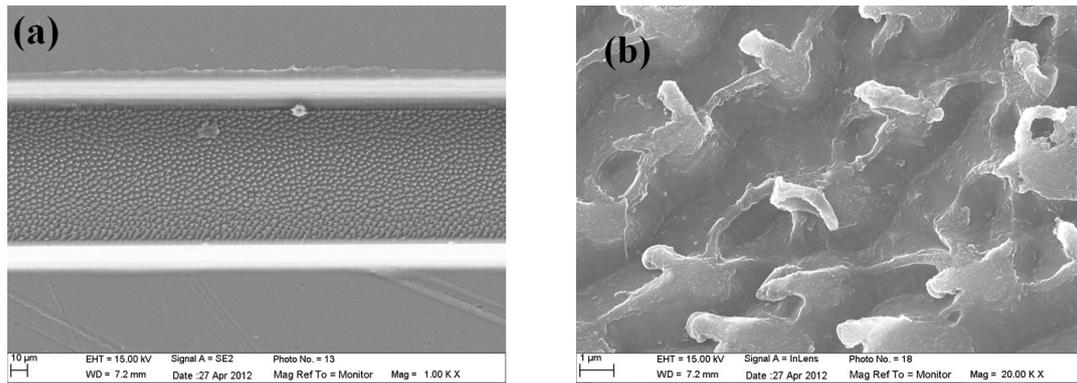


Figure 4. 16 : (a) Image MEB du microcanal montrant la surface du PET photoablatée. (b) Grossissement de l'image (a).

De plus, si on fait une analyse des différentes parties constituant la puce, on retrouve un comportement capacitif dans le film de PET de 5 et 120  $\mu\text{m}$  ( $\alpha_{1,PET}$  et  $\alpha_{2,PET} \approx 1$ ), résistif dans la solution au sein du microcanal et devait être capacitif à l'interface dans le cas d'une surface plane. Ici, la seule différence par rapport au cas hypothétique d'une surface plane est que la surface est microstructurée à cause du processus de photoablation. Pour tenir compte de cette rugosité, nous avons utilisé le modèle de De Levie <sup>[8],[9]</sup>. Ce modèle a été développé pour étudier les surfaces rugueuses par plusieurs auteurs <sup>[10], [11], [12]</sup>. Le modèle de De Levie nécessite d'avoir plusieurs informations sur la surface étudiée, que sont la forme de la microstructuration (cylindre, cône, etc.) et ses dimensions (profondeurs et largeur). Malheureusement, dans notre cas il est difficile de déterminer ces paramètres. Par contre il est possible de déterminer une impédance apparente de la surface photoablatée en considérant un comportement CPE à l'interface PET/microcanal. En fait, le paramètre  $Q_{\text{int}}$  défini précédemment au préalable dépend de la capacité et la résistance à l'intérieur des microcavités de l'interface PET photoablaté/microcanal.

En se basant sur le circuit électrique proposé, on arrive à caractériser au mieux l'interface PET/microcanal. Sachant que la surface du PET a des groupements fonctionnels qui peuvent former des liaisons électrostatiques avec les ions de la solution, on peut comprendre aisément que la concentration élevée en NaCl augmente la capacité à l'interface.

#### 4.5.4. Effet de l'exposant du CPE à l'interface

Afin d'illustrer l'influence du paramètre  $\alpha_{int}$  sur les diagrammes d'impédances, nous avons tracé l'impédance  $Z_1(\omega)$  à différentes valeurs de l'exposant du CPE et dans le cas d'une solution de NaCl à  $10^{-2}$  M (Figure 4. 17). On observe une grande influence de l'exposant du CPE sur la partie imaginaire et réelle et cela sur toute la gamme de fréquence étudiée (de 1 MHz à 1 Hz). Ces tracés permettent de montrer que l'allure des diagrammes d'impédances dans le cas où le  $\alpha_{int} = 1$  jusqu'à une valeur de 0,5. On peut remarquer que les valeurs de  $\alpha_{int}$  égales à 0,9 ; 0,8 ; 0,7 ; 0,6 n'ont pas de sens physique dans le modèle.

Sur le diagramme de Nyquist (Figure 4. 17(a)), on remarque que si  $\alpha_{int} = 1$  on obtient une boucle bien définie aux hautes fréquences, suivi d'un branche capacitive bien verticale. De plus, sur le tracé de la partie réelle en fonction de la fréquence présentée sur la Figure 4. 17(b), on obtient un palier qui s'étend de 100 kHz à 10 Hz. Ce palier diminue quand la valeur de  $\alpha_{int}$  passe de 1 à 0,5. Tandis que la pente aux très hautes fréquences de la partie imaginaire en fonction de la fréquence (Figure 4. 17(c)) est égale à 1. Cette pente diminue en fonction de  $\alpha_{int}$ , jusqu'à l'obtention d'une pente de 0,5, qui correspond au bon ajustement des valeurs expérimentales.

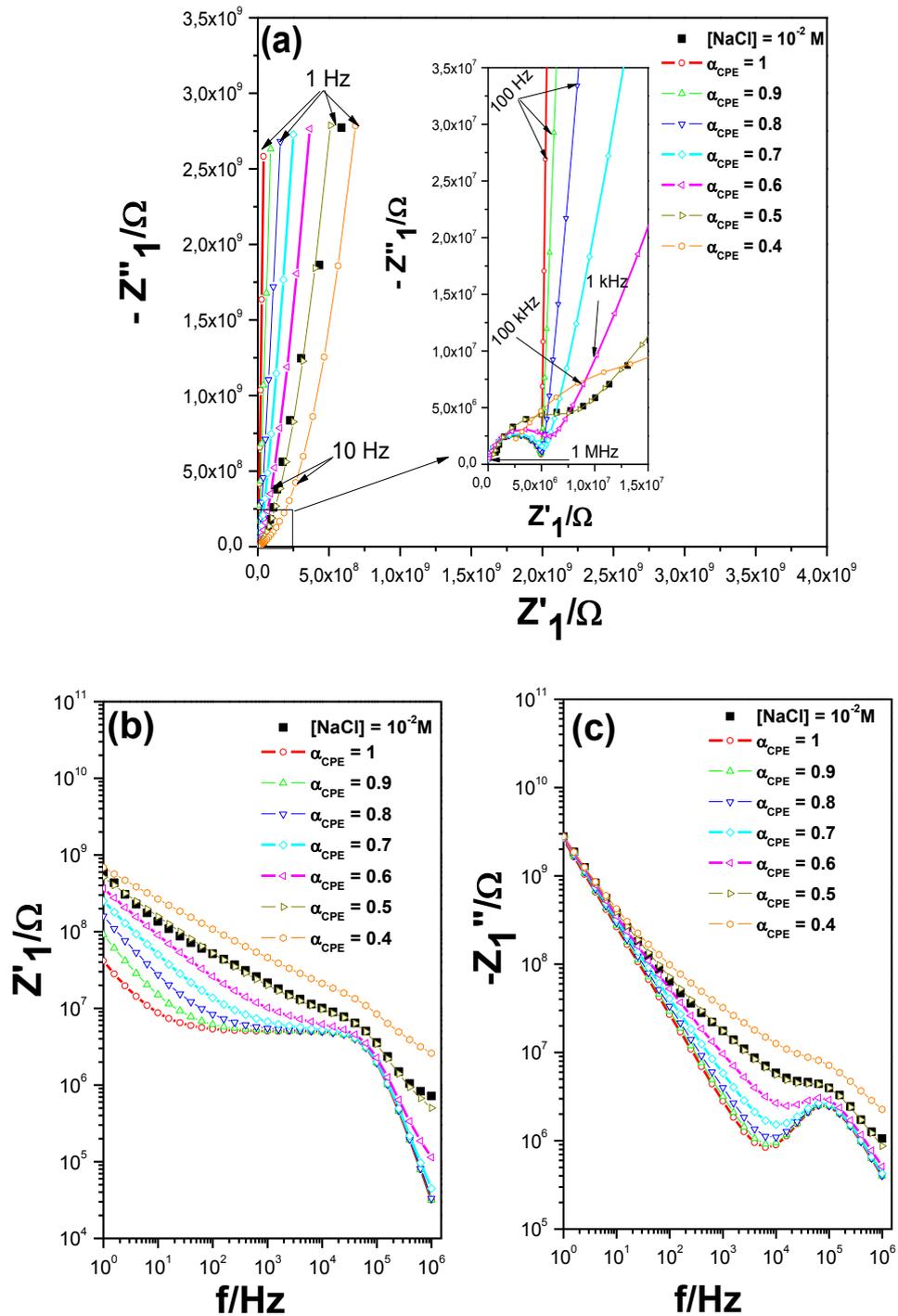


Figure 4. 17 : Diagrammes de l'impédance  $Z_I(\omega)$  expérimentale à NaCl à  $10^{-2}$  M dans le  $\mu$ -canal et théorique à différentes valeurs de l'exposant du CPE, entre 1 MHz à 1 Hz avec une amplitude de 0.1 V. (a) Nyquist. (b) Partie réelle en fonction de la fréquence. (c) Partie imaginaire en fonction de la fréquence.

#### 4.5.5. Validité des paramètres du modèle

La détermination des paramètres du modèle par circuits électriques équivalents ne signifie pas qu'ils sont estimables sur tout le domaine de fréquence étudié. Afin de vérifier le domaine de fréquence dans lequel le diamètre de la boucle,  $R_S$ , et l'élément du CPE à l'interface PET/microcanal,  $Q_{int}$ , ont un sens physique, on détermine l'équation de  $R_S$  et  $Q_{int}$  en utilisant l'impédance  $Z_I(\omega)$  donnée par l'équation 4.6. La détermination est basée sur l'égalité entre  $Z_I(\omega)$  mesurée et  $Z_I(\omega)$  données par l'équation 4. 6. On obtient alors les équations ci-dessous, qui sont détaillées dans l'annexe:

$$R_S = \frac{1 + \sqrt{1 - 4(\omega C_S)^2 (\text{Re}[Z_I(\omega)] - \beta)^2}}{2[(\omega C_S)^2 (\text{Re}[Z_I(\omega)] - \beta)]} \quad \text{équation 4. 10}$$

Dans ce cas  $\text{Re}[Z_I(\omega)]$  représente les parties réelles expérimentales de l'impédance  $Z_I(\omega)$ .

avec :

$$\beta = \frac{\cos\left(\frac{\pi\alpha_{int}}{2}\right)}{(\omega)^{\alpha_{int}} Q_{int}} \quad \text{équation 4. 11}$$

$$Q_{int} = \frac{\sin\left(\frac{\pi\alpha_{int}}{2}\right)}{(\omega)^{\alpha_{int}} \left[ -\text{Im}[Z_I(\omega)] - \frac{(\omega^2 R_S^2 C_S (C_S + Q_{1,PET}) + 1)}{(\omega^3 Q_{1,PET})(C_S R_S)^2 + (\omega Q_{1,PET})} \right]} \quad \text{équation 4. 12}$$

De même, le paramètre  $\text{Im}[Z_I(\omega)]$  représente les parties imaginaires expérimentales de l'impédance  $Z_I(\omega)$ . On remarque que  $R_S$  est indépendant de l'impédance dans les 5  $\mu\text{m}$  du PET. Cela indique qu'une mesure de  $R_S$  dans un système en contact ou en non contact est la même après la procédure de correction par élimination de  $Z_2(\omega)$ .

En utilisant les valeurs expérimentales de  $Z'_I$  et  $Z''_I$  qui correspondent respectivement à  $\text{Re}[Z_I(\omega)]$  et  $\text{Im}[Z_I(\omega)]$  et les valeurs  $C_S$  et  $Q_{1,PET}$  données par le modèle, on obtient le tracé de  $R_S$  et  $Q_{int}$  présenté dans la Figure 4. 18. On remarque que le domaine de validité de  $R_S$  est plus important dans le cas de l'eau par rapport à  $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ M}$ . Cela montre qu'une estimation de la résistance d'une solution ayant une force ionique élevée est très difficile à estimer à fréquence fixe et qu'elle doit se faire aux hautes fréquences. Pour le tracé  $Q_{int}$  et dans toute la gamme de

fréquence étudiée, on trouve des valeurs du même ordre de grandeur que celles présentées dans le Tableau.4 4, ce qui montre que l'estimation de la capacité d'interface est possible à réaliser à fréquence fixe. Aux fréquences élevées, l'estimation de  $Q_{int}$  doit être précédée d'une correction de l'impédance globale par rapport à l'impédance du microcanal vide.

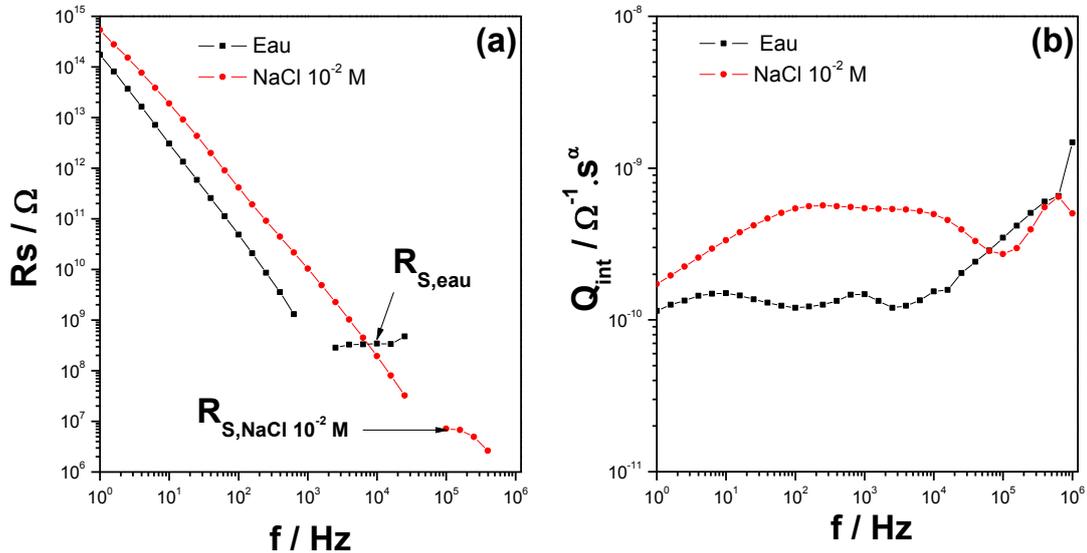


Figure 4. 18 : Variation des paramètres du modèle par circuits électriques équivalents dans le domaine de fréquence allant de 1 MHz à 1 Hz. (a) Diamètre de la boucle ( $R_S$ ) en fonction de la fréquence. (b) Élément du CPE à l'interface en fonction de la fréquence ( $Q_{int}$ ).

#### 4.5.6. Détermination de la constante de cellule de la puce

L'un des paramètres les plus intéressants à estimer dans les systèmes de détection est la constante de cellule (notée  $k_{puce}$ ). Dans le cas de la puce en mode non contact, il est possible de déterminer la constante de cellule, en exploitant les données du circuit électrique proposé. Étant donné que les diamètres des boucles dans les diagrammes de Nyquist sont proportionnels à la conductivité électrique de la solution, et puisque nous connaissons les valeurs des conductivités électriques mesurées au préalable par un conductimètre, alors le tracé des  $R_S$  (en  $\Omega$ ) en fonction de la résistivité de la solution  $\rho_{solution}$  (en  $\Omega \cdot m$ ) permettra de déduire la valeur de  $k$ . La résistance de la solution dans le microcanal est liée à la résistivité par :

$$k_{puce} = \frac{R_S}{\rho_{solution}} \quad \text{équation 4. 13}$$

Avec  $k_{puce}$  en ( $m^{-1}$ ) : est la constante de cellule de la puce.

Sur le tracé de la résistivité de la solution (mesurée au préalable) en fonction du diamètre de la boucle  $R_S$  (Figure 4. 19) on obtient une ligne droite, dont la pente est  $k = 5 \times 10^3$  ( $m^{-1}$ ). La valeur de  $k_{puce}$  obtenue dans la configuration non contact est proche la valeur  $7,03 \times 10^4$   $m^{-1}$  obtenue par Bai et coll. [13] par modélisation dans le cas d'une puce classique en mode contact avec un microcanal de géométrie similaire à un facteur près.

À partir de la valeur de  $k_{puce}$  on peut déterminer la valeur de la capacité  $C_S$  de la solution dans le microcanal en utilisant l'équation ci-dessous :

$$C_S = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r, microcanal} S_{puce}}{d_{puce}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{r, microcanal}}{k_{puce}} \quad \text{équation 4. 14}$$

On trouve une valeur de  $C_S$  égale à  $1,3 \times 10^{-13}$  (F). Cette valeur est très proche de la valeur obtenue dans le Tableau.4 4, ce qui prouve que la prise en compte de la capacité géométrique de la solution dans le microcanal pour proposer le circuit électrique de la puce est valable.

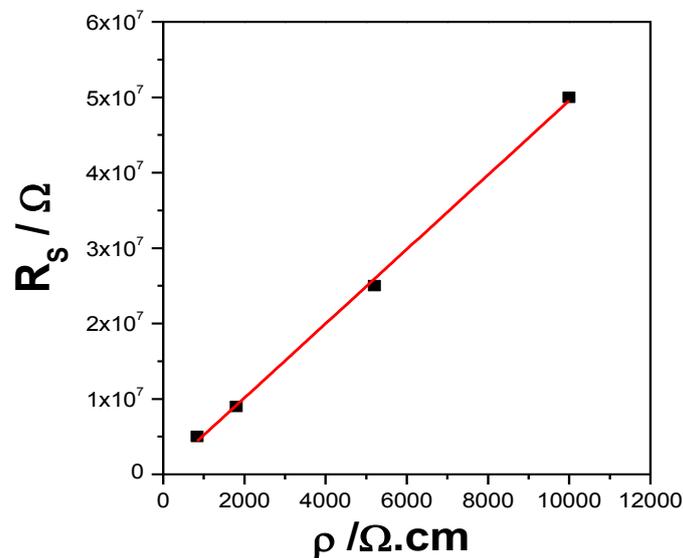


Figure 4. 19 : Variation du diamètre de la boucle en fonction de la résistivité électrique mesurée.

### 4.5.7. Modélisation de la puce à microcanal rempli par les éléments finis

La modélisation par les éléments finis de la réponse diélectrique du microsysteme dans le cas d'un microcanal rempli est effectuée en faisant varier la conductivité dans le microcanal. Pour ce faire la primitivité relative de la solution dans le microcanal est prise égale à :  $\epsilon_{r,microcanal} = 78$ .

De plus, on a : 
$$\sigma_{microcanal}(S.m^{-1}) = \sum \lambda_i C_i$$
 équation 4. 15

où :

- $\lambda_i$  en  $(S.m^2.mol^{-1})$  : est la conductivité électrique molaire de l'espèce  $i$ .
- $C_i$  en  $(mol.m^{-3})$  : est la concentration de l'espèce  $i$   $(mol.L^{-1})$ .

Dans le cas d'une solution de NaCl dans l'eau on a :

$$\sigma_{microcanal}(S.m^{-1}) = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{Cl^-}) C_{NaCl} + \sigma_{H_2O}$$
 équation 4. 16

avec :

- $\lambda_{Na^+}$  et  $\lambda_{Cl^-}$  en  $(S.m^2.mol^{-1})$  : est la conductivité électrique molaire des ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  respectivement.
- $C_{NaCl}$  en  $(mol.m^{-3})$  : est la concentration de NaCl.
- $\sigma_{H_2O}$  en  $(S.m^{-1})$  : est la conductivité électrique de l'eau distillée  $(5 \times 10^{-4} S.m^{-1})$ .

À l'interface PET/microcanal une attraction des ions de charges opposés s'effectue par migration suivant la polarité des microélectrodes. Une double couche apparaît à l'interface appelée couche de stern, dont l'épaisseur dépend de la concentration de l'espèce  $i$  en solution. L'épaisseur de la double couche est donnée par :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2 N_A e^2 C_{NaCl}}}$$
 équation 4. 17

- $k_B$  est la constante de Boltzmann  $(1,38 \times 10^{-23} J.K^{-1})$ ,
- $T$  en (K) est la température du milieu (298 K),
- $N_A$  est le nombre d'Avogadro  $(6,023 \times 10^{23} mol^{-1})$ ,
- $e$  est la charge élémentaire  $(1,602 \times 10^{-19} C)$ .

À l'interface, on définit une impédance de contact pour laquelle la permittivité relative est égale à :  $\varepsilon_{r,interface} = \varepsilon_{r,microcanal}$ .

L'impédance à l'interface  $Z_{int}(\omega)$  est donnée par :

$$Z_{int}(\omega) = \frac{1}{j\omega C_{in}} \quad \text{équation 4. 18}$$

où  $C_{int}$  en (F.m<sup>-2</sup>) : représente la capacité à l'interface, qui est égale à :

$$C_{int} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{r,interface}}{\lambda_D} \quad \text{équation 4. 19}$$

Cette étude permettra de confirmer le modèle proposé par circuits électriques équivalents. Nous avons réalisé le calcul en utilisant les mêmes paramètres de maillage et en choisissant le même solveur. À noter que dans ce cas d'étude, la difficulté de représenter la microstructuration de l'interface PET/microcanal par les éléments finis nous a emmené à représenter une interface plane sans cavité. Malgré cet inconvénient, la modélisation dans le cas d'une surface plane permettra de confirmer l'origine du paramètre 0,5 trouvé comme exposant de l'élément CPE. Cela ne sera possible que si les résultats de la modélisation correspondent au résultat de la simulation par circuits électriques dans le cas d'un  $\alpha_{int}=1$ .

Tout d'abord, nous avons modélisé le microsystème avec toute sa géométrie, afin de calculer l'impédance globale ( $Z_G(\omega)$ ). Ensuite, afin d'estimer l'impédance ( $Z_I(\omega)$ ), comme le montre la Figure 4. 20, nous avons proposé de représenter une géométrie du microsystème sans l'épaisseur de PET de 120  $\mu\text{m}$  entre les microélectrodes. La géométrie est constituée d'un film de PET de 5  $\mu\text{m}$  et du microcanal entouré d'un film en PET.

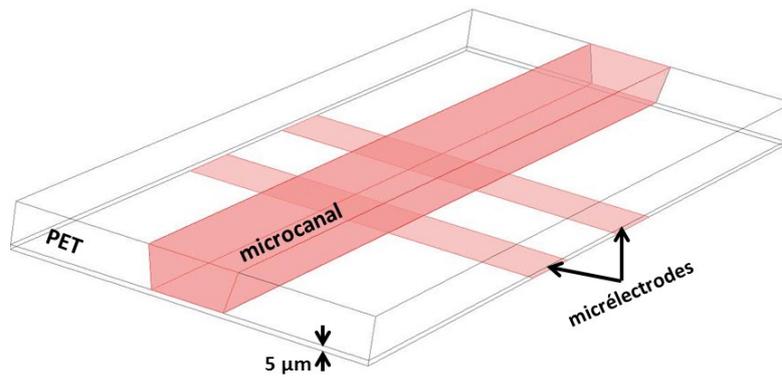


Figure 4. 20 : Représentation géométrique en 3-D du microsystème équivalent à l'impédance  $Z_I(\omega)$ .

La Figure 4. 21 présente la variation du courant électrique en  $A.m^{-2}$  dans la géométrie qui représente la puce globale avec un microcanal rempli de NaCl à  $5 \times 10^{-4}$  M et à différentes fréquences : 1 MHz, 100 kHz, 1 kHz et 1 Hz. Une grande densité de courant apparaît entre les microélectrodes à 1 MHz. Ceci confirme que l'effet capacitif entre les microélectrodes est nettement observé pour les fréquences élevées. Cependant à 1 Hz le couplage n'est plus visible et la plus grande densité de courant est observée sur les surfaces du microcanal en dessus des microélectrodes. La densité de courant est plus élevée à 1 MHz ( $18 A.m^{-2}$ ) par rapport à 1 Hz ( $4,7 \times 10^{-5} A.m^{-2}$ ), ce qui indique que l'impédance dans la puce est plus élevée à 1 Hz. Ce résultat est en accord avec l'expérience qui montre que la contribution du polymère entre microélectrodes est importante dans les hautes fréquences et que l'impédance  $Z_G(\omega)$  à 1 Hz est supérieure à 1 MHz.

La modélisation de l'impédance  $Z_I(\omega)$  réalisée dans le cas de NaCl à  $5 \times 10^{-4}$  M à 1 MHz et à 1 Hz est présentée dans la Figure 4. 22. Le résultat montre, qu'à une fréquence 1 MHz la densité de courant est de  $27 A.m^{-2}$  par contre à 1 Hz elle est obtenue égale à  $5 \times 10^{-5} A.m^{-2}$ . Par rapport à la géométrie de  $Z_G(\omega)$ , celle de  $Z_I(\omega)$  donne des densités de courant plus élevées à la même fréquence. De plus, les variations de la densité du courant au sein de la géométrie sont plus distinctes dans la Figure 4. 22. Par conséquent, la représentation de l'impédance  $Z_I(\omega)$  par la géométrie simplifiée est correcte.

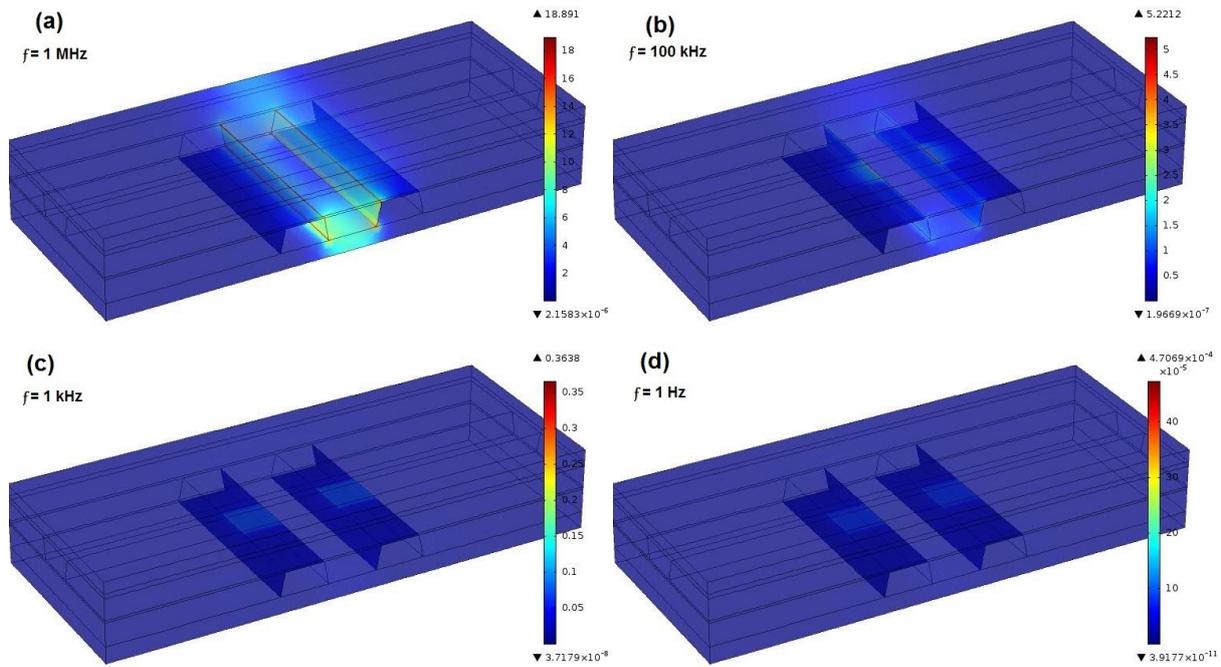


Figure 4. 21 : Densité de courant électrique en  $\text{A.m}^{-2}$  dans la géométrie globale en 3- $D$  du microsystème ( $Z_G(\omega)$ ) en présence de NaCl à  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  dans le microcanal et à différentes fréquences. (a). 1 MHz. (b). 100 kHz. (c). 1 kHz. (d). 1Hz.

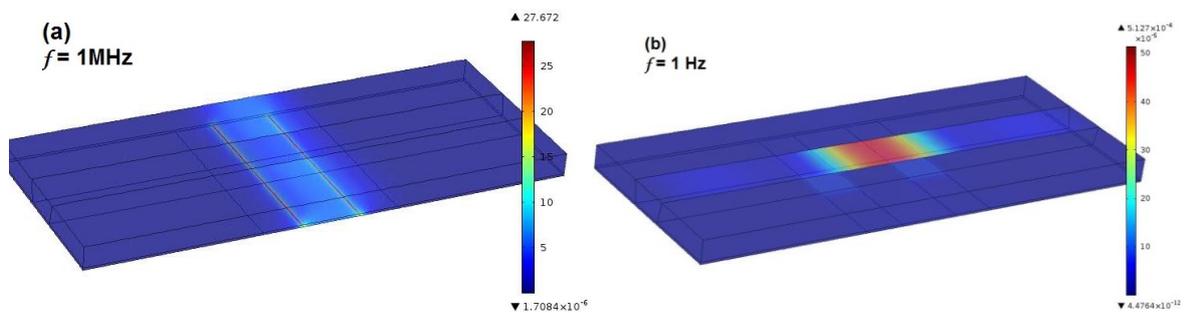


Figure 4. 22 : Densité de courant électrique en  $\text{A.m}^{-2}$  dans la géométrie en 3- $D$  représentant l'impédance  $Z_I(\omega)$  dans le microsystème en présence de NaCl à  $5 \times 10^{-4}$  et à 1 MHz et à 1 Hz.

Les résultats de la modélisation des impédances  $Z_G(\omega)$ ,  $Z_2(\omega)$  et  $Z_I(\omega)$  sont présentés dans la Figure 4. 23. Sur le tracé de Nyquist, en comparant  $Z_G(\omega)$  et  $Z_2(\omega)$ , les calculs montrent que l'apparition de la boucle aux hautes fréquences est due uniquement à l'augmentation de la conductivité électrique dans le microcanal. En effet, la seule différence entre ces deux

impédances est que la conductivité dans le cas de  $Z_G(\omega)$  n'est pas nulle ( $0,01 \text{ S.m}^{-1}$ ), contrairement à  $Z_2(\omega)$ . De plus, on obtient une boucle mieux définie dans le cas de  $Z_I(\omega)$  par rapport à  $Z_G(\omega)$ . Aux basses fréquences les branches capacitives sont décalées mais suivent la même évolution. Les mêmes observations ont été notées dans le cas pratique et présentées dans la Figure 4. 14. On remarque qu'aux basses fréquences les valeurs des impédances  $Z_G(\omega)$  et  $Z_I(\omega)$  obtenues par calculs numériques ne sont pas parfaitement superposables, contrairement à l'expérience. Cela s'explique par le fait que la modélisation représente un cas purement idéal. On observe également, une augmentation de la résistance en passant de  $Z'_G$  à  $Z'_I$  (Figure 4. 23(b)), qui est due à la suppression de la résistance de contact au niveau des microélectrodes du côté du PET de  $120 \mu\text{m}$ . Sur le tracé de la partie imaginaire (Figure 4. 23(c)) et aux très hautes fréquences, la pente est égale à 1, ce qui est caractéristique d'un comportement purement capacitif, sachant que dans le cas expérimental on trouve une pente de 0,5. La seule différence entre l'expérience et le calcul numérique est l'interface microstructurée (une surface plane est adoptée dans le cas du calcul numérique). Par conséquent, on déduit de toutes ces remarques que le paramètre 0,5 est réellement attribué à la rugosité du PET photoablaté dans le microsystème.

La valeur de  $Z''_I$  est supérieure à  $Z''_G$  dans la gamme de fréquence allant de 1 MHz à 10 kHz cela indique une diminution de la capacité calculée, ce qui est logique puisque on a supprimé la capacité dans les  $120 \mu\text{m}$ . Ces résultats montrent que la procédure d'élimination de l'impédance  $Z_2(\omega)$  de l'expression de  $Z_G(\omega)$  est correcte et que l'impédance à travers le microcanal peut être vue comme l'association des impédances dans le PET de  $5 \mu\text{m}$ , le microcanal et l'interface PET/microcanal.

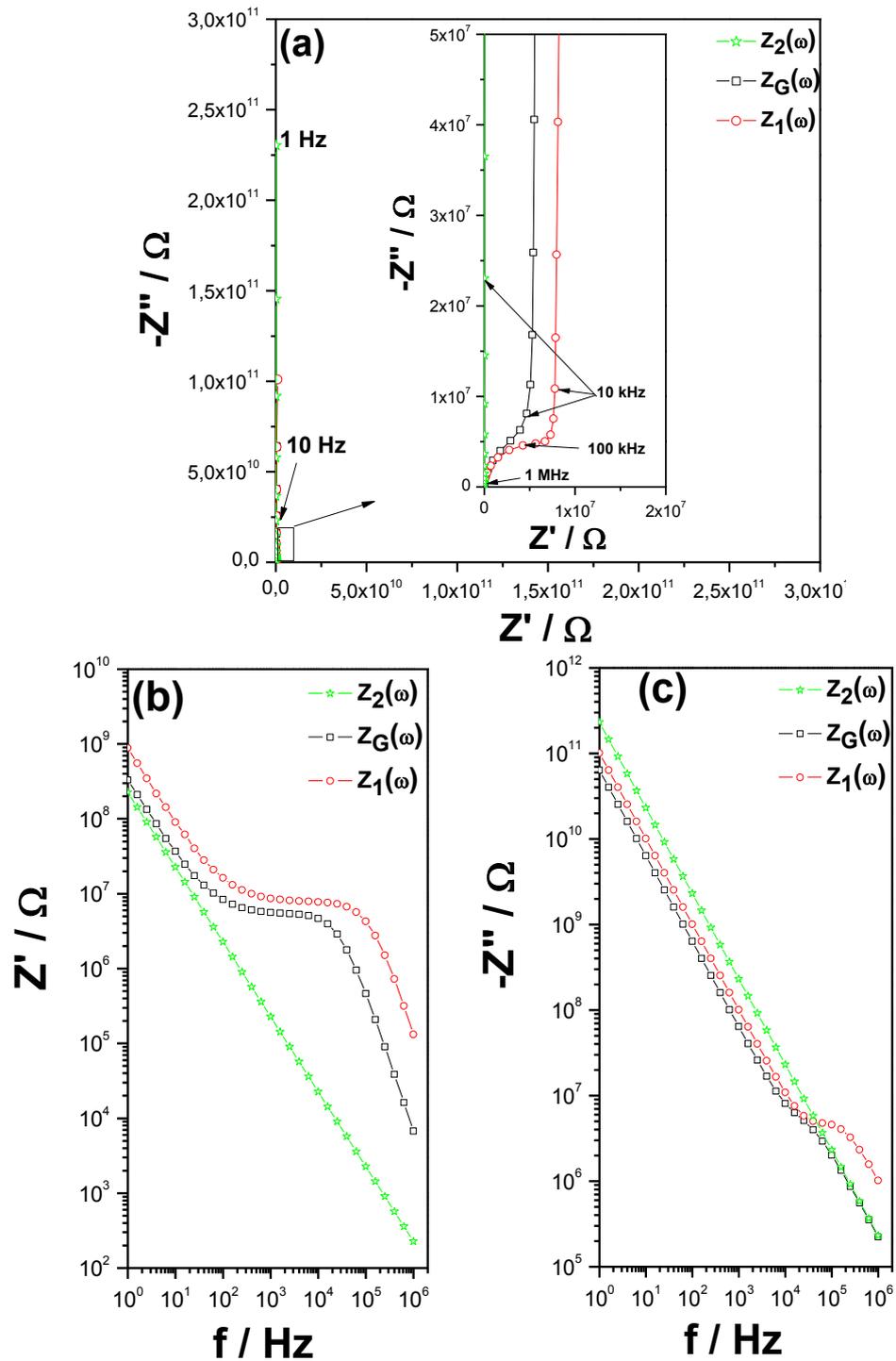


Figure 4. 23 : Diagrammes d'impédance pour  $Z_G(\omega)$ ,  $Z_1(\omega)$  et  $Z_2(\omega)$  modélisés par les éléments finis entre 1 MHz à 1 Hz et à 0.1 V, respectivement dans le cas d'un microcanal vide, rempli par NaCl à  $5 \times 10^{-4}$  M et sans la partie de PET de 120  $\mu\text{m}$  entre les microélectrodes. (a) Diagramme de Nyquist. (b) Diagramme de Bode pour la partie réelle. (c) Diagramme de Bode pour la partie imaginaire.

Les résultats de la modélisation de l'impédance  $Z_I(\omega)$  dans le microcanal et à différentes conductivités électriques dans le microcanal (en présence d'eau bidistillée et de NaCl à différentes concentrations) sont montrés dans la Figure 4. 24. On observe sur le diagramme de Nyquist l'apparition d'une boucle (de diamètre  $R_{S,modélisation}$ ) aux hautes fréquences qui diminue en augmentant la concentration du NaCl (la conductivité électrique augmente) dans le microcanal. Tandis qu'aux basses fréquences on obtient un comportement purement capacitif (une branche verticale).

À 1 MHz, on obtient une impédance  $Z''_I$  qui varie proportionnellement à la conductivité de la solution. Cela confirme que l'augmentation de la conductivité dans le microcanal favorise une augmentation du courant capacitif de part et d'autre de l'épaisseur PET de 5  $\mu\text{m}$  isolant les microélectrodes de la solution électrolytique. À 1 Hz, on constate que la valeur de  $Z''_I$  est très élevée ( $10^{11} \Omega$ ) par rapport à l'impédance expérimentale ( $3 \times 10^9 \Omega$ ), cela est forcément dû à l'impédance dans le PET de 5  $\mu\text{m}$  qui est pris en tant qu'un film idéal sans parasite.

En terme de conductivité électrique, l'eau bidistillée utilisée dans l'expérience ( $\sigma_{\text{H}_2\text{O,exp}} = 3 \mu\text{S.cm}^{-1}$ ) est proche d'une solution de NaCl à  $10^{-5} \text{ M}$  ( $\sigma_{\text{NaCl,theo}} = 2 \mu\text{S.cm}^{-1}$ ), cela est vérifié par la modélisation dont les diamètres des boucles expérimentales et de modélisation sont respectivement de  $4,5 \times 10^8 \Omega$  et  $5 \times 10^8 \Omega$ .

On remarque un palier sur le tracé de  $Z'_I$  (Figure 4. 24(b)) qui dépend de la conductivité électrique du microcanal s'étendant de 1 kHz à 10 kHz pour NaCl à  $10^{-5} \text{ M}$  ( $1 \text{ S.m}^{-1}$ ) et de 100 kHz à 1 kHz pour NaCl à  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  ( $500 \text{ S.m}^{-1}$ ). Ceci indique que dans cet intervalle de fréquence, la résistance de la solution peut être déterminée on faisant une mesure à une fréquence fixe. Sur les tracés de la partie imaginaire en fonction de la fréquence (Figure 4. 24(c)), on obtient une fréquence de coupure qui dépend de la conductivité électrique, elle est de 1 kHz pour NaCl à  $10^{-5} \text{ M}$  et de 10 kHz pour NaCl à  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  ( $500 \text{ S.m}^{-1}$ ).

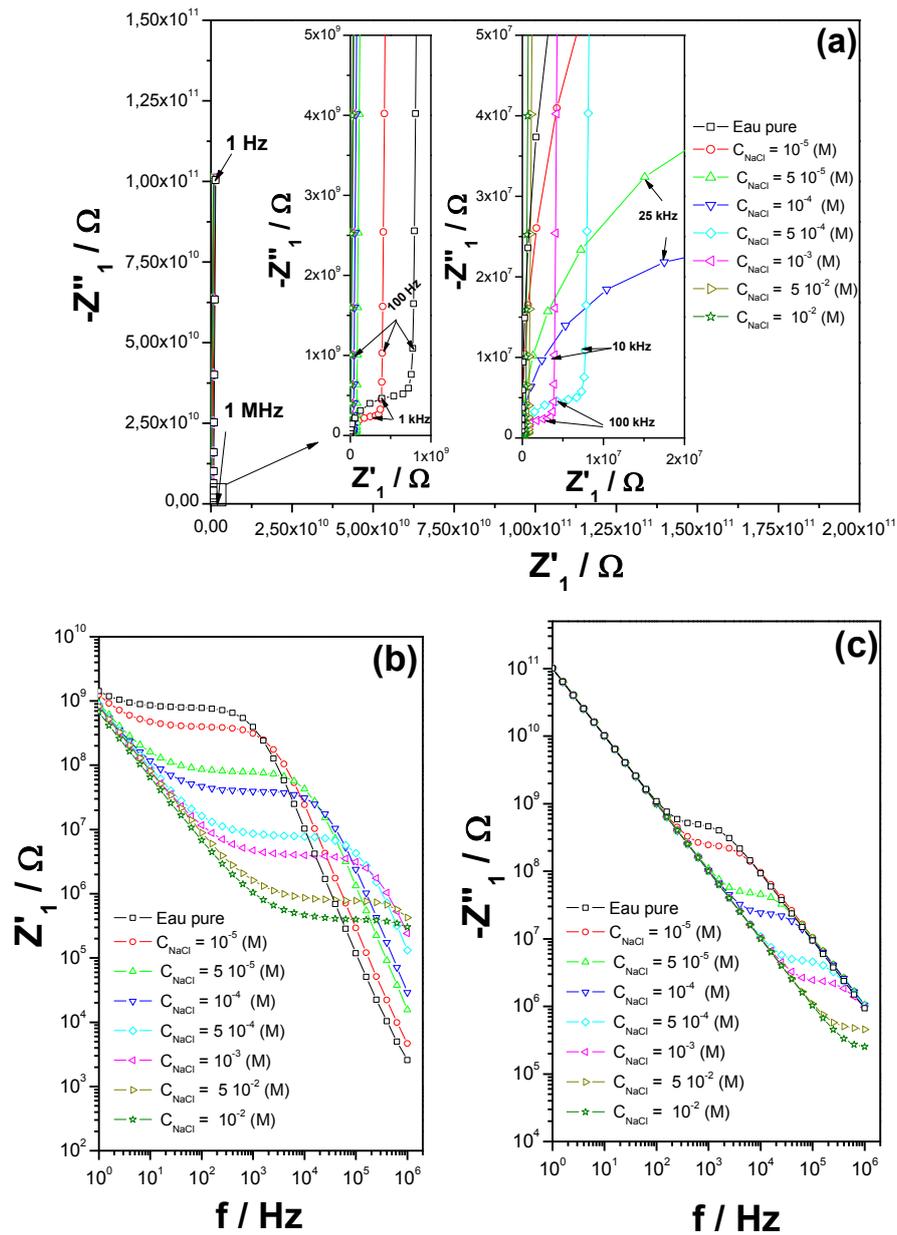


Figure 4. 24 : Diagrammes d'impédance  $Z_1(\omega)$  modélisés par les éléments finis à différentes conductivités ioniques dans le  $\mu$ -canal. Calculs effectués entre 1 MHz à 1 Hz et 0.1 V. (a) Diagramme de Nyquist. (b) Diagramme de Bode pour la partie réelle. (c) Diagramme de Bode pour la partie imaginaire.

Les valeurs de la capacité d'interface mesurée dans le cas d'une surface du PET non photoablaté (surface plane) sont présentées dans le Tableau.4 5.

Tableau.4 5 : Valeurs de la résistance  $R_S$  et de la capacité d'interface  $C_{int}$  en fonction de la concentration du NaCl dans le microcanal, modélisée par les éléments finis.

NaCl (M)	$10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-2}$
$\rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$57 \times 10^4$	$14,6 \times 10^4$	$77 \times 10^3$	$16 \times 10^3$	$8 \times 10^3$	$10^3$	800
$R_{S,modélisation}$ ( $\Omega$ )	$4,73 \times 10^8$	$9,5 \times 10^7$	$4,7 \times 10^7$	$9,7 \times 10^6$	$4,94 \times 10^6$	$1,17 \times 10^6$	$9 \times 10^5$
$C_{int}$ (F)	$2 \times 10^{-11}$	$6 \times 10^{-11}$	$9 \times 10^{-11}$	$2 \times 10^{-10}$	$2,9 \times 10^{-10}$	$6,4 \times 10^{-10}$	$9,2 \times 10^{-10}$

On remarque que la capacité d'interface est proportionnelle à la conductivité électrique de la solution dans le microcanal. Cela indique que l'épaisseur de la double couche diminue en augmentant la charge ionique en solution. La même évolution en fonction de la charge de surface est obtenue dans le cas de  $Q_{int}$  expérimentale, comme le montre la Figure 4. 25.

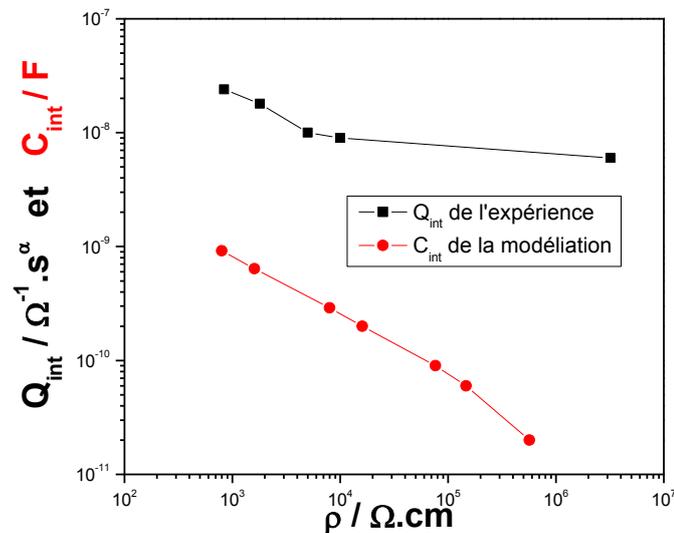


Figure 4. 25 : Variation de  $Q_{int}$  expérimentale et de  $C_{int}$  modélisé en fonction de la résistivité de la solution dans le microcanal.

Le tracé de la variation du diamètre de la boucle  $R_{S,modélisation}$  modélisé en fonction de la résistivité dans le microcanal est présenté dans la Figure 4. 26. On obtient une ligne droite qui passe par l'origine pour laquelle la pente représente la constante de cellule de  $8 \times 10^4$  ( $\text{m}^{-1}$ ).

La valeur de la constante de cellule trouvée par modélisation est légèrement supérieure à celle déduite par l'expérience, car cette modélisation est une représentation idéale (sans parasite) par les éléments finis.

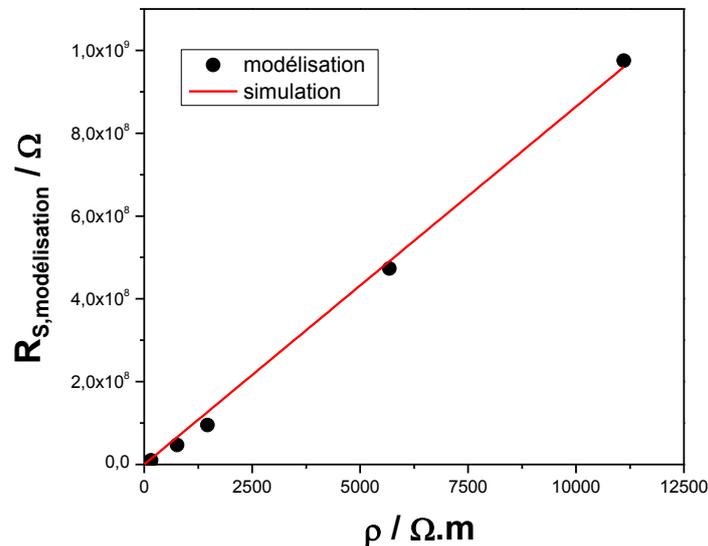


Figure 4. 26 : Variation du diamètre de la boucle en fonction de la résistivité électrique dans le microsystème modélisé par les éléments finis.

## 4.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré la possibilité et l'intérêt de la mesure d'impédance en appliquant une tension d'excitation de faible amplitude alternative entre 1 MHz à 1 Hz dans une puce en mode non contact réalisée par la photoablation au laser du polyéthylène téréphtalate.

L'étude a permis de fixer l'amplitude de travail à une valeur de 100 mV, pour laquelle la mesure d'impédance reste linéaire. L'exploitation des mesures d'impédance à microcanal vide a été très bénéfique pour la compréhension de la nature du signal mesuré. Ainsi, on a constaté une contribution importante aux fréquences élevées du film de PET séparant les microélectrodes, représenté par un comportement CPE proche d'une capacité. Néanmoins, cette influence est amoindrie à cause de la contribution du film de lamination en PE et de la présence d'une capacité parasite. En effet, l'expérience a montré que quelle que soit l'épaisseur du PET entre les deux microélectrodes, l'impédance mesurée est inchangée. De

plus, l'élimination du film en PE permet de mesurer une impédance globale dans la puce dépendante de l'épaisseur du film de PET. Les résultats expérimentaux obtenus ont été confortés par la modélisation de la puce par les éléments finis avec et sans le film de PE. Une augmentation de l'impédance calculée est obtenue pour le cas de la puce sans le film de PE. Ce qui indique que le film de PE agit comme une capacité en parallèle à l'effet capacitif du film de PET.

Les mesures d'impédance avec différentes solutions dans le microcanal ont montré la dépendance de la boucle aux hautes fréquences et de la branche capacitive aux basses fréquences en fonction de la conductivité électrique du microcanal. Ainsi, un diamètre plus petit est obtenu dans le cas d'une solution plus conductrice. Ces résultats nous ont permis de déduire la constante de cellule du microcanal qui est fondamentale pour une application de la puce non contact comme capteur conductimétrique. On trouve une constante de cellule de  $5 \cdot 10^3 \text{ (m}^{-1}\text{)}$ . Nos résultats expérimentaux sont confortés par la modélisation avec les éléments finis. En effet, les mêmes observations sur le diamètre de la boucle ont été notées, même si cette modélisation ne tient pas en compte de la rugosité de surface du PET photoablaté. On obtient une valeur de la constante de cellule  $8 \times 10^4 \text{ (m}^{-1}\text{)}$ . Cet écart entre la constante expérimentale et théorique est justifié par le fait qu'on considère dans la modélisation un système idéal.

De plus, il s'avère que la surface microstructurée du PET photoablaté, montrée sur les analyses en microscopie MEB, joue un rôle dans la réponse diélectrique du microsystème. Elle est caractérisée par un comportement CPE d'un exposant de 0,5. Le modèle proposé est inspiré du travail de De Levie, qui permet une meilleure simulation des données expérimentales.

Aussi, l'exploitation du modèle proposé par circuit électrique équivalent nous a permis de voir qu'il existe un domaine de fréquence pour lequel les paramètres du modèle ont un sens physique. L'étude a montré que l'élément du CPE à l'interface PET/microcanal est estimable sur toute la gamme de fréquence (1 MHz à 1 Hz). Cette étude est cruciale pour choisir et optimiser les conditions expérimentales du microsystème pour une application à la détection des protéines ou des mesures cinétiques réactionnelles.

## 4.7. Références bibliographiques

- [1] J. Gamby, J.-P. Abid, H.H. Girault, Supercapacitive Admittance Tomoscopy, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 13300-13304.
- [2] M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006) B129-B136.
- [3] E. Neagu, P. Pissis, L. Apekis, J.L.G. Ribelles, Dielectric relaxation spectroscopy of polyethylene terephthalate (PET) films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30 (1997) 1551.
- [4] T. Lippert, J.T. Dickinson, Chemical and Spectroscopic Aspects of Polymer Ablation: Special Features and Novel Directions, *Chemical Reviews*, 103 (2003) 453-486.
- [5] J. Gamby, M. Lazerges, C. Pernelle, H. Perrot, H.H. Girault, B. Tribollet, Electroacoustic miniaturized DNA-biosensor, *Lab on a Chip*, 7 (2007) 1607-1609.
- [6] J. Gamby, M. Lazerges, H.H. Girault, C. Deslouis, C. Gabrielli, H. Perrot, B. Tribollet, Electroacoustic Polymer Microchip as an Alternative to Quartz Crystal Microbalance for Biosensor Development, *Analytical chemistry*, 80 (2008) 8900-8907.
- [7] M.A. Roberts, J.S. Rossier, P. Bercier, H. Girault, UV Laser Machined Polymer Substrates for the Development of Microdiagnostic Systems, *Analytical chemistry*, 69 (1997) 2035-2042.
- [8] R. de Levie, On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects, *Electrochimica Acta*, 8 (1963) 751-780.
- [9] R. De Levie, Electrochemical responses of porous and rough electrodes, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, (New York: Interscience) P. Delahay, 6 (1967) 329-397.

[10] O.E. Barcia, E. D'Elia, I. Frateur, O.R. Mattos, N. Pébère, B. Tribollet, Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 2109-2116.

[11] J.-P. Candy, P. Fouilloux, M. Keddou, H. Takenouti, The characterization of porous electrodes by impedance measurements, *Electrochimica Acta*, 26 (1981) 1029-1034.

[12] P. Fievet, M. Mullet, J. Pagetti, Impedance measurements for determination of pore texture of a carbon membrane, *Journal of Membrane Science*, 149 (1998) 143-150.

[13] X. BAI, micro ion analysis, in: thesis on école polytechnique fédérale de Lausanne, 2004, pp. 70.



# **Chapitre 5: Applications biologiques de la puce microfluidique**



## Chapitre 5

5.1.	Introduction .....	177
5.2.	Suivi de la cinétique d'adsorption de la BSA sur le PET .....	177
5.2.1.	Mesure d'impédance en présence de la BSA dans le microcanal .....	177
5.2.1.1.	Procédures expérimentales .....	177
5.2.1.2.	Résultats obtenus .....	179
5.2.1.3.	Isotherme d'adsorption de la BSA sur le PET .....	186
5.2.2.	Modélisation de l'adsorption de la BSA sur le PET par éléments finis.....	192
5.3.	Application à la reconnaissance par bioaffinité .....	195
5.4.	Conclusion.....	203
5.5.	Références bibliographiques .....	205



## 5.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser dans un premier temps à l'application du système microfluidique en mode de détection non contact pour l'adsorption en temps réel de l'albumine de sérum bovin (BSA) sur la surface du PET photoablaté puis, dans une seconde étape à la reconnaissance moléculaire de la BSA adsorbée en dirigeant l'anticorps spécifique anti-BSA contre la BSA. Comme nous l'avons rappelé précédemment, un des avantages du système en non contact est la possibilité de suivre la cinétique d'adsorption d'une biomolécule sans contaminer les microélectrodes.

Ce qui est recherché dans cette étude est d'une part, la sensibilité de la méthode, c'est-à-dire la possibilité de détecter la BSA à des concentrations de l'ordre du pico molaire et puis d'en déduire une isotherme d'adsorption sur PET et d'autre part la sélectivité de la méthode en microsystème en suivant la réaction bioaffine à l'interface du microcanal par l'enregistrement de faibles variations de l'impédance interfaciale entre une cible (BSA) adsorbée à la surface et un analyte (anti-BSA) dans le flux dynamique.

Le principe de la technique est basé sur une mesure de l'impédance à fréquence fixe, pour laquelle les variations enregistrées peuvent nous renseigner sur la cinétique d'adsorption de BSA sur PET puis la cinétique d'association entre BSA et anti-BSA. Tout cela en mettant à profit le modèle proposé dans le chapitre 4, conforté par les résultats de la modélisation par les éléments finis.

## 5.2. Suivi de la cinétique d'adsorption de la BSA sur le PET

### 5.2.1. Mesure d'impédance en présence de la BSA dans le microcanal

#### 5.2.1.1. Procédures expérimentales

L'expérience est réalisée dans le microsystème en présence d'une solution de BSA (VWR International (96%)) dans NaCl à  $10^{-2}$  M à pH 9. Le principe de l'étude est basé sur un suivi en temps réel des variations de l'impédance à une fréquence de 200 Hz et à 0.1 V (voir la Figure 5. 1).

Les solutions sont introduites dans le microcanal en utilisant une micropompe de haute précision à raison d'un débit de  $Q_v = 7,2$  ( $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ). En tenant compte des dimensions du microcanal on peut alors estimer le nombre de Reynolds par :

$$Re = \frac{uL}{\nu} \quad \text{équation 5. 1}$$

avec :  $u = \frac{Q_V}{S_C}$  est la vitesse du fluide dans le microcanal ( $\text{m.s}^{-1}$ ) traversant la section trapézoïde de surface  $S_C = 4,05 \times 10^{-9} \text{ (m}^2\text{)}$ ,  $\nu$  est la viscosité cinématique du fluide ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ), dans notre cas on considère celle de l'eau  $\nu = 10^{-6} \text{ (m}^2.\text{s}^{-1}\text{)}$  et  $L$  étant la dimension caractéristique du microcanal, prise dans notre cas égale à  $45 \times 10^{-6} \text{ (m)}$ . On obtient alors un faible nombre de Reynolds  $Re = 1,35$  caractéristique d'un écoulement laminaire.

L'expérience est réalisée en suivant la procédure expérimentale suivante : tout d'abord on introduit dans le microcanal une solution de NaCl à  $10^{-2} \text{ M}$  à pH 9 durant 360 s (étape 1), qui sera prise comme la référence pour l'interface nue. Après ce temps, une solution de BSA dissoute dans NaCl à  $10^{-2} \text{ M}$  et à pH=9 est introduite pendant 600 s (étape 2), pour voir l'adsorption. Enfin, la solution de NaCl à  $10^{-2} \text{ M}$  à pH 9 est réintroduite pendant 1100 s (étape 3) pour désorber la BSA adsorbée. Dans le but de régénérer l'état de surface du microcanal, une solution de NaOH à  $10^{-3} \text{ M}$  est introduite dans le microcanal pendant une durée de 15200 s (étape 4). L'utilisation de NaOH pour la désorption de la BSA a fait l'objet de plusieurs travaux <sup>[1], [2],[3]</sup>, il s'avère que le traitement par NaOH est efficace pour la désorption de la BSA adsorbée. Cela est possible en raison du caractère hydrophobe élevé de la protéine, ce qui conduit à briser les interactions hydrophobes avec le substrat par NaOH.

Au début de la première étape, au milieu de la deuxième étape et à la fin de la troisième et de la cinquième étape, une mesure d'impédance entre 1 MHz à 100 Hz (diagramme de Nyquist) est effectuée (Figure 5. 2) afin de caractériser et de modéliser l'adsorption / désorption de la BSA.

La procédure expérimentale est effectuée pour différentes concentrations de BSA. À noter sur toutes les mesures d'impédance entre 1 MHz à 100 Hz l'impédance globale  $Z_G(\omega)$  est corrigée en impédance  $Z_I(\omega)$ .

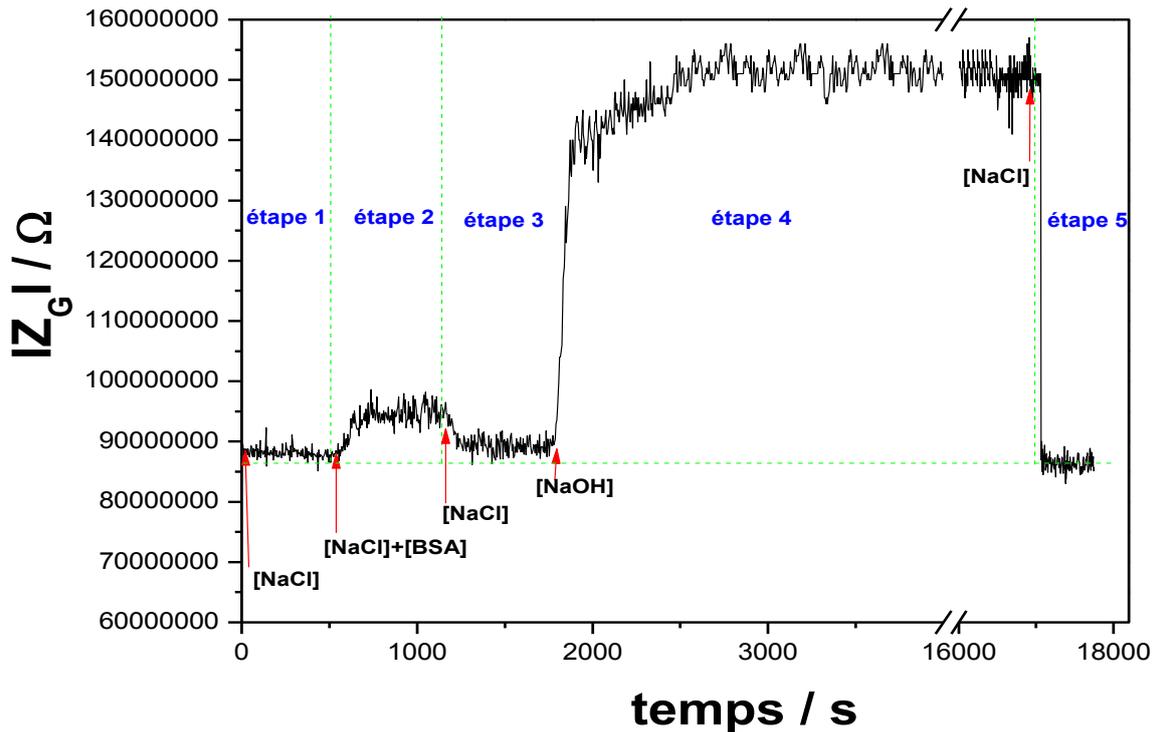


Figure 5. 1 : Impédance  $Z_G(\omega)$  mesurée en fonction du temps à une fréquence de 200 Hz et 0.1 Vac et un débit de  $7,2 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Étape 1 : NaCl  $10^{-2}$  M pendant 360 s. Étape 2 : NaCl  $10^{-2}$  M + BSA à 1 pM pendant 600 s. Étape 3 : NaCl  $10^{-2}$  M pendant 1100 s. Étape 4 : NaOH à  $10^{-3}$  M pendant 15200 s. étape 5 : NaCl  $10^{-2}$  M pendant 200 s.

### 5.2.1.2. Résultats obtenus

Les diagrammes de Nyquist mesurés durant la procédure expérimentale dans le cas d'une concentration de BSA de 1 pM sont présentés dans la Figure 5. 2 et les paramètres du modèle dans le Tableau.5 1. On observe entre 1 MHz et 1 kHz qu'aucune variation notable n'est enregistrée sur les diagrammes. Par contre entre 1 kHz et 100 Hz une faible variation sur la branche capacitive est enregistrée, variation correspondant à l'adsorption ou à la désorption de la BSA en fonction de l'étape. Dans l'étape 2, une augmentation de l'élément du CPE ( $Q_{int}$ ) est observée en présence de la BSA à 1 pM. Néanmoins, on n'obtient pas la valeur initiale de  $Q_{int}$  après le passage de la solution de NaCl (étape 3), ce indique que le décrochage par l'effet de gradient de concentration n'est pas totalement efficace. Ce qui est important à noter c'est qu'on obtient des diagrammes de Nyquist superposables entre l'étape 1 et 5. La valeur de  $Q_{int} = 7,5 \times 10^{-10} (\Omega^{-1} \cdot \text{s}^\alpha)$  après l'utilisation du NaOH est très proche de la valeur de  $Q_{int} (7,6 \times 10^{-10})$  initiale. Ceci montre que la procédure de régénération par NaOH est efficace.

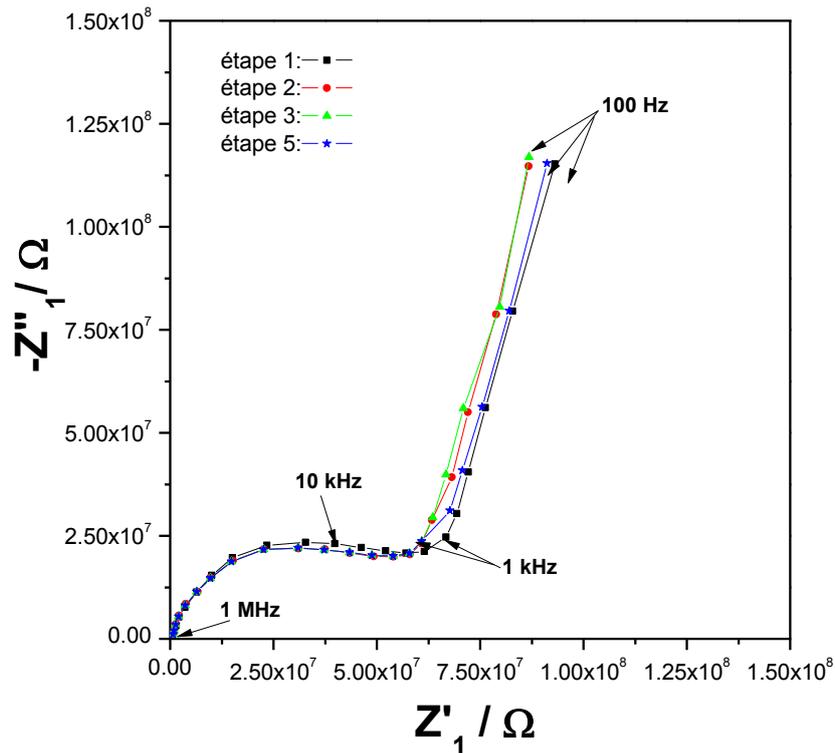


Figure 5. 2 : Diagrammes d'impédance  $Z_1(\omega)$  expérimentaux mesurés aux différentes étapes de la procédure de la figure 5.1. Mesures réalisées entre 1 MHz et 100 Hz et à 0.1 V. Étape 1 : NaCl  $10^{-2}$  M à  $t= 100$  s. Étape 2 : NaCl  $10^{-2}$  M + BSA à 1 pM à  $t= 700$  s. Étape 3 : NaCl  $10^{-2}$  M à  $t= 1500$  s. Étape 5 : NaCl  $10^{-2}$  M à  $t= 17000$  s.

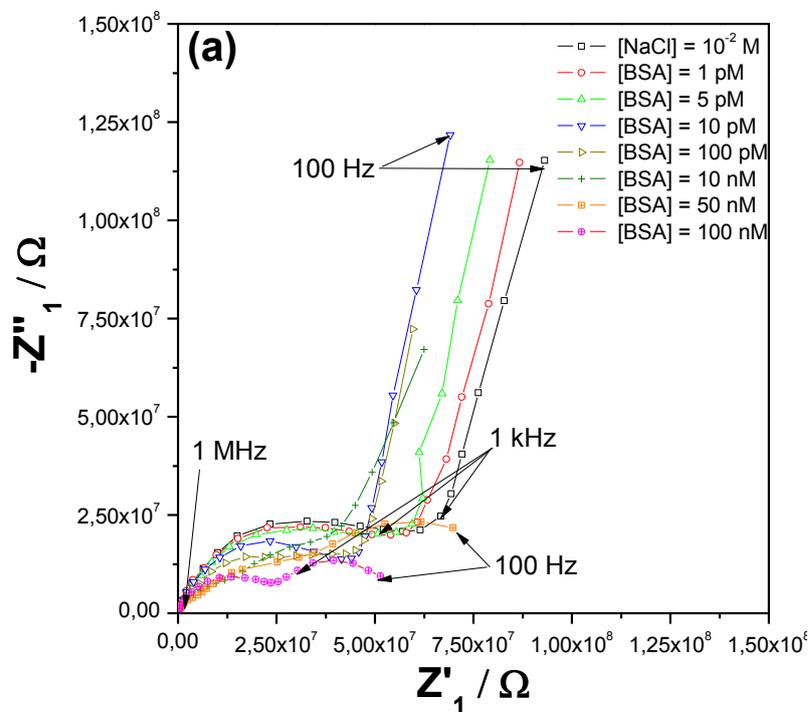
Tableau.5 1 : paramètres du modèle  $Z_1(\omega)$  aux différentes étapes de la procédure de la figure 5.1.

Étape	$Q_{1,PET}$ ( $\Omega^{-1}.s^a$ )	$\alpha_{1,PET}$	$R_s$ ( $\Omega$ )	$C_s$ (F)	$Q_{int}$ ( $\Omega^{-1}.s^a$ )	$\alpha_{int}$	$\chi^2$
1	$2,3 \times 10^{-11}$	0,98	$4,1 \times 10^7$	$2 \times 10^{-13}$	$7,5 \times 10^{-10}$	0,5	4
2			$3,8 \times 10^7$		$7,9 \times 10^{-10}$		5
3			$3,8 \times 10^7$		$7,7 \times 10^{-10}$		6
5			$3,9 \times 10^7$		$7,6 \times 10^{-10}$		6

La mesure d'impédance dans le microsystème à une amplitude de 0,1 V et dans la gamme de fréquence allant de 1 MHz à 1 Hz et à différentes concentrations de BSA est présentée dans la Figure 5. 3.

Sur le diagramme de Nyquist (Figure 5. 3(a)), on observe que la boucle aux hautes fréquences est légèrement aplatie, ce qui est caractéristique de l'impédance de la surface microstructurée du PET. Ceci est confirmé par la pente de 0,5 de la partie imaginaire en

fonction de la fréquence (Figure 5. 3(c)). Une faible diminution du diamètre de la boucle est observée entre présence de NaCl et de BSA de 1 pM à 100 pM, comme l'illustre la Figure 5. 3(b). Cependant pour des concentrations supérieures à 100 pM, la diminution de la boucle est nettement observée. Cela est dû à l'augmentation de la conductivité de la solution de NaCl pour des concentrations élevées en BSA. Aux basses fréquences, on obtient une branche capacitive légèrement inclinée, pour laquelle la partie réelle diminue en augmentant la concentration de BSA. À des concentrations supérieures à 100 pM une deuxième boucle apparaît sur les diagrammes de Nyquist. Celle-ci peut être expliquée par la formation d'un film biologique résistif à l'interface PET/microcanal.



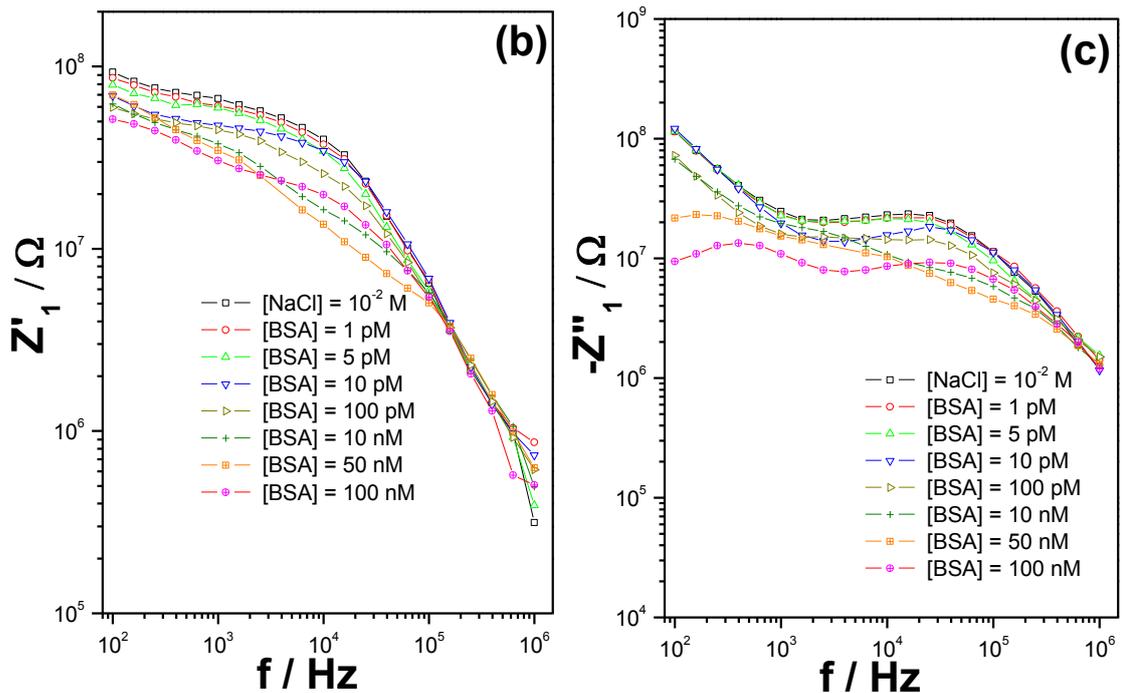


Figure 5. 3 : Diagrammes d'impédances  $Z_1(\omega)$  expérimentales mesurées entre 1 MHz à 100 Hz à 0.1 V, en présence de NaCl  $10^{-2}$  M, BSA à différentes concentrations de 1 pM à 100 nM. (a). Nyquist. (b) Partie réelle en fonction de la fréquence. (c) Partie imaginaire en fonction de la fréquence.

Afin de voir la variation des paramètres diélectriques dans le microcanal en présence de BSA adsorbée, une modélisation avec le modèle proposé dans le chapitre 4 a été réalisée (Figure 5. 4). Cependant, le modèle proposé précédemment ne semble pas être adéquat pour modéliser le cas des concentrations de BSA supérieures à 100 pM. La problématique posée est de donner une signification physique claire à la deuxième boucle qui apparait aux basses fréquences. Cependant, des bons ajustements des paramètres du modèle de  $Z_1(\omega)$  dans le cas des concentrations de BSA inférieures de 100 pM sont obtenus (voir Tableau.5 2). On obtient les mêmes valeurs pour  $Q_{I,PET}$ ,  $\alpha_{I,PET}$ ,  $C_S$  et  $\alpha_{in}$  que celles trouvées dans le chapitre 4. Ce qui est logique, vu que ces paramètres ne dépendent que de la géométrie du microsystème.

Une faible diminution du diamètre de la boucle est enregistrée en fonction de la concentration de BSA, diminution probablement due à une légère augmentation de la conductivité de la solution NaCl+BSA. À l'interface microcanal/solution, les valeurs de  $Q_{int}$  dépendent de la concentration de BSA en solution. Une valeur plus élevée est obtenue à 100 pM ( $19 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \cdot s^a$ ).

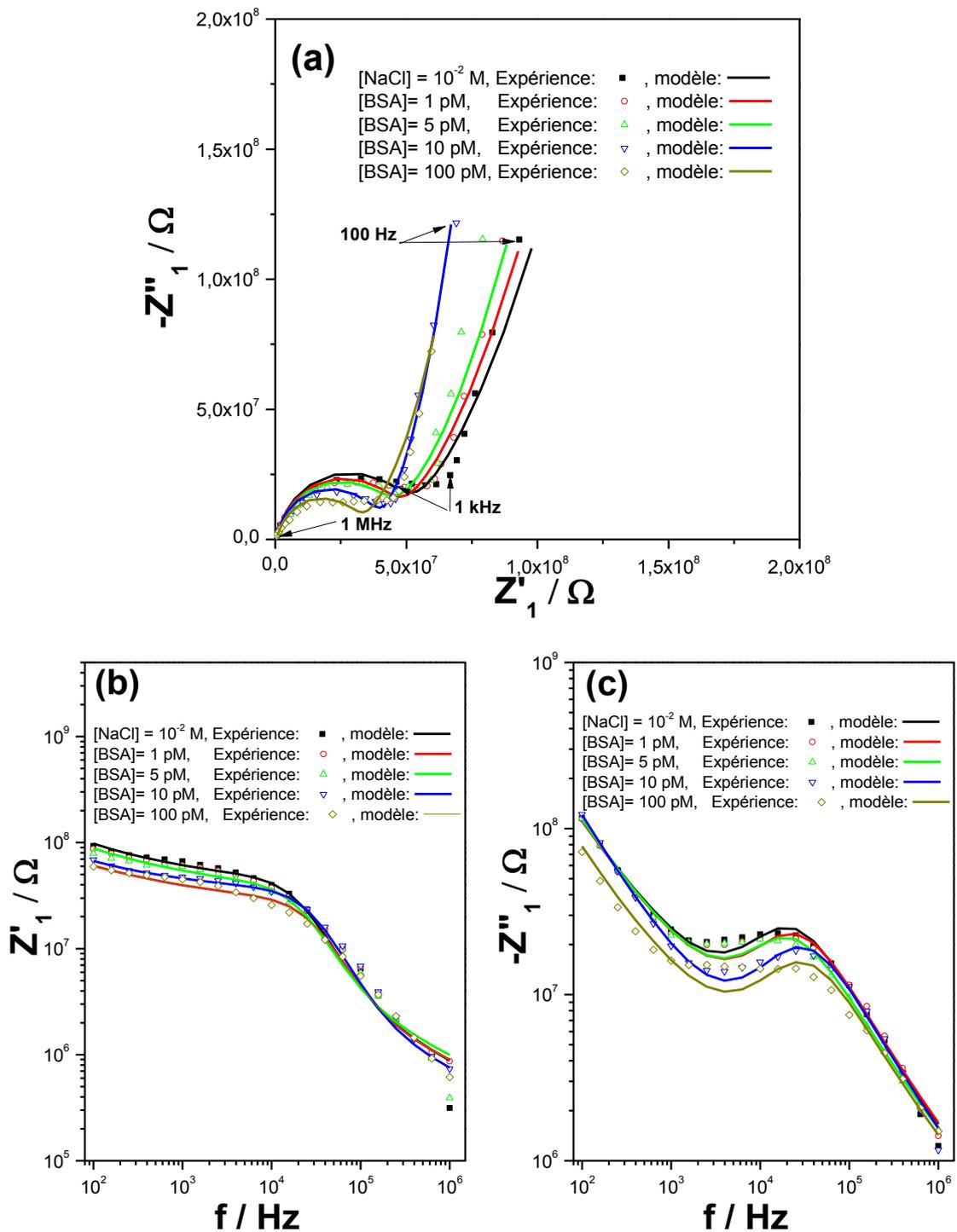


Figure 5. 4 : Diagrammes d'impédance  $Z_1(\omega)$  modélisés par le modèle en circuits électriques équivalents entre 1 MHz à 100 Hz à 0.1 V, en présence de NaCl  $10^{-2}$  M, BSA à 1, 5 et 100 pM dans NaCl à  $10^{-2}$  M. (a) Nyquist. (b) Partie réelle en fonction de la fréquence. (c) Partie imaginaire en fonction de la fréquence.

Tableau.5 2 : Paramètres du modèle  $Z_I(\omega)$  à différentes concentrations de BSA (de 1 pM à 100 pM) dans le microcanal.

[BSA] (pM)	$Q_{1,PET}$ ( $\Omega^{-1}.s^a$ )	$\alpha_{1,PET}$	$R_s$ ( $\Omega$ )	$C_s$ (F)	$Q_{int}$ ( $\Omega^{-1}.s^a$ )	$\alpha_{int}$	$\chi^2$
0	$2,3 \times 10^{-11}$	0,98	$4,1 \times 10^7$	$2 \times 10^{-13}$	$7,5 \times 10^{-10}$	0,5	4
1			$3,8 \times 10^7$		$7,9 \times 10^{-10}$		5
5			$3,5 \times 10^7$		$9,3 \times 10^{-10}$		6
10			$3,3 \times 10^7$		$16 \times 10^{-10}$		5
100			$2,9 \times 10^7$		$19 \times 10^{-10}$		7

La Figure 5. 5 montre la mesure dans le temps de la variation du module de l'impédance  $|Z|$  à 200 Hz pour un signal d'excitation de 0,1 V en présence et en absence d'une concentration en BSA de 5 pM. Au début, en présence de NaCl à  $10^{-2}$  M seul dans le microcanal, on enregistre une valeur  $Z_{NaCl}$  constante de l'ordre de 50,4 M $\Omega$ . Une augmentation brusque de  $|Z|$  est enregistrée après un temps de 360 s, qui correspond au début de l'adsorption de BSA dans la zone de détection du microcanal. On atteint une variation maximale de  $|Z|$  ( $Z_{NaCl,BSA} = 51,7$  M $\Omega$ ) après seulement 100 s. Ce qui traduit un état d'équilibre entre la concentration de BSA adsorbée et celle en solution. Une désorption de BSA est enregistrée lors de la réintroduction de NaCl dans le microcanal. Ceci permet de retrouver la valeur initiale de  $|Z|$  qui est de l'ordre de 50,4 M $\Omega$ . Si on considère  $Z_{NaCl}$  comme une ligne de base, alors la différence entre  $Z_{NaCl}$  et  $Z_{NaCl,BSA}$  permet de déduire l'impédance à l'équilibre. En faisant l'hypothèse que cette impédance devrait être à un facteur près proportionnel à la concentration de BSA adsorbée, on peut écrire que :

$$\Delta Z_{BSA,eq} = Z_{NaCl,BSA} - Z_{NaCl} \quad \text{équation 5. 2}$$

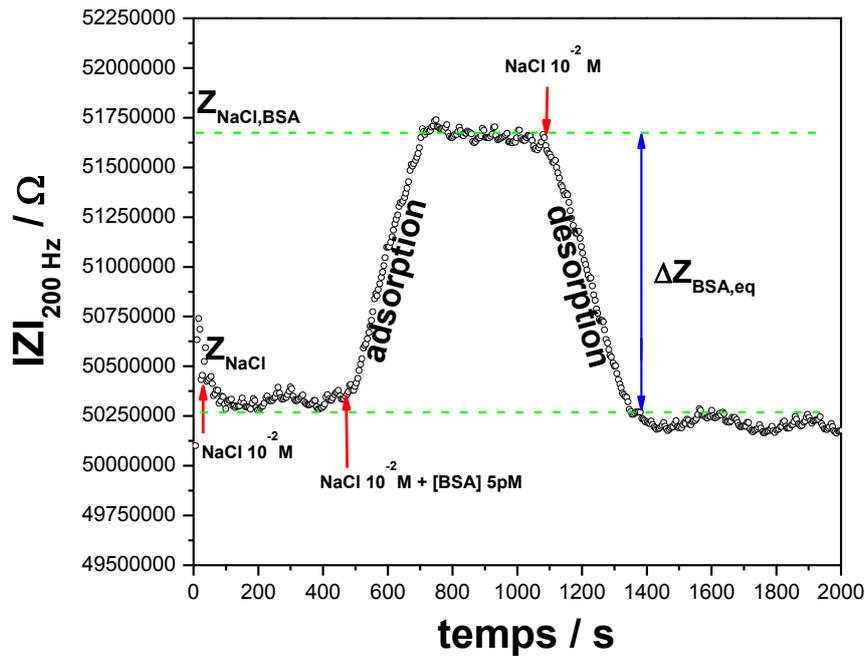


Figure 5. 5 : Sensorgrammes montrant l'évolution du module de l'impédance en fonction du temps pour les étapes d'adsorption / désorption de la BSA dans le microcanal à une fréquence de 200 Hz et pour un débit  $7,2 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ . Étape 1 : le tampon  $\text{NaCl } 10^{-2} \text{ M}$  a été introduit pendant 360 s. Étape 2 : une solution de la BSA à 5 pM a été introduite pour incubation pendant 600 s. Étape 3 : le tampon  $\text{NaCl}$  a été réintroduit à nouveau pour une procédure de désorption durant 1100 s.

Les sensorgrammes montrant la variation de l'impédance en fonction du temps avec des  $\Delta Z_{\text{BSA,eq}}$  pour différentes concentrations de BSA en solution sont présentés dans la Figure 5. 6. La valeur  $\Delta Z_{\text{BSA,eq}}$  augmente sur les sensorgrammes en fonction de la concentration. Elle est par exemple de  $1,25 \text{ M}\Omega$  pour 1 pM et  $1,75 \text{ M}\Omega$  pour 5 pM. On atteint une valeur maximale  $\Delta Z_{\text{BSA,max}}$  de  $4 \text{ M}\Omega$  à partir de 10 nM de BSA.

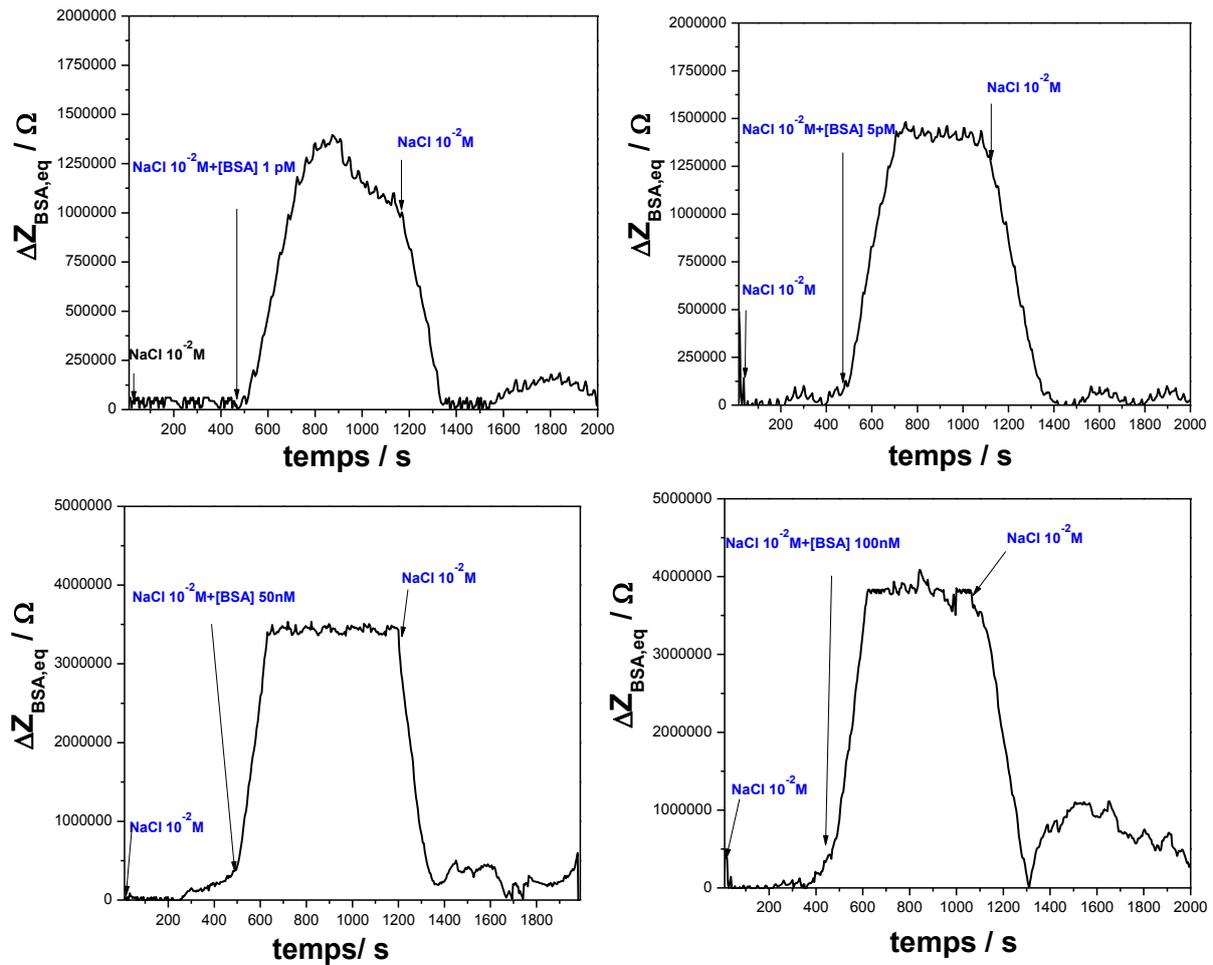


Figure 5. 6 : Sensorgrammes normalisés montrant le module de l'impédance en fonction du temps à différentes concentrations de BSA (de 1 pM à 100 nM) dans le microcanal à une fréquence de 200 Hz et pour un débit  $7,2 \mu L \cdot min^{-1}$ .

### 5.2.1.3. Isotherme d'adsorption de la BSA sur le PET

Dans la procédure d'ajustement des données expérimentales, la cinétique d'adsorption a été normalisée par  $\Delta Z_{BSA,max}$ , comme le montre la Figure 5. 8(a). La linéarisation de l'isotherme d'adsorption a été faite comme l'illustre la Figure 5. 8(b). En effet, si on considère une adsorption en monocouche, la réponse du microsystème mesurée en fonction du temps,  $Z(t)$ , augmente proportionnellement avec la concentration surfacique jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, tandis que la quantité,  $\Delta Z_{BSA,eq} - Z(t)$ , diminue proportionnellement avec le maximum de la concentration surfacique de BSA adsorbée.

Dans notre cas, l'isotherme d'adsorption générale de Langmuir <sup>[4]</sup> ne permet pas d'ajuster correctement les données expérimentales. Comme solution au problème, nous avons utilisé

l'équation combinée de Langmuir-Freundlich <sup>[5], [6]</sup> dans le but de modéliser l'adsorption de la BSA sur la surface du PET photoablaté. En effet la surface du PET peut être considérée comme une surface hétérogène avec différents groupes ionisés générés sur la surface du PET par le processus de photoablation <sup>[7]</sup>. Pour confirmer cette supposition, une observation par MEB de la surface du PET après adsorption de BSA à 100 pM est réalisée et est présentée dans la Figure 5. 7. On observe que les protéines sont adsorbées d'une manière aléatoire sur toute la surface du PET photoablaté et qu'il existe des zones de la surface du PET qui sont non recouvertes (Figure 5. 7 (a)). On voit qu'une grande quantité de la BSA s'est adsorbée au fond des cavités (Figure 5. 7(b) et(c)) alors qu'une faible quantité s'adsorbe sur les sommets (Figure 5. 7(c)). Cela montre que la nature semi-cristalline de la surface du PET photoablaté présentant une rugosité élevée joue un rôle important dans la cinétique d'adsorption de la BSA.

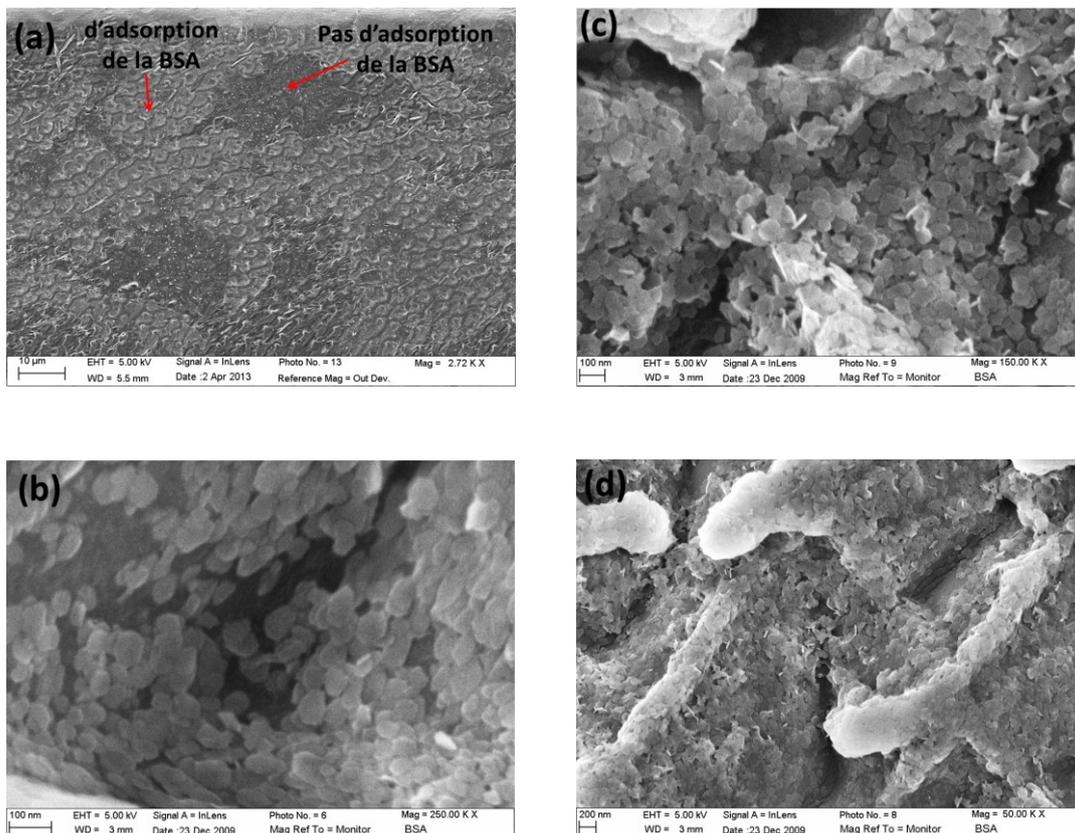


Figure 5. 7 : Images MEB de la surface du microcanal en présence de la BSA adsorbée. (a) Surface du microcanal à l'échelle 10 μm. (b) Surface du microcanal à l'échelle 100 nm. (c) Fond de la cavité (échelle 100 nm). (d) Sommet des cavités (échelle 200 nm).

En prenant en compte l'équation combinée de Langmuir-Freundlich <sup>[5], [6]</sup> et du fait que l'impédance interfaciale est proportionnelle à un facteur près à l'évolution de la concentration

surfacique, le taux de recouvrement de la surface avec la BSA adsorbée peut être exprimé comme suit :

$$\theta_{exp} = \frac{\Delta Z_{BSA,eq}}{\Delta Z_{BSA,max}} = \frac{KC^m}{1 + KC^m} = \frac{\Phi}{1 + \Phi} \quad \text{équation 5. 3}$$

avec:

- $\theta_{exp}$  : représente le taux de recouvrement de la surface du PET.
- $\Phi$  : est considéré comme la capacité du système nécessaire pour atteindre un recouvrement maximal. Quand  $\Phi \ll 1$  (faible recouvrement de l'adsorbant, soit  $\Delta Z_{BSA,eq} \ll \Delta Z_{BSA,max}$ ) ce paramètre peut être négligé dans le dénominateur de l'équation 5.2.

Après ajustement des données expérimentales (Figure 5. 8(a)) par l'équation 5.2, pour laquelle on admet que  $\Delta Z_{BSA,max}$  est égal à 4 MΩ, on obtient les valeurs des paramètres  $K_{BSA/PET}$  et  $m$  égales à :  $K_{BSA/PET} = 5 \times 10^4 \text{ M}^{-0.43}$  et  $m = 0,43$ .

Un test utile traditionnellement utilisé pour la validation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir peut également être étendu à l'équation de Langmuir-Freundlich par la linéarisation de l'équation 5.2, comme écrit ci-dessous :

$$\frac{C^m}{\Delta Z_{BSA,eq}} = \frac{1}{K_{BSA/PET} \Delta Z_{BSA,max}} + \frac{C^m}{\Delta Z_{BSA,max}} \quad \text{équation 5. 4}$$

La linéarisation des données expérimentales en utilisant l'équation 5. 3 qui sont présentées dans Figure 5. 8(b) permet d'obtenir les valeurs de  $K_{BSA/PET} = 4,98 \times 10^4 \text{ M}^{-0.43}$  et de  $\Delta Z_{BSA,max} = 4.05 \text{ M}\Omega$ . La valeur de la constante  $K_{BSA/PET}$  obtenue dans notre cas est en accord avec celle trouvée dans la littérature. À titre d'exemple, la valeur expérimentale obtenue par James et coll. [5] pour l'adsorption de la BSA dans un milieu d'échangeur d'anions (DEAE-Sepharoses Fast Flow) à pH 9 et dissoute dans 0,012 M de NaCl est égale à  $K_{BSA} = 2,5 \times 10^5 \text{ M}^{-0.37}$ . Ce résultat confirme que notre choix d'utiliser le modèle de Langmuir-Freundlich appliqué pour les surfaces hétérogènes est adéquat. On obtient une variation linéaire caractérisée par une pente  $2,7 \times 10^9 \text{ (M}^{-1})$  du taux de recouvrement  $\theta_{exp}$  en fonction de BSA dans la gamme de concentration comprise entre 1 pM et 100 pM. L'ordonnée à l'origine est trouvée égale à 0,3, ce qui correspond au taux de recouvrement minimal à détecter dans le microsystème.

Nous avons donc prouvé que la surface semi-cristalline du PET photoablaté agit bien comme une surface hétérogène avec une rugosité élevée due aux différents groupes fonctionnels générés par le processus de photoablation [7].

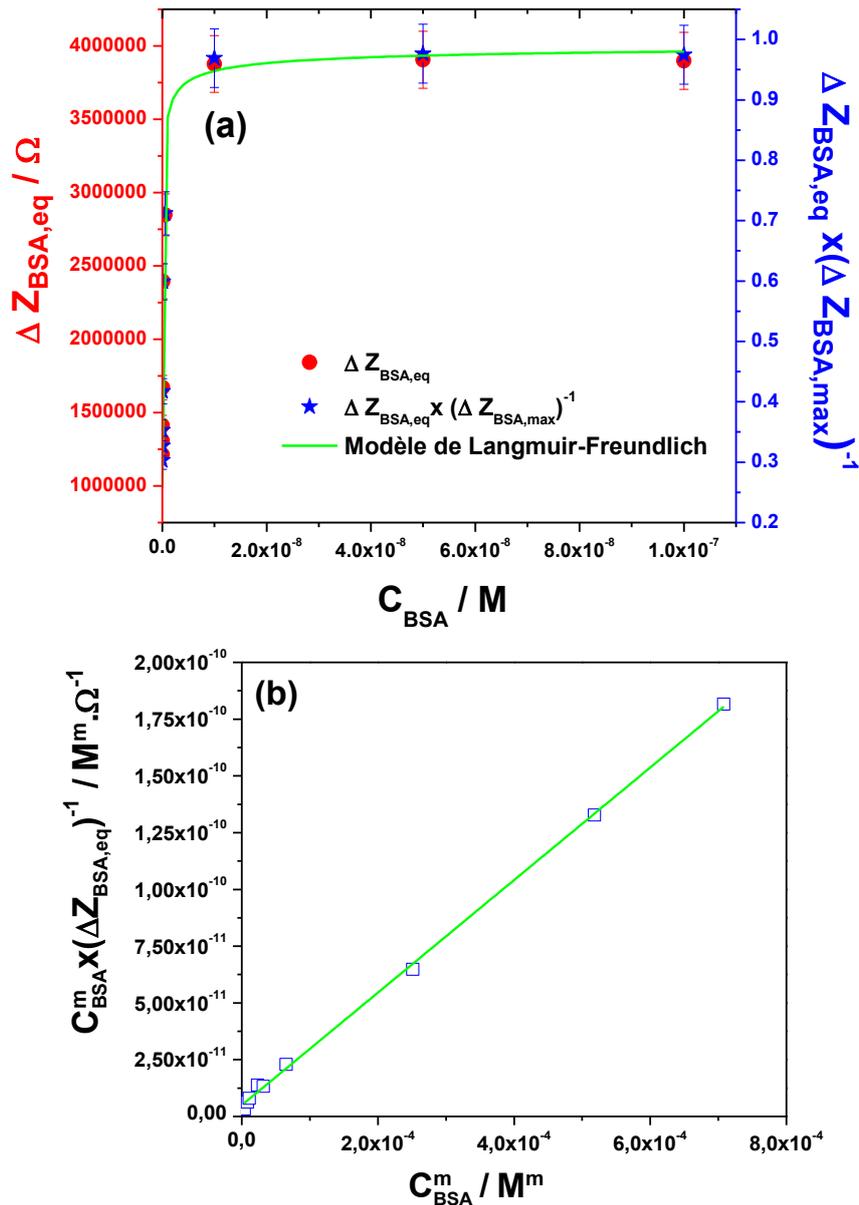


Figure 5. 8 : Courbe de calibration pour la détection de la BSA sur le PET en microcanal. (a) Isotherme d'adsorption de la BSA obtenue à partir des sensorgrammes expérimentaux à différentes concentrations de 1 pM à 100 nM. L'ajustement est réalisé par la normalisation par des données expérimentales, en prenant la valeur de  $\Delta Z_{BSA,max}=4 \text{ M}\Omega$ , les valeurs obtenues après ajustement avec l'équation 5.2 sont :  $K_{BSA/PET}=5 \times 10^4 \text{ M}^{-0.43}$  et  $m=0,43$ . (b). La linéarisation de l'isotherme d'adsorption, définie par l'équation 5. 3 :  $R^2 = 0,999$ , la pente =  $2,48 \times 10^{-7} \Omega^{-1}$ , l'origine =  $4,98 \times 10^{-12} (\text{M}^m \cdot \Omega^{-1})$ , à partir de laquelle on trouve  $\Delta Z_{BSA,max}=4,05 \text{ M}\Omega$  et  $K_{BSA/PET} = 4,98 \times 10^4 \text{ M}^{-0.43}$ .

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, l'impédance dans le microcanal est représentée par un circuit  $R_S // C_S$ . La résistance,  $R_S$ , est caractéristique de la résistance de l'électrolyte et  $C_S$  est la capacité de la cellule, qui rappelons-le est une capacité géométrique. Cette capacité est observée pour des fréquences très élevées principalement dans les milieux

diélectriques. De plus, nous avons démontré que dans les basses fréquences, la contribution de l'impédance ( $Z_2$ ) (de l'épaisseur PET de 120  $\mu\text{m}$  entre les microélectrodes) peut être négligée. La correction de l'impédance globale ( $Z_G$ ) n'est donc pas nécessaire à une fréquence de 200 Hz, on peut alors assimiler l'impédance globale ( $Z_G$ ) à l'impédance mesurée à travers le microcanal ( $Z_I$ ). Comme nous l'avons signalé auparavant, dans le but d'alléger les calculs, on considère que l'exposant du CPE ( $\alpha_{I,PET}$ ) dans le PET de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est égal à 1. On obtient l'équation de  $Q_{int}$  donnée par l'équation 4. 12 (annexe).

Le but de cette expression est d'estimer en temps réel des variations de la capacité à l'interface PET/microcanal qui est comprise dans la partie imaginaire de l'impédance mesurée. Ainsi, cette équation pratique donnera une estimation rapide de la capacité interfaciale du microcanal en mode non contact pour l'adsorption de la BSA à la surface du PET photoablaté, et ce par une lecture directe de l'impédance imaginaire mesurée.

Quel que soit le phénomène physique qui se déroule dans le microcanal (réaction en solution ou adsorption en surface) les paramètres  $C_S$ ,  $Q_{I,PET}$  et  $\alpha_{int}$  ne devraient pas varier. Ils peuvent être déterminés à partir des données du circuit électrique proposé dans le chapitre 4, dans lequel on les considère comme des valeurs numériques fixes et égales à  $C_S = 2 \times 10^{-13}$  (F),  $Q_{I,PET} = 2 \times 10^{-11}$  ( $\Omega^{-1} \cdot s^a$ , où en F car on admet que  $\alpha_{I,PET} = 1$ ) et  $\alpha_{int} = 0,5$ . Sur l'équation de  $Q_{int}$  il reste à déterminer la valeur de  $R_S$ , qui varie peu entre 1 pM et 100 pM de BSA dissoute dans NaCl à  $10^{-2}$  M. Jusqu'à maintenant, la modélisation des diagrammes d'impédance par les circuits électriques équivalents dans le cas d'une concentration de BSA en dessous de 100 pM n'a pas permis d'extraire tous les paramètres du modèle.

En remplaçant les valeurs des paramètres dans l'équation 5.3 pour des concentrations inférieures ou égales à 100 pM et à une fréquence de 200 Hz on aura :

$$Q_{int} = \frac{0.707}{35.44[-\text{Im}[Z_1(\omega)] - 6 \times 10^6]} \quad \text{équation 5. 5}$$

À partir de cette équation, la mesure d'impédance à une fréquence fixe peut être exploitée pour calculer les valeurs de la capacité à l'interface, qui est liée directement à la concentration de la BSA adsorbée. Le tracé de  $Q_{int}$  en fonction du temps d'incubation avec une solution de concentration en BSA à 5 pM dans le microcanal est présenté dans la Figure 5. 9. De même que pour  $|Z|$  le tracé de  $Q_{int}$  en fonction du temps est normalisé à partir de la ligne de base définie avec NaCl.

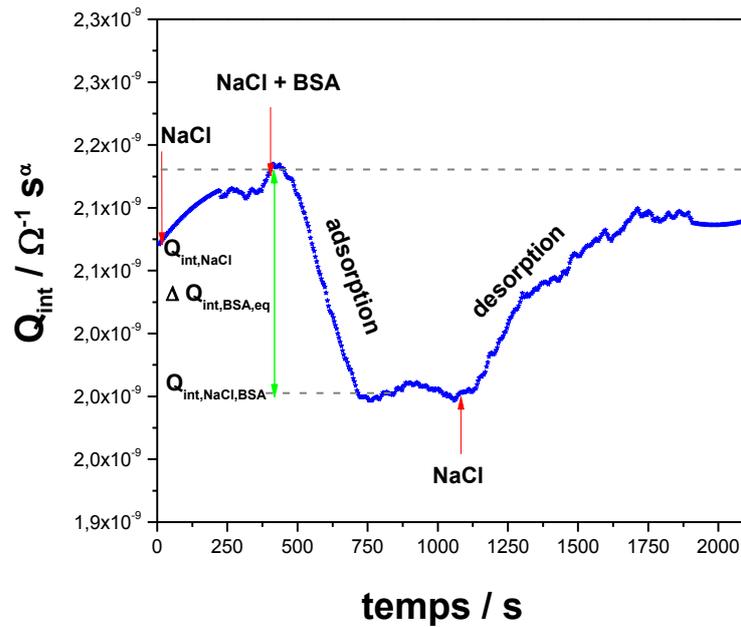


Figure 5. 9 : Sensorgramme montrant la variation de  $Q_{int}$  estimée par l'équation 5. 4 en fonction du temps indiquant les étapes d'adsorption et de désorption de la BSA sur PET-microcanal à une fréquence de 200 Hz et un débit  $7,2 \mu\text{L}.\text{min}^{-1}$ . Étape 1 : le tampon NaCl  $10^{-2}$  M a été introduit pendant 360 s. Étape 2 : une solution de BSA à 5 pM a été introduite pour incubation pendant 600 s. Étape 3 : le tampon NaCl a été réintroduit à nouveau pour une procédure désorption durant 1100 s.

Le plateau expérimental obtenu pour la BSA adsorbée a été défini comme une valeur d'équilibre, avec :  $\Delta Q_{int,BSA,eq} = Q_{int,NaCl} - Q_{int,NaCl,BSA}$ . Théoriquement, le maximum de la valeur  $\Delta Q_{int,BSA,max}$  doit être obtenu pour une concentration élevée de BSA. Toutefois, l'application de l'équation 5. 3 pour une concentration supérieure à 100 pM n'a pas permis d'obtenir des valeurs cohérentes qui nous aurait permis de déduire la valeur de  $\Delta Q_{int,BSA,max}$ . Cela est forcément dû à la validité du modèle pour les concentrations élevées de BSA. Ce qui a déjà été remarqué sur les diagrammes d'impédance présentés dans la Figure 5. 3. En effet, une deuxième boucle apparaissait aux basses fréquences mettant en évidence que la simple considération d'un comportement CPE à l'interface n'est pas suffisante. Malheureusement, les modèles testés jusqu'à présent n'ont pas permis de modéliser cette adsorption aux concentrations supérieures à 100 nM. Par contre, il est utile de rappeler que l'objectif du microsystème en mode non contact est de détecter plutôt les faibles concentrations des protéines (l'ordre du subpicomolaire). Ce qui est rendu possible avec notre configuration. Comparativement à d'autres travaux, où la BSA est détectée à des concentrations de l'ordre de  $10 \mu\text{M}$  [8], cette étude montre qu'on peut détecter facilement des concentrations de l'ordre 1 pM.

Le tracé de  $\Delta Q_{int,BSA,eq}$  en fonction de la concentration en BSA en solution (1 à 100 pM) est présenté dans la Figure 5. 10. Une variation linéaire de pente égale à 1,94 ( $\Omega^{-1}.s^\alpha.M^{-1}$ ) entre la concentration en BSA dans le microcanal et la valeur de  $\Delta Q_{int,BSA,eq}$  est obtenue uniquement aux très faibles concentrations. L'ordonnée à l'origine donne une valeur de  $10^{-10}$  ( $\Omega^{-1}.s^\alpha$ ) comme valeur limite minimale de  $Q_{int}$  à détecter. Ainsi, cette représentation peut être utilisée comme une courbe d'étalonnage dans le domaine de concentrations de la BSA allant de 1 pM à 100 pM.

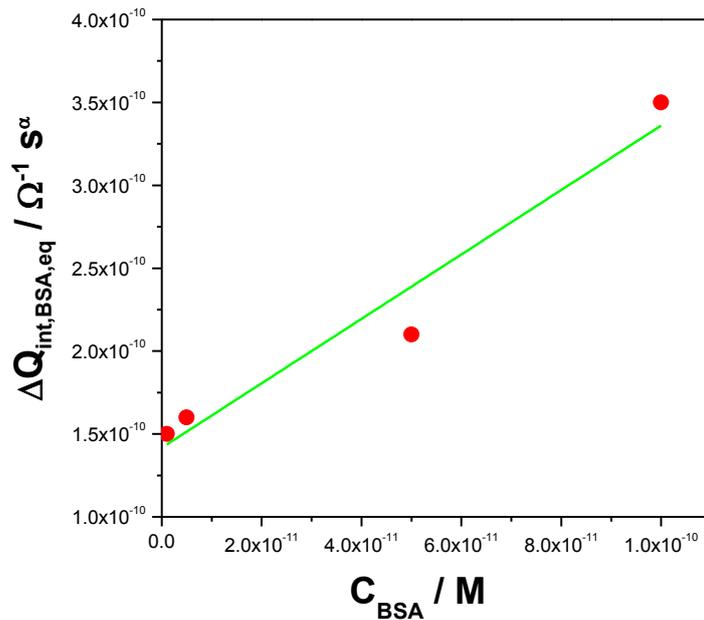


Figure 5. 10 : Courbe d'étalonnage de la  $\Delta Q_{int,BSA,eq}$  en fonction de la concentration de BSA entre 1 pM à 100 pM et à une fréquence de 200 Hz.

### 5.2.2. Modélisation de l'adsorption de la BSA sur le PET par éléments finis

La modélisation de l'adsorption de la BSA dans le microcanal est réalisée par les éléments finis afin de confirmer l'hypothèse d'une adsorption hétérogène sur la surface du PET photoablaté. Comme nous l'avons signalé dans le chapitre 4, il est très difficile de représenter la surface microstructurée du PET en 3D par la méthode des éléments finis, il n'est possible que de représenter une surface plane et uniforme, donc une adsorption homogène. Néanmoins, si l'adsorption hétérogène est valable, un écart entre la modélisation et l'expérience devrait être observé.

Le modèle est réalisé par la résolution des équations du transfert de matière et d'adsorption détaillés dans le chapitre 2. On utilise le modèle de transfert de matière dans le volume du microcanal pour calculer la concentration de BSA en solution ( $C_{BSA}$  en mol.l<sup>-1</sup>) et le modèle des formes générales sur les frontières (EDP) à l'interface PET/microcanal pour calculer la concentration de la BSA adsorbée ( $\Gamma_S$  en mol.m<sup>-2</sup>). La modélisation est réalisée en admettant que  $D_{BSA} = 6 \times 10^{-7}$  (cm.s<sup>-1</sup>) [9]. Le principe du modèle est d'optimiser les paramètres du modèle, à savoir  $k_{ads}$  et  $k_{des}$  et  $\Gamma_{S,max}$  afin d'avoir une saturation de l'adsorption à une concentration  $C_{BSA} = 10$  nM.

La concentration  $\Gamma_{S,max}$  est déterminée en faisant une approche dans laquelle on considère qu'à une concentration de 10 nM de BSA dans le microcanal, toutes les molécules de BSA s'adsorbent sur la surface du PET. Ce qui veut dire que le nombre de moles à l'interface est égale au nombre de moles en volume, donné par :

$$C_{BSA} \cdot v_{microcanal} = \Gamma_{S,max} \cdot S_{microcanal} \quad \text{équation 5. 6}$$

avec :  $v_{microcanal}$  est un élément du volume du microcanal et  $S_{microcanal}$  est la surface de l'élément du volume.

En utilisant la géométrie représentée par le logiciel Comsol, on peut estimer le rapport  $\frac{v_{microcanal}}{S_{microcanal}} = 1,4 \times 10^{-5}$  (m), sachant qu'on a saturation à 10 nM, on déduit alors  $\Gamma_{S,max} = 10^{-10}$  mol.m<sup>-2</sup>.

Après plusieurs calculs d'optimisation en prenant la valeur  $\Gamma_{S,max} = 10^{-10}$  mol.m<sup>-2</sup>, nous avons estimé les paramètres  $k_{ads} = 10^7$  (M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) et  $k_{des} = 10^{-4}$  (s<sup>-1</sup>) ( $K_{BSA/PET} = 10^{11}$  M<sup>-1</sup>) qui nous permettent d'avoir une saturation à 10 nM.

De plus, les résultats de la modélisation s'avèrent être très proches des résultats trouvés par Lionello et coll. [10], [11] dans le cas d'une modélisation par une adsorption de type Langmuir dans un microcanal en PET photoablaté ayant à un facteur près la même géométrie que le microcanal utilisé dans ce travail. Ainsi il obtient les valeurs des paramètres suivants sur toutes les concentrations :  $\Gamma_{S,max} = 10^{-9}$  mol.m<sup>-2</sup>,  $k_{ads} = 10^6$  (M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) et  $k_{des} = 10^{-3}$  (s<sup>-1</sup>).

Le résultat obtenu à différentes concentrations initiales de BSA (de 1 pM à 100 nM) est présenté dans la Figure 5. 11. On voit que la protéine atteint une limite d'adsorption  $\Gamma_{S,eq}$  d'équilibre après un temps de 100 s et ce quelle que soit la concentration. Cette valeur obtenue par calcul est égale à celle mesurée dans l'expérience en suivant le module de l'impédance dans le temps. On observe que la concentration surfacique  $\Gamma_{S,eq}$  augmente en fonction de la concentration jusqu'à ce qu'elle atteigne une concentration  $C_{BSA} = 10^{-8}$  M, une

valeur maximale  $\Gamma_{S,max} = 9.9 \times 10^{-11} \text{ mol.m}^{-2}$ . Cette valeur déduite du graphe est très proche de la valeur imposée dans l'équation du modèle.

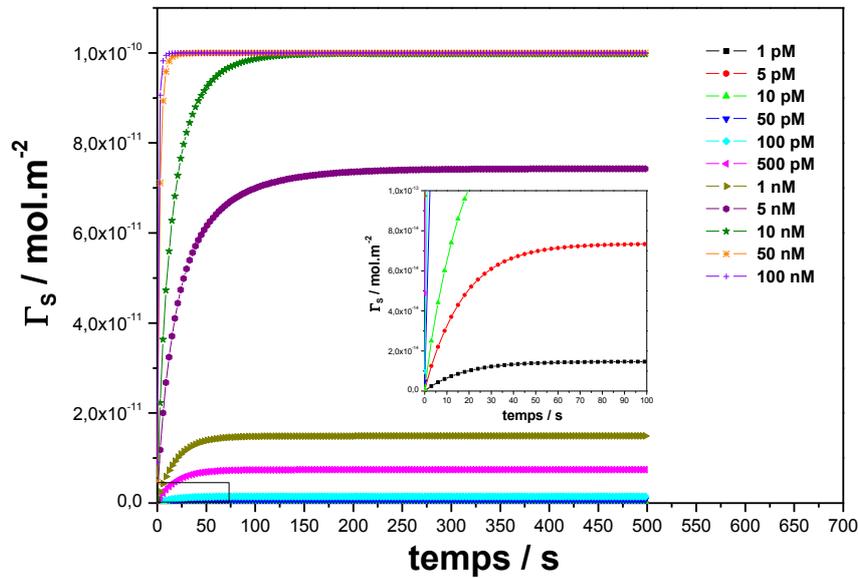


Figure 5. 11 : Variation de  $\Gamma_{S,eq}$  modélisée par les éléments finis à différentes concentrations de BSA, 1 pM à 100 nM. Calculs réalisés en considérant  $k_{ads} = 10^4 \text{ (M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$  et  $k_{des} = 10^{-4} \text{ (s}^{-1})$  et  $\Gamma_{S,max} = 10^{-10} \text{ (mol.m}^{-2})$ .

La normalisation de  $\Gamma_{S,eq}$  par rapport à  $\Gamma_{S,max}$  a permis de tracer l'isotherme d'adsorption présenté dans la Figure 5. 12. Dans ce cas on admet que :

$$\theta_{modélisation} = \frac{\Gamma_{S,eq}}{\Gamma_{S,max}} \quad \text{équation 5. 7}$$

Ce calcul numérique obtenu en considérant une isotherme d'adsorption de type Langmuir, montre une variation linéaire d'une pente de  $1,4 \times 10^8 \text{ (M}^{-1})$  entre le taux de recouvrement  $\theta_{modélisation}$  et la BSA adsorbée variant de 1 pM et 10 nM. Pour rappel, la pente trouvée par l'expérience était de  $2,7 \times 10^9 \text{ (M}^{-1})$  pour une surface photoablatée. De plus, on observe un écart pour les faibles concentrations de la BSA (inférieures à 10 nM) entre la modélisation réalisée dans le cas d'une isotherme du type Langmuir et l'expérience. Ceci confirme que le modèle de Langmuir n'est pas adéquat pour représenter les données de l'expérience, tandis que le modèle de Langmuir-Freundlich proposé dans le cas d'une adsorption hétérogène est plus approprié.

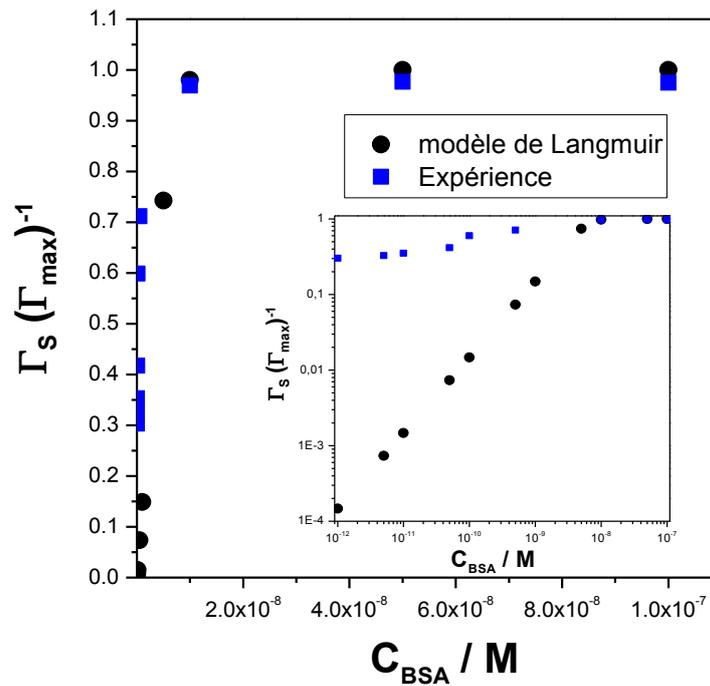


Figure 5. 12 : Isotherme d'adsorption de la BSA dans le microcanal modélisé par les éléments finis dans le cas du modèle Langmuir et l'isotherme expérimentale tracé dans la figure 5.8 (a).

### 5.3. Application à la reconnaissance par bioaffinité

Une des nombreuses applications possibles du système microfluidique en mode non contact est la possibilité du suivi de la reconnaissance moléculaire par bioaffinité à la surface du microcanal. En effet, dans la suite logique des expériences sur l'adsorption de la BSA, il s'agit maintenant de diriger un anticorps (anti-BSA) contre la BSA adsorbée et de prouver la faisabilité d'une telle détection.

Le principe est basé sur le suivi en temps réel de la variation de l'impédance à une fréquence fixe de 400 Hz et à une amplitude de 0,1 V, qui est due à la réaction d'association entre l'anti-BSA et la BSA. Ainsi, une solution d'Anti-Bovine Albumine (B1520, SIGMA-ALDRICH) d'origine animale (lapins) est utilisée.

L'expérience est réalisée en saturant dans une première étape la surface du microcanal par la BSA. Pour ce faire, une concentration de BSA à  $10^{-7}$  M est introduite dans le microcanal pendant une durée de 1200 s, même si le temps d'incubation normale est estimé dans des précédents travaux à 300 s <sup>[12]</sup>, on préfère augmenter le temps d'incubation de la protéine pour avoir une saturation maximale et efficace. Cette concentration correspond à la concentration de saturation obtenue au préalable par l'expérience et par la modélisation. Il

faut signaler que la surface du PET photoablaté présentait des zones non recouvertes (MEB) en raison de l'état de surface hétérogène dû le traitement au laser. De façon à suivre l'interaction BSA et anti-BSA et à éviter une adsorption non spécifique de l'anti-BSA sur PET, en particulier des zones non recouvertes, une solution de tween 20 (Polysorbate 20, surfactant polysorbate dont la stabilité et la non-toxicité relative lui permet d'être utilisé comme détergent et émulsifiant dans un certain nombre d'applications domestiques, scientifique et pharmacologique <sup>[13]</sup>) dans un rapport tween 20/tampon = 0,2 ml/L <sup>[12]</sup> est adsorbée pendant 1200 s. On aura alors une surface du PET photoablaté totalement recouverte. L'utilisation du tween 20 permettra d'éviter l'adsorption des anticorps sur le PET. La solution de *Ab-BSA* à  $1,2 \times 10^{-8}$  M est ensuite introduite dans le microcanal (voir Figure 5. 13) durant 1200 s. À la fin de cette étape, une procédure de régénération de la surface du microcanal est mise en œuvre en utilisant NaOH durant 10000 s afin de décrocher toutes les molécules adsorbées, à savoir la BSA associée à *Ab-BSA* et aussi le tween 20. Cette expérience est reproduite pour différentes concentrations de *Ab-BSA* de  $1,2 \times 10^{-8}$  M à  $1,2 \times 10^{-7}$  M.

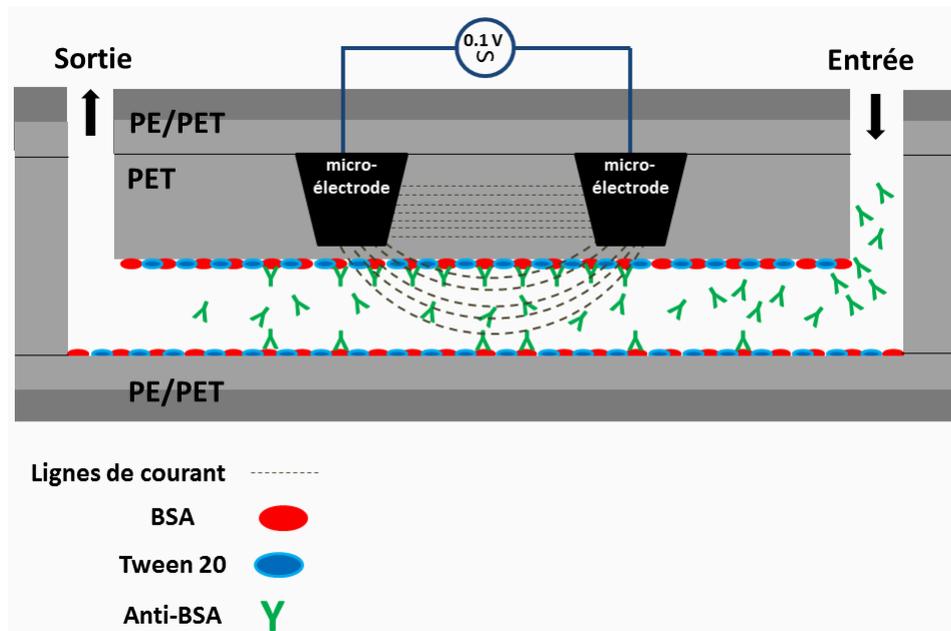


Figure 5. 13 : Représentation de l'étape d'adsorption de reconnaissance de *Ab-BSA* par la BSA en appliquant une perturbation de 0,1 V.

On obtient une variation du module d'impédance en présence de BSA et du tween 20 ( $Z_{BSA,tween20}$ ) et *Ab-BSA* ( $Z_{Ab-BSA}$ ), comme le montre la Figure 5. 14. Une augmentation brusque est observée au moment de l'arrivée de *Ab-BSA* dans la zone de détection du

microsystème, dont la différence par rapport à la référence (BSA et tween 20) nous donne  $\Delta Z_{Ab-BSA,eq} = Z_{Ab-BSA} - Z_{BSA,tween20}$ .

Le tracé de  $\Delta Z_{Ab-BSA,eq}$  à différentes concentrations est présenté dans la Figure 5. 15(a). On voit bien qu'on obtient une valeur maximale de  $\Delta Z_{Ab-BSA,eq}$  (notée  $\Delta Z_{Ab-BSA,max}$ ) à partir d'une concentration de Ab-BSA égale à  $5 \times 10^{-8}$  M. Cela veut dire que tous les sites actifs des molécules de BSA adsorbées au préalable sont occupés par des molécules de Ab-BSA. Cette saturation est explicitée dans le tracé de  $\Delta Z_{Ab-BSA,eq}$  normalisé  $\Delta Z_{Ab-BSA,max}$  permettant de remonter au taux de recouvrement représenté dans la Figure 5. 15(a).

Afin de retrouver les paramètres du modèle de l'association de Ab-BSA avec la BSA, on propose d'abord de simuler les données expérimentales avec le modèle de Langmuir. Les résultats de la simulation avec le modèle de Langmuir n'ont pas permis d'aboutir à une bonne représentation des données expérimentales. De même, la linéarisation avec l'équation 5.3 dans le cas d'un exposant  $m=1$  montre une dispersion des points expérimentaux (voir Figure 5. 15(b)). On se propose alors de simuler les données expérimentales par le modèle de Langmuir-Freundlich associé, donc  $m \neq 1$ . Cependant, de manière à pouvoir comparer nos valeurs avec les données dans la littérature, on propose de réécrire l'équation 5.2 de façon à avoir un modèle de Langmuir adapté comme dans le cas de ce qui fut fait pour le suivi de l'adsorption sur PET, on aura alors :

$$\theta_{exp} = \frac{\Delta Z_{Ab-BSA,eq}}{\Delta Z_{Ab-BSA,max}} = \frac{\left( K_{BSA/Ab-BSA}^{app} C_{Ab-BSA}^{m-1} \right) C_{Ab-BSA}}{1 + \left( K_{BSA/Ab-BSA}^{app} C_{Ab-BSA}^{m-1} \right) C_{Ab-BSA}} \quad \text{équation 5. 8}$$

$$\frac{\Delta Z_{Ab-BSA,eq}}{\Delta Z_{Ab-BSA,max}} = \frac{K_{BSA/Ab-BSA} C_{Ab-BSA}}{1 + K_{BSA/Ab-BSA} C_{Ab-BSA}} \quad \text{équation 5. 9}$$

Avec :

- $K_{BSA/Ab-BSA}^{app} = \frac{K_{BSA/Ab-BSA}}{C_{Ab-BSA}^{m-1}}$  en ( $M^m$ ) : est la constante d'équilibre apparente d'association entre Ab-BSA et BSA,
- $K_{BSA/Ab-BSA}$  en ( $M^{-1}$ ) : est la constante d'équilibre d'association entre Ab-BSA et BSA.

Une bonne représentation est obtenue avec le modèle de Langmuir adapté avec lequel on obtient des paramètres égales à  $K_{BSA/Ab-BSA}^{app} = 5 \times 10^{15} M^{-1}$  et  $m=2,1$  comme exposant. De plus la linéarisation des données expérimentales par l'équation 5.3 (Figure 5. 15(b)) en admettant que  $m=2$  donne une ligne droite, caractérisée par une pente égale à  $1,65 \times 10^{-6} (\Omega^{-1})$  et une

ordonnée à l'origine de  $1,51 \times 10^{-21} \text{ (M}^2 \cdot \Omega^{-1}\text{)}$ . À partir de ces deux valeurs nous avons obtenus  $\Delta Z_{Ab-BSA,max} = 0,606 \text{ M}\Omega$  et  $K^{app}_{BSA/Ab-BSA} = 1,1 \times 10^{15} \text{ M}^{-2}$ .

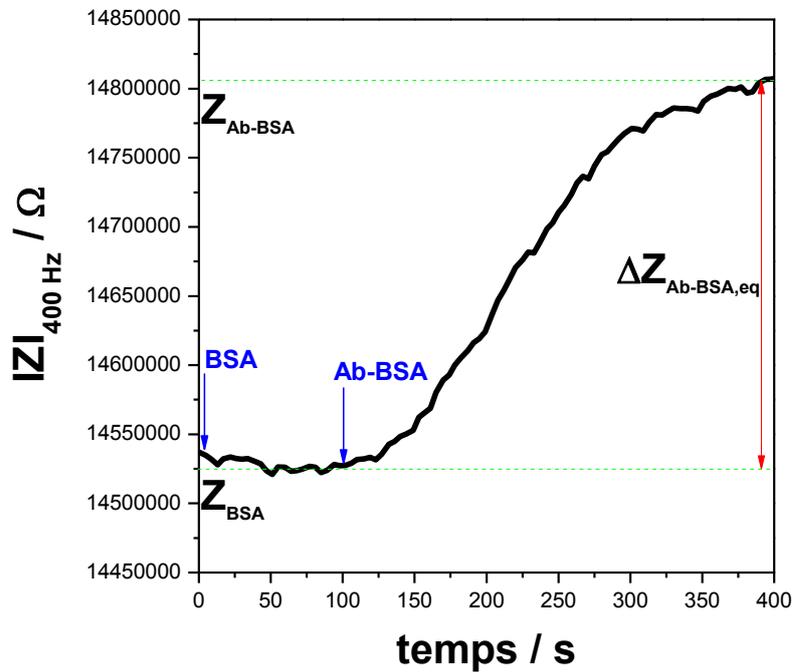
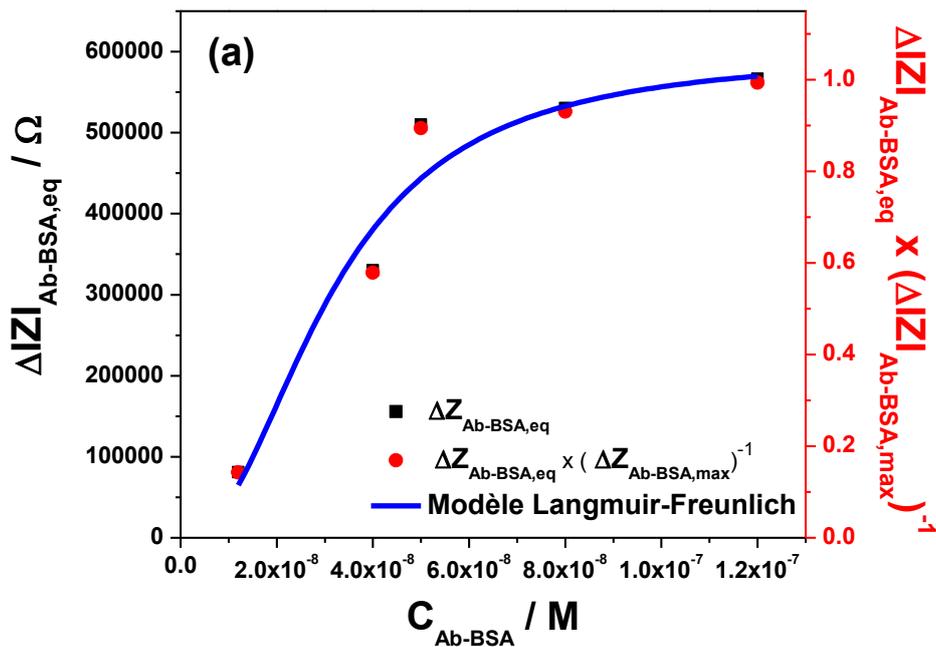


Figure 5. 14 : Sensorgrammes montrant le module de l'impédance en fonction du temps indiquant les étapes association de *Ab-BSA* avec la *BSA* à une fréquence de 400 Hz et un débit  $7,2 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Étape 1 : *BSA* et le tampon Tween 20. Étape 2 : une solution de *Ab-BSA* à  $4 \times 10^{-8} \text{ M}$ .



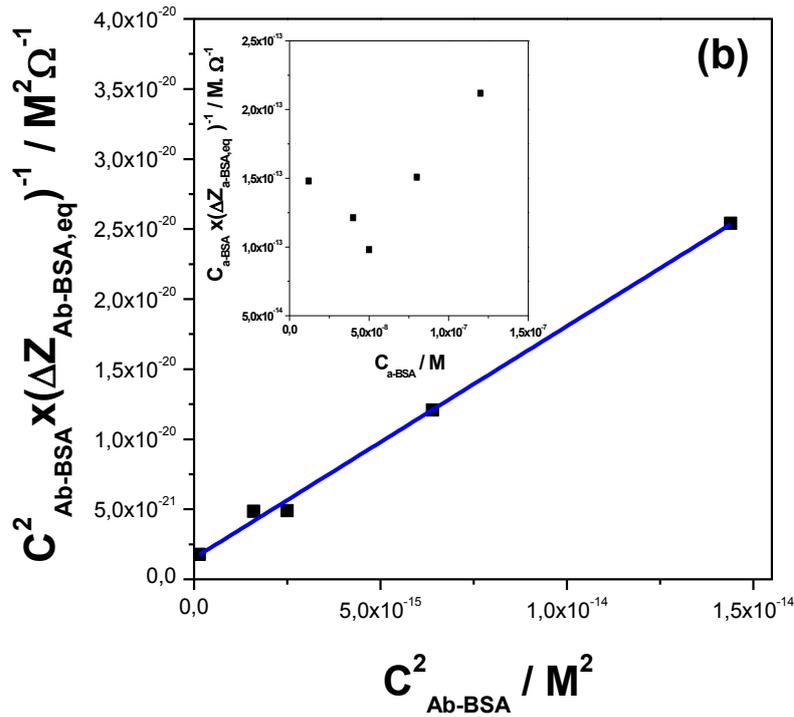
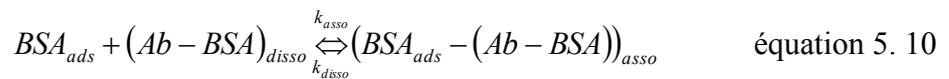


Figure 5. 15 : Courbe de calibration pour la réaction bioaffine de l'association de *Ab-BSA* avec la BSA dans le microcanal. (a) Isotherme d'adsorption du *Ab-BSA* obtenue à partir des sensorgrammes expérimentaux à différentes concentrations de  $1,2 \times 10^{-8}$  M à  $1,2 \times 10^{-7}$  M. L'ajustement est réalisé par la normalisation par des données expérimentales, en prenant la valeur de  $\Delta Z_{Ab-BSA,max} = 0,6$  M $\Omega$ , les valeurs obtenues après ajustement avec l'équation 5.2 sont :  $K^{app}_{BSA/Ab-BSA} = 5 \times 10^{15}$  M $^{-2}$  et  $m = 2$ . (b). La linéarisation de l'isotherme d'adsorption, définie par l'équation 5. 3 :  $R^2 = 0,996$ , la pente =  $1,65 \times 10^{-6}$   $\Omega^{-1}$ , l'origine =  $1,51 \times 10^{-21}$  (M $^2 \cdot \Omega^{-1}$ ), à partir de laquelle on trouve  $\Delta Z_{BSA,max} = 0,606$  M $\Omega$  et  $K^{app}_{BSA/Ab-BSA} = 1,1 \times 10^{15}$  M $^{-2}$ .

Ces résultats montrent que la réaction d'association de l'*Ab-BSA* et la BSA (ci-dessous) est caractérisée par une cinétique d'ordre 2, dont la vitesse de réaction est donnée par :



$$v_{asso} = k_{asso}^{app} [Ab - BSA]^2 \quad \text{équation 5. 11}$$

avec :

- $v_{asso}$  en M.s $^{-1}$  : est la vitesse de la réaction d'association de *Ab-BSA* avec la BSA,
- $k_{asso}^{app}$  en M $^{-1}$ .s $^{-1}$  : est la constante de la vitesse apparente d'association de *Ab-BSA* avec la BSA.

On pourra écrire que :

$$k_{asso} = k_{asso}^{app} [Ab - BSA] \quad \text{équation 5. 12}$$

Où :  $k_{asso}$  en  $s^{-1}$  : est la constante de la vitesse d'association entre  $Ab-BSA$  et la BSA.

Dans le but de confirmer ce résultat et d'avoir la valeur des constantes d'association et de dissociations, une simulation des tracés de l'impédance  $Z(t)$  en fonction du temps normalisées par rapport au module de  $Z_{BSA,tween20}$  en utilisant l'isotherme de Langmuir-Freundlich, comme l'indique l'équation 5.8 :

$$Z(t) - Z_{BSA} = \Delta Z_{Ab-BSA, \max} \left( \frac{k_{asso} C_{Ab-BSA}}{k_{asso} C_{Ab-BSA}^m + k_{disso}} \right) [1 - \exp(- (k_{asso} C_{Ab-BSA} + k_{disso}) t)] \quad \text{équation 5. 13}$$

avec :

- $Z(t)$  en  $\Omega$  est le module de l'impédance mesurée à 400 Hz,
- $k_{disso}$  en  $M.s^{-1}$  : est la constante des dissociation du composé  $(BSA_{ads}-(Ab-BSA))_{asso}$ .

La simulation de la mesure d'impédance expérimentale dans le cas de  $Ab-BSA$  à  $4 \times 10^{-8}$  M par l'équation de  $Z(t)$  est montrée dans la Figure 5. 16 Les valeurs de  $k_{asso}$  et  $k_{disso}$  sont obtenues respectivement égales à :  $8,56 \times 10^4 s^{-1}$  et  $3 \times 10^{-3} M^{-1}.s^{-1}$ . À partir de ces deux constantes cinétiques on déduit que la constante d'équilibre  $K_{BSA/Ab-BSA} = 2,85 \times 10^7 M^{-1}$ . Cette valeur est très proche de la valeur donnée dans la littérature qui est de  $1,19 \times 10^6 M^{-1}$  [14]. À noter qu'on obtient un bon ajustement des tracés de  $Z(t)$  en fonction du temps sur toutes les concentrations étudiées en utilisant l'équation 5.12 en considérant l'exposant  $m=2$ . À partir cette simulation, on déduit les valeurs de  $k_{asso}$  et  $k_{disso}$  qui sont présentées dans le Tableau.5 3. Comme excompté, on observe que les valeurs de  $k_{asso}$  et  $k_{disso}$  sont dépendantes de la concentration de l'anticorps tandis que la valeur de  $K_{BSA/Ab-BSA}$  (ratio  $k_{asso}/k_{disso}$ ) est indépendante de la concentration. On estime alors une valeur moyenne de  $K_{BSA/Ab-BSA, moyenne} = 5,05 \times 10^7 M^{-1}$ .

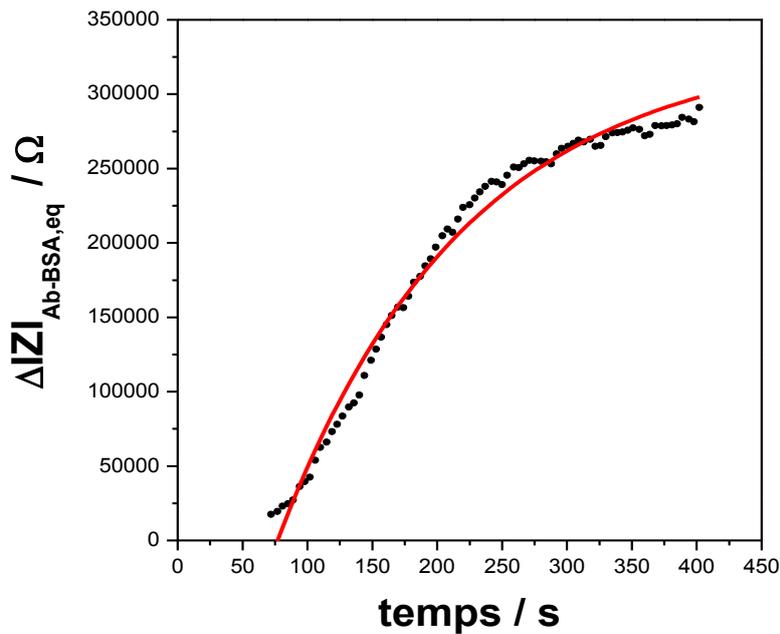


Figure 5. 16 : Variation expérimentale du module de l'impédance expérimentale en présence de *Ab-BSA* à  $4 \times 10^{-8}$  M et simulée par l'équation 5.13.

Tableau.5 3 : Variation des constantes des vitesses des réactions d'association et de dissociation de la BSA avec l'*Ab-BSA*.

$C_{Ab-BSA}$ (M)	$k_{asso}^{app} \times 10^{12}$ ( $M^{-1} \cdot s^{-1}$ )	$k_{asso} \times 10^4$ ( $s^{-1}$ )	$k_{disso} \times 10^{-4}$ ( $M \cdot s^{-1}$ )	$K_{BSA/Ab-BSA} \times 10^7$ ( $M^{-1}$ )
$1,2 \cdot 10^{-8}$	15,5	18,6	110	1,69
$4 \cdot 10^{-8}$	2,14	8,56	30	2,85
$5 \cdot 10^{-8}$	1,61	8,05	20	4,02
$8 \cdot 10^{-8}$	0,73	5,83	6,03	9,67
$1,2 \cdot 10^{-7}$	0,47	5,59	7,97	7,01

Sachant que quelle que soit l'unité des constantes  $k_{asso}$  et  $k_{disso}$  la vitesse de la réaction s'exprime toujours en  $M \cdot s^{-1}$ . À partir de l'unité de  $K_{BSA/Ab-BSA}$  ( $M^{-1}$ ) et  $k_{asso}$  ( $s^{-1}$ ) on déduit que  $k_{disso}$  a pour unité  $M \cdot s^{-1}$ . Ce qui veut dire que la réaction de dissociation de  $(BSA_{ads}-(Ab-BSA))_{asso}$  est de l'ordre zéro, et que, par conséquent la réaction dépend uniquement de  $k_{disso}$ . Cela est cohérent puisque le complexe  $(BSA_{ads}-(Ab-BSA))_{asso}$  en surface peut être considérée comme une constante, on aura alors :

$$v_{disso} = k_{disso} \quad \text{équation 5. 14}$$

avec :  $v_{diss}$  en  $M.s^{-1}$  : est la vitesse de la réaction de dissociation de  $(BSA_{ads}-(Ab-BSA))_{asso}$ .

On comparant les valeurs des constantes cinétiques obtenues dans cette étude, on observe un écart entre la valeur de  $k_{asso}$  obtenue par impédance et celle donnée dans la littérature.

D'une manière générale, la constante de réaction  $k_{asso}$  est indépendante de la concentration. Cependant, il y a des cas particuliers où ce paramètre varie en fonction de la concentration. La variation de la constante  $k_{asso}$  est observée dans plusieurs travaux <sup>[15], [16], [17]</sup>. Bonfillon et *coll.* ont montré qu'au cours de l'adsorption des tensio-actifs chargés sans ajout de sel, une augmentation de la charge de surface est observée, ce qui rend plus difficile l'adsorption de tensio-actifs supplémentaires. Ce qui indique qu'un ralentissement de l'adsorption apparaît avec l'augmentation de la concentration surfacique (adsorbée) <sup>[18]</sup>.

Les réactions chimiques sont presque toujours analysées à l'aide des constantes de vitesse supposées « constantes ». Les constantes de vitesse sont telles si les réactifs interagissent sans excès d'énergie libre d'interaction et aussi si les gradients spatiaux sont insignifiants. Généralement les réactifs en biologie interagissent fortement parce que les charges s'attirent ou se repoussent. Les produits biologiques dissous dans les mélanges d'ions, d'acides organiques et de bases ont une grande charge permanente. Ces grandes charges partielles se trouvent dans carbonyle, amine, et des liaisons peptidiques des biomolécules et dans le solvant lui-même qui est l'eau <sup>[19]</sup>.

En effet, l'énergie d'un réactif chargée dépend de toute la charge ionique dans l'atmosphère autour de ce réactif. L'atmosphère contient toutes les espèces et donc l'énergie des réactifs dépend fortement des concentrations de toutes les espèces. Les constantes de vitesse dans les solutions ne doivent pas être supposées « constantes » lorsque les mesures physiques montrent une énergie d'interaction d'excès importante. Ce qui signifie que tout interagit avec tout et donc que les supposés constantes de vitesse ne le sont pas réellement.

De plus, lorsque des constantes de vitesse sont supposées être constantes, les interactions de réactifs peuvent être confondues avec des changements de conformation ou dans les schémas réactionnels complexes tels ceux d'une enzyme.

En faisant une analogie à nos travaux, on suppose que l'occupation des sites actifs sur la BSA par les anticorps est régit par une cinétique dans laquelle l'excès de la concentration influe sur la constante de vitesse. Le fait de trouver un exposant différent de un sur le modèle de Langmuir-Freundlich montre que la cinétique est hétérogène. Des études ont déjà montré que l'adsorption spécifique d'un antigène sur un anticorps lié à un polymère ou à un substrat en verre est une analyse immunologique de type hétérogène <sup>[20],[12]</sup>.

Au final, le travail réalisé dans ce chapitre est un atout supplémentaire aux premiers travaux entamés dans les puces microfluidiques réalisées par photoablation au laser du PET. Un avantage non négligeable de détecteurs micrométriques sans contact est donc plus avantageux pour des questions de vieillissement ou autres inconvénients comme cela pourrait être le cas avec des détecteurs avec la solution électrolytique <sup>[12]</sup>.

### 5.4. Conclusion

Ces résultats mettent en évidence la possibilité de détecter à l'état de traces des protéines par adsorption telles que la BSA à des concentrations de l'ordre du pico-molaire dans le microsystème en mode non contact. Ainsi, des variations du module de l'impédance à 200 Hz ont été enregistrées pour l'adsorption de BSA dans la zone de détection de la puce microfluidique. Cette variation du module de l'impédance s'avère être proportionnelle à la concentration de la protéine dans le microcanal et donc de la protéine adsorbée. Une pente de  $2,7 \times 10^9$  ( $M^{-1}$ ) est obtenue sur le tracé expérimental du taux de recouvrement en fonction de la concentration de BSA entre 1 pM et 100 pM.

Les mesures d'impédance entre 1 MHz à 100 Hz ont montré qu'aux faibles concentrations de BSA la résistance de la solution reste pratiquement constante. Ceci nous a permis de faire l'hypothèse que les variations de l'impédance globale à 200 Hz sont dues principalement aux variations de l'impédance de l'interface PET/microcanal, à savoir  $Q_{int}$ . Cette hypothèse s'est révélée juste pour une gamme de concentration de BSA comprise entre 1 pM à 100 pM, où une dépendance linéaire de pente de 1,94 ( $\Omega^{-1} \cdot s^{\alpha} \cdot M^{-1}$ ) entre  $Q_{int}$  et  $C_{BSA}$  a été mesurée.

Le tracé de l'isotherme d'adsorption de la BSA sur le PET a été obtenu. Il correspond au modèle de Langmuir-Freundlich utilisé dans l'adsorption sur un support hétérogène. Dans notre cas d'étude, l'hétérogénéité de l'adsorption est due à la nature de la surface du PET photoablaté. Les résultats du chapitre 4 ont montré que le PET semi-cristallin et photoablaté a une grande rugosité de surface. Cette photoablation a forcément induit des différents voire nouveaux groupements fonctionnels sur le PET sur les phases cristallines et ou amorphes. De plus, la BSA contient plusieurs groupes d'acides aminés fonctionnels chaîne latérale, qui sont chargés soit positivement comme Arg, His, Lys, soit négativement comme Asp, Glu, Tyr, Cys. Ces groupes sont dans des proportions différentes sur la BSA. Au pH 9, on suppose que

la BSA est chargée négativement <sup>[21]</sup> et son adsorption sur la surface PET entraîne une modification de la région chargée dans la couche de Gouy-Chapman.

L'exploitation du modèle de  $Z_1(\omega)$  nous permet de remonter à une relation linéaire entre les variations de  $\Delta Q_{int}$  et  $C_{BSA}$  dans les faibles valeurs, qui peut être utilisée comme une courbe d'étalonnage aux faibles concentrations de la BSA.

Une autre application de la sensibilité du microsystème est consacrée au suivi d'une réaction de reconnaissance moléculaire par bioaffinité entre la BSA et son anticorps. Les mesures d'impédance à 400 Hz nous ont permis de caractériser cette réaction biofine à la surface d'un polymère diélectrique. Ainsi, il s'avère que les vitesses des cinétiques d'association et de dissociation dépendent respectivement d'un ordre de deux et zéro par rapport à la concentration de Ab-BSA en solution.

Dans ce travail, nous avons proposé un modèle qui permet une exploitation directe des mesures d'impédance pour détecter de très faibles concentrations d'une protéine adsorbée sur le PET sans modification de la surface du PET. Ainsi, le microsystème n'est pas exclusivement dédié à une classe de molécules ou de biomolécules et il peut être utilisé pour une détection en temps réel.

Afin de suivre l'adsorption des biomolécules dans un canal microfluidique en PET des stratégies de fonctionnalisation étaient utilisées, telles que l'étude de l'adsorption et la désorption de la lactoglobuline dans un polymère hybride PET/ Nanofils d'or en mode non contact <sup>[22]</sup> et ou par des nanoparticules d'or adsorbées sur le PET <sup>[23]</sup>. Cependant, la prise en compte du rôle du substrat diélectrique constituant le matériau de la puce microfluidique que ce soient par les expériences ou modèles utilisés dans cette thèse ouvre la perspective du suivi direct sans fonctionnalisation de l'adsorption à des faibles concentrations des biomolécules sur matériau isolant tel que le PET.

## 5.5. Références bibliographiques

- [1] E.G. G. Spada, P. Giunchedi, Protein Delivery from Polymeric Nanoparticles World Academy of Science, Engineering and Technology, 52 (2011) 245-249.
- [2] H. Urano, S. Fukuzaki, Kinetic Study of Desorption of Two Species of Bovine Serum Albumin from Alumina during Alkali Elution Process, Journal of Colloid and Interface Science, 252 (2002) 284-289.
- [3] V. Ferraro, R.F. Jorge, I.B. Cruz, P.M.L. Castro, M.E. Pintado, Recovery of free amino acids and muscle proteins from codfish (*Gadus morhua* L.) salting wastewater by sorption on Amberlite XAD16, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, (2013) n/a-n/a.
- [4] I. Langmuir, the adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical Society, 40 (1918) 1361-1403.
- [5] E.A. James, D.D. Do, equilibria of biomolecules on ion-exchange adsorbents, Journal of Chromatography, 542 (1991) 19-28.
- [6] G.P. Jeppu, T.P. Clement, A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects, Journal of Contaminant Hydrology, 129-130 (2012) 46-53.
- [7] F. Bianchi, Y. Chevolot, H.J. Mathieu, H.H. Girault, Photomodification of Polymer Microchannels Induced by Static and Dynamic Excimer Ablation: Effect on the Electroosmotic Flow, Analytical chemistry, 73 (2001) 3845-3853.
- [8] A.-C. Louër, A. Plecis, A. Pallandre, J.-C. Galas, A. Estevez-Torres, A.-M. Haghiri-Gosnet, Pressure-Assisted Selective Preconcentration in a Straight Nanochannel, Analytical chemistry, 85 (2013) 7948-7956.
- [9] G.D.J. Phillies, Diffusion of bovine serum albumin in a neutral polymer solution, Biopolymers, 24 (1985) 379-386.

- [10] A. Lionello, J. Josserand, H. Jensen, H.H. Girault, Dynamic protein adsorption in microchannels by "stop-flow" and continuous flow, *Lab on a Chip*, 5 (2005) 1096-1103.
- [11] A. Lionello, J. Josserand, H. Jensen, H.H. Girault, Protein adsorption in static microsystems: effect of the surface to volume ratio, *Lab on a Chip*, 5 (2005) 254-260.
- [12] J.S. Rossier, H.H. Girault, Enzyme linked immunosorbent assay on a microchip with electrochemical detection, *Lab on a Chip*, 1 (2001) 153-157.
- [13] F.O. Ayorinde, S.V. Gelain, J.H. Johnson, L.W. Wan, Analysis of some commercial polysorbate formulations using matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 14 (2000) 2116-2124.
- [14] A. Kausaite, M. van Dijk, J. Castrop, A. Ramanaviciene, J.P. Baltrus, J. Acaite, A. Ramanavicius, Surface plasmon resonance label-free monitoring of antibody antigen interactions in real time, *Biochemistry and Molecular Biology Education*, 35 (2007) 57-63.
- [15] S.S. Datwani, K.J. Stebe, The Dynamic Adsorption of Charged Amphiphiles: The Evolution of the Surface Concentration, Surface Potential, and Surface Tension, *Journal of Colloid and Interface Science*, 219 (1999) 282-297.
- [16] C.A. MacLeod, C.J. Radke, Charge Effects in the Transient Adsorption of Ionic Surfactants at Fluid Interfaces, *Langmuir*, 10 (1994) 3555-3566.
- [17] P.M. Vlahovska, K.D. Danov, A. Mehreteab, G. Broze, Adsorption Kinetics of Ionic Surfactants with Detailed Account for the Electrostatic Interactions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 192 (1997) 194-206.
- [18] A. Bonfillon, F. Sicoli, D. Langevin, Dynamic Surface Tension of Ionic Surfactant Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 168 (1994) 497-504.
- [19] B. Eisenberg, Rate Constants are Variables in Almost all Chemical Reactions, *Biophysical Journal*, 102 (2012) 270a.

[20] U. Narang, P.R. Gauger, F.S. Ligler, Capillary-Based Displacement Flow Immunosensor, *Analytical chemistry*, 69 (1997) 1961-1964.

[21] K. Rezwan, L.P. Meier, L.J. Gauckler, A Prediction Method for the Isoelectric Point of Binary Protein Mixtures of Bovine Serum Albumin and Lysozyme Adsorbed on Colloidal Titania and Alumina Particles, *Langmuir*, 21 (2005) 3493-3497.

[22] J. Gamby, J.P. Abid, M. Abid, J.P. Ansermet, H.H. Girault, Nanowires Network for Biomolecular Detection Using Contactless Impedance Tomoscopy Technique, *Analytical chemistry*, 78 (2006) 5289-5295.

[23] J. Gamby, J.P. Abid, B. Tribollet, H.H. Girault, Nanomosaic network for the detection of proteins without direct electrical contact, *Small*, 4 (2008) 802-809.



## Conclusion générale

Ce travail rentre dans le cadre de la modélisation des systèmes complexes. Il nous a permis d'approfondir la compréhension de la transduction non contact de part : la géométrie asymétrique, les caractéristiques physiques de surface (rugosité), le processus de photoablation, le comportement électrique du polyéthylène téréphtalate, la cinétique de transfert de matière et d'adsorption de protéine dans le microcanal et la réaction de reconnaissance bioaffine.

L'étude du microsystème est effectuée en se basant sur un support important d'une analyse bibliographique, à partir de laquelle nous avons conclu que la réalisation en terme de coût, les types de transduction, le but de l'utilisation s'avèrent être des choix très importants pour la suite de l'étude.

D'une manière générale, les systèmes microfluidiques permettent d'étudier des échantillons biologiques avec des faibles volumes, ce qui est très important du point de vue économique, sachant que généralement ces produits coûtent très chers. Parmi les dizaines de types de microsystèmes existants, ceux en mode non contact ont un avantage non négligeable c'est-à-dire d'éviter le contact de la solution avec les microélectrodes de mesure limitant ainsi leurs dégradations.

Le travail réalisé dans cette thèse est renforcé d'une part par une étude en modélisation par circuits électriques équivalents, et d'autre part par une modélisation avec les éléments finis pour une meilleure compréhension des phénomènes qui se déroulent entre les différentes interfaces mises en présence dans un microsystème en mode non contact. Une étude bibliographique sur les étapes de la modélisation a été primordiale pour entamer cette étude. Il a été remarqué dans plusieurs travaux que la représentation des différentes phases du système étudié doit se faire uniquement par des circuits électriques équivalents ayant un sens physique et avec une erreur acceptable (moins de 10 %). Par contre, la modélisation par les éléments finis semble avoir des étapes et des conditions de la construction du modèle différentes. On peut citer par exemple, le choix de la physique, les dimensions de la géométrie, les conditions dans les domaines, aux limites et initiales, le maillage de la géométrie et surtout le type du solveur.

Cependant, pour une meilleure compréhension de la réponse du microsystème, nous avons étudié le comportement diélectrique des disques de polyéthylène téréphtalate à différentes épaisseurs et dans la gamme de fréquence allant de 1 MHz à 1 Hz en appliquant

## ***Conclusion générale***

---

une perturbation d'amplitude de 0.1 V ac. Les résultats nous ont permis de conclure que la réponse électrique du PET peut être considérée comme un comportement CPE, pour lequel l'effet de la résistance de surface est prédominant sur toute la gamme de fréquence étudiée. L'application du modèle de la distribution de résistivité nous a montré que la résistance du PET varie uniquement aux interfaces. La modélisation par circuits électriques équivalents a montré que cette résistance ne peut être représentée par un simple circuit  $R+(R//C)$ . La modélisation par les éléments finis de la réponse électrique du PET est effectuée en admettant une variation de sa résistance de surface en fonction de la fréquence sur quelques dizaines de nanomètre. Cette modélisation a été très importante pour la suite du travail, car on obtient la même réponse électrique dans le cas du microsysteme avec un microcanal vide que dans l'étude du matériau PET brut en forme de disque est en contact avec un matériau conducteur (or pour les disques de PET et carbone pour le microsysteme).

Après l'étude du comportement diélectrique du polymère constituant le microsysteme, une autre étude expérimentale et de modélisation destinée à la compréhension de la réponse globale du microsysteme a été réalisée en faisant des mesures d'impédance entre 1 MHz à 1 Hz. Les premiers résultats nous ont permis de fixer l'amplitude de travail à 0.1 V, ce qui correspond à une réponse stationnaire en impédance.

Les résultats des expériences et de la modélisation obtenus dans le cas d'un microcanal vide et ce pour différentes épaisseurs du PET séparant les microélectrodes ont été d'un grand intérêt. En effet, on a conclu que le PET constituant le microsysteme ne peut pas être représenté par des simples capacités géométriques et que le film de lamination en PE a une contribution dans la réponse globale du microsysteme. Cela a permis d'expliquer les résultats expérimentaux observés à différentes épaisseurs de PET entre les microélectrodes. D'une autre manière, le film en PE est considéré comme une capacité en parallèle au film de PET. Les résultats obtenus sur les disques de PET et la modélisation par les circuits électriques équivalents montrent que la réponse globale du microsysteme peut être prise comme un CPE d'exposant égale à 0,99. De plus, la modélisation par les éléments finis a donné une valeur de la capacité globale supérieure à la capacité géométrique estimée dans l'épaisseur du PET modélisée par une simple capacité.

En deuxième lieu, les résultats obtenus dans le cas d'un microcanal rempli d'eau distillée et d'une solution de NaCl à différentes concentrations indiquent l'apparition sur les diagrammes de Nyquist d'une boucle aux hautes fréquences suivie d'une branche capacitive légèrement inclinée. Nous avons conclu que la conductivité électrique dans le microcanal a un

effet simultané sur le diamètre de la boucle et sur la branche capacitive. On montre que le diamètre de la boucle est proportionnel à la conductivité électrique des solutions électrolytiques utilisées. L'observation des tracés de la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence nous a permis de déduire qu'aux très hautes fréquences (à partir 1 kHz) la réponse du microsysteme à microcanal rempli est identique au cas du microcanal vide. Cela indique que la contribution de l'impédance du film de PET de 120  $\mu\text{m}$  est très importante dans cette gamme de fréquence. Nous avons alors proposé une représentation de l'impédance globale du microsysteme (notée  $Z_G(\omega)$ ) en le considérant comme étant une association en parallèle de l'impédance dans le film de PET de 120  $\mu\text{m}$  (notée  $Z_2(\omega)$ ) et de l'impédance à travers le microcanal (notée  $Z_1(\omega)$ ).

Une étape de déconvolution des impédances a permis de remonter à l'impédance  $Z_1(\omega)$  pour laquelle la pente de la partie imaginaire en fonction de la fréquence (fréquences élevées) est égale à 0,5. Cependant aux basses fréquences les deux impédances  $Z_G(\omega)$  et  $Z_1(\omega)$  ont les mêmes valeurs. À partir de ce résultat nous avons conclu que la correction de l'impédance dans les hautes fréquences est importante pour avoir avec une meilleure précision l'impédance propre au microcanal.

Nous avons modélisé l'impédance  $Z_1(\omega)$  par les circuits électriques équivalents qui est représentée par une association en série de l'impédance dans le film de PET de 5  $\mu\text{m}$  (donnée par un CPE), l'impédance à l'interface PET/microcanal (CPE de l'interface) et de l'impédance du microcanal qui elle-même considérée comme une association en parallèle de la résistance et de la capacité géométrique du microcanal ( $R_S//C_S$ ). La simulation des données expérimentales par le modèle proposé permet de remonter aux valeurs des paramètres du modèle qui ont un sens physique dans le microsysteme étudié. Une capacité géométrique du microcanal est trouvée proche de la capacité géométrique estimée si on considère la distance entre les microélectrodes et de la surface du microcanal. On obtient un élément CPE dans le PET de 5  $\mu\text{m}$  légèrement supérieure à la capacité estimée par un simple calcul. L'élément CPE à l'interface est trouvé proportionnel à la conductivité électrique du microcanal. Ce qui indique que l'apport des ions chargés en solution à l'interface entraîne la diminution de l'épaisseur de la double couche à l'interface et donc une augmentation de l'effet capacitif. Une proportionnalité entre  $R_S$  et la conductivité électrique de solution dans le microcanal nous a permis de déduire la constante de cellule du microcanal qui est de  $K = 5 \times 10^5 \text{ (m}^{-1}\text{)}$ . Cette valeur trouvée est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans des travaux antérieurs

## Conclusion générale

---

dans le cas d'un microsystème en contact. Cela qui indique que la constante de cellule  $K$  est indépendante du PET de  $5 \mu\text{m}$  et de l'interface après élimination de  $Z_2$ .

Il est important de signaler que l'exposant du CPE ( $\alpha_{int}$ ) à l'interface a été trouvé égal à 0,5. Nous avons trouvé une explication à cette valeur à l'aide de l'observation MEB et d'une recherche bibliographique approfondie. Cette valeur de 0,5 a été attribuée à l'effet de la surface photoablatée du PET sur les mesures d'impédances. En effet, une grande rugosité de surface est observée à l'interface PET/microcanal pour laquelle les cavités ont des formes régulières générées par la photoablation laser. Il est à noter qu'on pourrait s'attendre à un comportement purement capacitif à l'interface si la surface du PET est sans rugosité. Cela est confirmé par la modélisation de l'impédance  $Z_1(\omega)$  à différentes valeurs de  $\alpha_{int}$ . On obtient une branche capacitive sur la représentation de Nyquist quand  $\alpha_{int}=1$ . Tous ces résultats observés sont confortés par la modélisation en utilisant les éléments finis dans le cas d'une interface PET/microcanal plane.

La réponse du microsystème à une perturbation en potentiel de 0,1 V et dans la gamme de fréquence entre 1 MHz et 1 Hz a été bénéfique pour la suite du travail. Le tracé de la variation des paramètres du modèle en fonction de la fréquence montre que  $R_s$  peut être déduite qu'aux hautes fréquences, alors que  $Q_{int}$  est estimable sur toute la gamme de fréquence étudiée. En d'autres termes, le suivi en temps réel d'une réaction chimique dans le microcanal conduira à la variation de  $R_s$  ne pouvant être suivie qu'aux fréquences élevées, alors que le suivi d'une réaction par adsorption à la surface du canal entraînera lui une variation de  $Q_{int}$  observable sur toute la gamme de fréquence.

L'application du microsystème pour le suivi en temps réel de l'adsorption d'une protéine modèle (BSA) sur la surface du PET photoablaté est réalisée avec succès. En premier lieu, l'exploitation des données d'impédance entre 1 MHz et à 100 Hz par le modèle de  $Z_1(\omega)$  proposé ont permis de vérifier que la procédure de nettoyage du microcanal par NaOH à  $10^{-3}$  M est efficace. De plus, on a remarqué que le modèle de  $Z_1(\omega)$  s'avère être valable pour des concentrations de BSA ( $C_{BSA}$ ) comprises entre 1 pM et 10 pM. Les paramètres du modèle montrent que  $Q_{int}$  augmente en fonction de  $C_{BSA}$  en solution elle-même liée la concentration de BSA adsorbée ( $\Gamma_s$ ). La mesure d'impédance à une fréquence fixe de 200 Hz et à une amplitude de 0,1 V montre une augmentation du module de l'impédance dès l'arrivée de la protéine dans la zone de détection du microsystème. Une stabilisation du signal enregistré est atteinte au bout de 100 s, dont l'écart par rapport à l'impédance du NaCl est défini par un état d'équilibre stationnaire,  $\Delta Z_{eq}$ . Une valeur de  $\Delta Z_{eq}$  maximale ( $\Delta Z_{eq,max}$ ) est atteinte à une

## Conclusion générale

---

concentration de 10 nM. Ainsi le tracé de  $\Delta Z_{eq}$  rapporté sur  $\Delta Z_{max}$  à différentes concentrations  $C_{BSA}$  nous a permis de tracer l'isotherme d'adsorption de la BSA sur le PET photoablaté. Nous avons observé la simulation de cet isotherme par le modèle de Langmuir n'est pas adéquate pour une surface photoablatée, ce qui a été confirmé par la modélisation par les éléments finis. Nous avons trouvé que cette d'adsorption suit le modèle de Langmuir-Freundlich caractérisé par une constante  $K_{BSA/PET} = 5 \cdot 10^4$  ( $m^{-0,43}$ ) et l'exposant  $m=0,43$ . En effet, les images MEB réalisées sur la surface du PET en présence de BSA montrent que l'adsorption ne s'effectue pas sur une surface homogène.

D'autre part la validité du modèle de  $Z_I(\omega)$  pour les faibles concentrations en BSA à permis de d'extraire le terme  $Q_{int}$  à partir du module  $|Z|$  mesuré à 200 Hz. Cela a été rendu possible car les autres paramètres du modèle, tels que le CPE dans les 5  $\mu m$  du PET, la capacité géométrique,  $C_S$ , et la résistance,  $R_S$ , du microcanal, sont indépendants de la concentration de protéine adsorbée. On obtient une relation linéaire entre la concentration de BSA en solution et l'élément du CPE à l'interface, laquelle qui peut être exploitée comme une courbe d'étalonnage dans cette gamme de concentration. Ainsi cette étude nous permet de suivre l'adsorption de BSA sur le PET sans aucune modification par fonctionnalisation de la surface du PET.

En dernier lieu, la sensibilité du microsystème aux faibles variations dans le microcanal est exploitée pour une étude de reconnaissance bioaffine. Les résultats ont été illustrés avec un système modèle de l'association anti-BSA et BSA suivie en temps réel à une fréquence fixée à 400 Hz. Ainsi, l'exploitation des données expérimentales en utilisant le modèle de Langmuir-Freundlich montre que la réaction d'association est d'ordre deux par rapport à la concentration d'anti-BSA et que la réaction de dissociation est d'ordre zéro par rapport au composé  $(BSA_{ad}-(anti-BSA))_{asso}$ . Les résultats montrent que le rapport des constantes d'association / dissociation est constant et est égale à  $K_{BSA/anti-BSA} = 5 \times 10^7 M^{-1}$ , et ce quelle que soit la concentration en anti-BSA. Cette étude est la première démonstration pour l'application d'un biocapteur avec une grande sensibilité dans une puce en mode non contact. Ceci a été rendu possible grâce à l'interprétation des paramètres physiques dus aux divers phénomènes qui se déroulent aux interfaces, telles l'adsorption sur un support ou une réaction chimique.

Comme perspectives à ce travail, il serait intéressant de réaliser des microsystèmes en non contact avec d'autres polymères, tels que le polycarbonate (PC), le polystyrène (PY), l'acétate de cellulose (AC). Afin d'étudier la contribution de leurs réponses diélectriques. De

## ***Conclusion générale***

---

plus, faisant suite au modèle proposé et qui relie  $Q_{int}$  à  $C_{BSA}$ , il est important d'essayer de modéliser les diagrammes de Nyquist qui correspondent aux concentrations de saturation de l'adsorption de BSA sur le PET photoablaté. Ce qui peut aider à obtenir une relation entre les paramètres de l'interface PET/microcanal à la concentration de BSA adsorbée. Une autre perspective de ce travail est d'appliquer le microsysteme à l'étude des réactions immunochimiques et enzymatiques pour différents anticorps et antigènes à la surface du PET afin de vérifier sa sélectivité pour un échantillon complexe.

## Annexe

L'impédance  $Z_1(\omega)$  théorique entre les deux microélectrodes qui passe à travers le microcanal est donnée par :

$$Z_1(\omega) = \frac{1}{(j\omega)^{\alpha_{PET}} Q_{PET}} + \frac{1}{(j\omega)^{\alpha_{int}} Q_{int}} + \frac{R_S}{1 + j\omega C_S R_S} \quad \text{Équation 1}$$

On sait que :

$$\frac{1}{(j\omega)^{\alpha_{int}} Q_{int}} = \frac{(j)^{-\alpha_{int}}}{(\omega)^{\alpha_{int}} Q_{int}} \quad \text{Équation 2}$$

et que :

$$j = e^{j\frac{\pi}{2}} = \cos\frac{\pi}{2} + j\sin\frac{\pi}{2} \quad \text{Équation 3}$$

$$(j)^{-\alpha_{int}} = \left( e^{j\frac{\pi}{2}} \right)^{-\alpha_{int}} = \left( e^{-j\frac{\pi\alpha_{int}}{2}} \right) = \cos\left( -\frac{\pi\alpha_{int}}{2} \right) + j\sin\left( -\frac{\pi\alpha_{int}}{2} \right) \quad \text{Équation 4}$$

Donc on aura :

$$\frac{1}{(j\omega)^{\alpha_{int}} Q_{int}} = \frac{\cos\left( -\frac{\pi\alpha_{int}}{2} \right) + j\sin\left( -\frac{\pi\alpha_{int}}{2} \right)}{(\omega)^{\alpha_{int}} Q_{int}} \quad \text{Équation 5}$$

## 1. Détermination de l'équation de $R_S$

Le PET à un comportement capacitif aux fréquences élevées, cela permet de simplifier le calcul en fixant  $\alpha_{PET}=1$ . On aura alors :

$$Z_1(\omega) = \frac{1}{j\omega Q_{PET}} + \frac{R_S}{1 + j\omega C_S R_S} + \frac{\cos\left( -\frac{\pi\alpha_{int}}{2} \right) + j\sin\left( -\frac{\pi\alpha_{int}}{2} \right)}{(\omega)^{\alpha_{int}} Q_{int}} \quad \text{Équation 6}$$

donc :

$$Z_1(\omega) = \frac{(1 + j\omega C_S R_S) + j\omega Q_{PET} R_S}{j\omega Q_{PET} (1 + j\omega C_S R_S)} + \frac{\cos\left( -\frac{\pi\alpha_{int}}{2} \right) + j\sin\left( -\frac{\pi\alpha_{int}}{2} \right)}{(\omega)^{\alpha_{int}} Q_{int}} \quad \text{Équation 7}$$

où :

$$Z_1(\omega) = \frac{\left( (-\omega^2 Q_{PET} C_S R_S) + j\omega R_S (C_S + Q_{PET}) \right) \left( -\omega^2 Q_{PET} C_S R_S \right)}{\left( -\omega^2 Q_{PET} C_S R_S \right)^2 + (\omega Q_{PET})^2} + \frac{\left( (-j\omega Q_{PET}) + j\omega R_S (C_S + Q_{PET}) \right) \left( -j\omega Q_{PET} \right)}{\left( -\omega^2 Q_{PET} C_S R_S \right)^2 + (\omega Q_{PET})^2} + \frac{\cos\left( -\frac{\pi\alpha_{int}}{2} \right) + j\sin\left( -\frac{\pi\alpha_{int}}{2} \right)}{(\omega)^{\alpha_{int}} Q_{int}} \quad \text{Équation 8}$$

$$Z_1(\omega) = \frac{(-\omega^2 Q_{PET} C_S R_S) + \omega^2 R_S Q_{PET} (C_S + Q_{PET}) - j(\omega^3 R_S^2 Q_{PET} C_S (C_S + Q_{PET}) + \omega Q_{PET})}{(-\omega^2 Q_{PET} C_S R_S)^2 + (\omega Q_{PET})^2} + \frac{\cos\left(-\frac{\pi\alpha_{int}}{2}\right)}{(\omega)^{\alpha_{int}} Q_{int}} + j \frac{\sin\left(-\frac{\pi\alpha_{int}}{2}\right)}{(\omega)^{\alpha_{int}} Q_{int}}$$

Équation 9

En séparant les parties réelle et imaginaire, on aura :

$$Z_1(\omega) = \frac{\omega^2 Q_{PET}^2 R_S}{(\omega^2 Q_{PET} C_S R_S)^2 + (\omega Q_{PET})^2} + \frac{\cos\left(-\frac{\pi\alpha_{int}}{2}\right)}{(\omega)^{\alpha_{int}} Q_{int}} + j \left[ \frac{\sin\left(-\frac{\pi\alpha_{int}}{2}\right)}{(\omega)^{\alpha_{int}} Q_{int}} - \frac{(\omega^3 R_S^2 Q_{PET} C_S (C_S + Q_{PET}) + \omega Q_{PET})}{(-\omega^2 Q_{PET} C_S R_S)^2 + (\omega Q_{PET})^2} \right]$$

Équation 10

On sait que l'impédance  $Z_1(\omega)$  mesurée est donnée par :

$$Z_1(\omega)_{mesurée} = \text{Re}[Z_1(\omega)] + j \text{Im}[Z_1(\omega)] \quad \text{Équation 11}$$

Par identification entre l'impédance  $Z_1(\omega)$  mesurée et l'impédance  $Z_1(\omega)$  théorique, on trouve que la partie réelle de  $Z_1(\omega)$  expérimentale est égale à :

$$\text{Re}[Z_1(\omega)] = \frac{\omega^2 Q_{PET}^2 R_S}{(\omega^2 Q_{PET} C_S R_S)^2 + (\omega Q_{PET})^2} + \frac{\cos\left(-\frac{\pi\alpha_{int}}{2}\right)}{(\omega)^{\alpha_{int}} Q_{int}} \quad \text{Équation 12}$$

La partie imaginaire de l'impédance  $Z_1(\omega)$  expérimentale est égale à :

$$\text{Im}[Z_1(\omega)] = \frac{\sin\left(-\frac{\pi\alpha_{int}}{2}\right)}{(\omega)^{\alpha_{int}} Q_{int}} - \frac{(\omega^3 R_S^2 Q_{PET} C_S (C_S + Q_{PET}) + \omega Q_{PET})}{(-\omega^2 Q_{PET} C_S R_S)^2 + (\omega Q_{PET})^2} \quad \text{Équation 13}$$

On s'intéresse à la partie réelle de l'impédance qui contient la contribution de la résistance de la solution, afin de simplifier le calcul, on pose alors :

$$\beta = \frac{\cos\left(-\frac{\pi\alpha_{int}}{2}\right)}{(\omega)^{\alpha_{int}} Q_{int}} \quad \text{Équation 14}$$

$$\text{On obtient l'équation :} \quad -\text{Re}[Z_1(\omega)] + \frac{\omega^2 Q_{PET}^2 R_S}{(\omega^2 Q_{PET} C_S R_S)^2 + (\omega Q_{PET})^2} + \beta = 0 \quad \text{Équation 15}$$

Cette équation peut être écrite sous la forme :

$$\left[ (\omega^2 Q_{PET} C_S)^2 (\text{Re}[Z_1(\omega)] - \beta) \right] R_S^2 - (\omega Q_{PET})^2 R_S + (\omega Q_{PET})^2 [\text{Re}[Z_1(\omega)] - \beta] = 0 \quad \text{Équation 16}$$

On pourra simplifier l'équation 16 en la divisant sur le terme  $(\omega Q_{PET})^2$  :

$$\left[ (\omega C_S)^2 (\text{Re}[Z_1(\omega)] - \beta) \right] R_S^2 - R_S + [\text{Re}[Z_1(\omega)] - \beta] = 0 \quad \text{Équation 17}$$

On obtient une équation de  $R_S$  du second degré. On constate de l'équation de  $R_S$  est indépendante de l'impédance dans le film de PET de 5  $\mu\text{m}$ . Le déterminant de l'équation est :

$$\Delta = 1 - 4(\omega C_S)^2 (\text{Re}[Z_1(\omega)] - \beta)^2 \quad \text{Équation 18}$$

La solution de l'équation aura pour valeur de  $R_S$  donnée par :

$$R_S = \frac{1 + \sqrt{1 - 4(\omega C_S)^2 (\text{Re}[Z_1(\omega)] - \beta)^2}}{2[(\omega C_S)^2 (\text{Re}[Z_1(\omega)] - \beta)]} \quad \text{Équation 19}$$

## 2. Détermination de l'équation de $Q_{int}$

De la même manière, on a :

$$\text{Im}[Z_1(\omega)] = \frac{\sin\left(-\frac{\pi\alpha_{int}}{2}\right)}{(\omega)^{\alpha_{int}} Q_{int}} - \frac{(\omega^3 R_S^2 Q_{PET} C_S (C_S + Q_{PET}) + \omega Q_{PET})}{(-\omega^2 Q_{PET} C_S R_S)^2 + (\omega Q_{PET})^2} \quad \text{Équation 20}$$

On pourra simplifier  $\omega Q_{PET}$  du deuxième terme de l'équation 20, on obtient alors :

$$-\text{Im}[Z_1(\omega)] = \frac{\sin\left(\frac{\pi\alpha_{int}}{2}\right)}{(\omega)^{\alpha_{int}} Q_{int}} + \frac{(\omega^2 R_S^2 C_S (C_S + Q_{PET}) + 1)}{(\omega^3 Q_{PET}) (C_S R_S)^2 + (\omega Q_{PET})} \quad \text{Équation 21}$$

Ce qui implique que :

$$\frac{\sin\left(\frac{\pi\alpha_{int}}{2}\right)}{(\omega)^{\alpha_{int}} Q_{int}} = -\text{Im}[Z_1(\omega)] - \frac{(\omega^2 R_S^2 C_S (C_S + Q_{PET}) + 1)}{(\omega^3 Q_{PET}) (C_S R_S)^2 + (\omega Q_{PET})} \quad \text{Équation 22}$$

On déduit que :

$$Q_{int} = \frac{\sin\left(\frac{\pi\alpha_{int}}{2}\right)}{(\omega)^{\alpha_{int}} \left[ -\text{Im}[Z_1(\omega)] - \frac{(\omega^2 R_S^2 C_S (C_S + Q_{PET}) + 1)}{(\omega^3 Q_{PET}) (C_S R_S)^2 + (\omega Q_{PET})} \right]} \quad \text{Équation 23}$$

## Liste des figures

### Chapitre 1

Figure 1. 1: Réactions de synthèse du polyéthylène téréphtalate (PET).....	19
Figure 1. 2: Modèle de Prevorsek schématisant la structure d'une fibre de polyéthylène téréphtalate .....	20
Figure 1. 3 : Représentation schématique de quatre types de polarisation .....	24
Figure 1. 4 :Multidisciplinarité dans la conception et la réalisation des puces microfluidiques <sup>l</sup> .....	27
Figure 1. 5 :Étapes technologiques de MEMS réalisées sur des couche sacrificielle.....	30
Figure 1. 6 : Représentation schématique de la photoablation dynamique. Les fragments photoablatés sont partiellement redéposés sur la surface de microcanaux .....	31
Figure 1. 7 :Assemblages électrique, fluïdique et optique dans un microsystème .....	39
Figure 1. 8 : Détection de la $\beta$ -lactoglobuline sur la surface du PET. Zone (a) surface du microcanal en PET ; Zone (b) nanoparticules d'or et la procédure de croissance en utilisant hydroxylamine, Zone (c) fonctionnalisation en utilisant l'acide 3-mercaptopropanoïque; Zone (d) adsorption de PLL, Zone (e) détection de la $\beta$ – lactoglobuline .....	43

### Chapitre 2

Figure 2. 1 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire P ( $E_0, I_0$ ). .....	64
Figure 2. 2 : Représentation de l'impédance. (a) Diagramme de Nyquist.(b) Diagramme de Bode. ....	65
Figure 2. 3 Circuit de Randles.....	66
Figure 2. 4 : Diagramme de Nyquist du circuit de Randles.....	66
Figure 2. 5 : une rainure en forme de coin à la surface de l'électrode. ....	68
Figure 2. 6 : La section transversale d'une demi-rainure.....	68
figure 2. 7 : La résistance de la solution distribuée $R(x)$ et l'impédance de double couche $Z(x)$ du modèle de ligne de transmission. ....	69
Figure 2. 8 : Diagrammes d'impédance obtenus pour différentes formes de pores .....	70

### Chapitre 3

Figure 3. 1 : (a) Cellule de mesure à deux électrodes pour le disque de PET. ....	92
Figure 3. 2 : Diagrammes d'impédances diélectriques mesurées sur des disques en PET à des épaisseurs différentes (36, 50 et 100 $\mu\text{m}$ ). (a) et (b) diagramme de Nyquist. (c) Partie réelle en fonction de la fréquence. (d) Partie imaginaire en fonction de la fréquence. Mesures réalisées à une amplitude de 100 mV ac et dans une gamme de fréquence allant de 1 MHz à 1 Hz.....	94
Figure 3. 3 : Représentation de l'impédance dans le film de PET de 100 $\mu\text{m}$ par un circuit $R_{\text{PET}}//C_{\text{PET}}$ . ....	96

## Liste des figures

Figure 3. 4 : Représentation de l'impédance dans le film de PET de 100 $\mu\text{m}$ par un circuit $R_{\text{cont}}+(R_{\text{PET}}//C_{\text{PET}})$ .....	97
Figure 3. 5 : Représentation de l'impédance dans le film de PET de 100 $\mu\text{m}$ par une distribution de la résistivité. ....	98
Figure 3. 6 : Représentation de l'impédance dans le film de PET de 100 $\mu\text{m}$ par un circuit CPE.....	102
Figure 3. 7 : Modélisation par les circuits électriques équivalents des diagrammes d'impédances mesurées sur un disque de PET d'épaisseur de 36 $\mu\text{m}$ . (a) et (b) Diagramme de Nyquist. (c) Partie réelle en fonction de la fréquence. (d) Partie imaginaire en fonction de la fréquence.....	104
Figure 3. 8 : Modélisation par les circuits électriques équivalents des diagrammes d'impédances mesurées sur un disque de PET d'épaisseur de 50 $\mu\text{m}$ . (a) et (b) Diagramme de Nyquist. (c) Partie réelle en fonction de la fréquence. (d) Partie imaginaire en fonction de la fréquence.....	106
Figure 3. 9 : Modélisation par les circuits électriques équivalents des diagrammes d'impédances mesurées sur un disque de PET d'épaisseur de 100 $\mu\text{m}$ . (a) et (b) Diagramme de Nyquist. (c) Partie réelle en fonction de la fréquence. (d) Partie imaginaire en fonction de la fréquence.....	107
Figure 3. 10 : Tracé de la variation de la résistivité dans le PET en fonction de l'épaisseur du film. Tracer pour $d=5\mu\text{m}$ .....	108
Figure 3. 11 : Maillage de la géométrie du disque en PET de 36 $\mu\text{m}$ par des tétraèdres. ....	111
Figure 3. 12 : Représentation du potentiel sur le disque de PET d'épaisseur de 36 $\mu\text{m}$ , à 25 mHz et 100 mV ac. ....	112
Figure 3. 13 : Représentation de l'impédance dans le film de PET de 100 $\mu\text{m}$ par une distribution de la résistivité aux interfaces.....	115
Figure 3. 14 : Modélisation par les éléments finis des diagrammes d'impédances mesurées sur un disque de PET ayant une épaisseur de 36 $\mu\text{m}$ . (a) Diagramme de Nyquist. (b) Partie réelle en fonction de la fréquence. (c) Partie imaginaire en fonction de la fréquence. ...	116
Figure 3. 15 : Modélisation par les éléments finis des diagrammes d'impédances mesurées sur un disque de PET ayant une épaisseur de 50 $\mu\text{m}$ . (a) Diagramme de Nyquist. (b) Partie réelle en fonction de la fréquence. (c) Partie imaginaire en fonction de la fréquence. ...	117
Figure 3. 16 : Modélisation par les éléments finis des diagrammes d'impédances mesurées sur un disque de PET ayant une épaisseur de 100 $\mu\text{m}$ . (a) Diagramme de Nyquist. (b) Partie réelle en fonction de la fréquence. (c) Partie imaginaire en fonction de la fréquence. ...	118

## Chapitre 4

Figure 4. 1 : (a) Etape de la réalisation du microsystème en non contact par photoablation laser. (b) Schéma représentatif du microsystème et de la zone de détection. ....	129
Figure 4. 2 : Zone de détection non contact du microsystème. (a) Observation au microscope optique inverse. (b) Représentation géométrique.....	129
Figure 4. 3 : (a) Dispositif expérimentale pour la mesure d'impédance dans la puce. (b) Cellule en plexiglass pour monter la puce. ....	130
Figure 4. 4 : Diagrammes d'impédance mesurés dans la puce avec un microcanal rempli d'une solution de NaCl à $10^{-2}$ M, mesures réalisées entre 1 MHz à 1 Hz et à différentes amplitudes, de 0,05 à 3 V. (a) et (b) Diagramme de Nyquist. (c) Partie réelle en fonction de la fréquence. (d) Partie imaginaire en fonction de la fréquence.....	131

Figure 4. 5 : Diagrammes d'impédance expérimentaux et de modélisation par un CPE, dans le microsysteme avec un microcanal vide, mesures réalisées entre 1 MHz à 1 Hz et à 0,1 V. (a) Diagramme de Nyquist. (b) Partie réelle en fonction de la fréquence. (c) Partie imaginaire en fonction de la fréquence. ....	134
Figure 4. 6 : Partie imaginaire en fonction de la fréquence mesurée dans la puce avec un microcanal vide, avec et sans le film de lamination (PE/PET). Mesures réalisées sur des séparations entre les microélectrodes de 120, 300 et 800 $\mu\text{m}$ , entre 1 MHz à 1 Hz et à 0,1 V. ....	136
Figure 4. 7 : Variation de l'élément du CPE $Q_{2,PET}$ aux hautes fréquences en fonction de la distance entre les microélectrodes. ....	137
Figure 4. 8 : Conditions dans les domaines et aux limites de la modélisation par les éléments finis de la réponse diélectrique de la puce en non contact. ....	139
Figure 4. 9 : Maillage de la géométrie du microsysteme en 3D. ....	140
Figure 4. 10 Représentation du potentiel électrique modélisé à 1 MHz à 0,1 V par les éléments finis en 3D dans la puce pour un microcanal vide et une séparation entre les microélectrodes de 120 $\mu\text{m}$ , en présence du film de lamination en PE. ....	141
Figure 4. 11 : Représentation de la densité du courant électrique à 1 MHz et 0,1 V modélisée par les éléments finis en 3D dans le microsysteme ayant un microcanal vide et une séparation entre les microélectrodes de 120 $\mu\text{m}$ . En présence et en absence du film de lamination en PE. ....	142
Figure 4. 12 : Parties réelle et imaginaire en fonction de la fréquence modélisées par les éléments finis en 3D dans le microsysteme ayant un microcanal vide avec et sans le film PE de lamination. Mesures réalisées sur des séparations entre les microélectrodes de 120 $\mu\text{m}$ , entre 1 MHz à 1 Hz et à 0,1 V. ....	143
Figure 4. 13 : Représentation des domaines et des interfaces de la puce par un circuit électrique équivalent. ....	144
Figure 4. 14 : Diagrammes d'impédance $Z_2(\omega)$ et $Z_G(\omega)$ mesurés respectivement dans le cas d'un microcanal vide et rempli par NaCl à $10^{-2}$ M. L'impédance $Z_1(\omega)$ est estimée par les équations 4.4 et 4.5. (a) Diagramme de Nyquist. (b) Diagramme de Bode pour la partie réelle. (c) Diagramme de Bode pour la partie imaginaire. ....	147
Figure 4. 15 : Diagrammes d'impédances $Z_1(\omega)$ expérimentales de modélisation par circuits électriques équivalents à différentes conductivités ioniques dans le $\mu$ -canal. Balayage entre 1 MHz à 1 Hz avec une amplitude ac de 0.1 V. (a) Représentation de Nyquist. (b) Partie réelle en fonction de la fréquence. (c) Partie imaginaire en fonction de la fréquence. ....	151
Figure 4. 16 : (a) Image MEB du microcanal montrent la surface du PET photoablaté. (b) Grossissement de l'image (a). ....	153
Figure 4. 17 : Diagrammes de l'impédance $Z_1(\omega)$ expérimentale à NaCl à $10^{-2}$ M dans le $\mu$ -canal et théorique à différentes valeurs de l'exposant du CPE, entre 1 MHz à 1 Hz avec une amplitude de 0.1 V. (a) Nyquist. (b) Partie réelle en fonction de la fréquence. (c) Partie imaginaire en fonction de la fréquence. ....	155
Figure 4. 18 : Variation des paramètres du modèle par circuits électriques équivalents dans le domaine de fréquence allant de 1 MHz à 1 Hz. (a) Diamètre de la boucle ( $R_S$ ) en fonction de la fréquence. (b) Élément du CPE à l'interface en fonction de la fréquence ( $Q_{int}$ ). ....	157
Figure 4. 19 : Variation du diamètre de la boucle en fonction de la résistivité électrique mesurée. ....	158
Figure 4. 20 : Représentation géométrique en 3-D du microsysteme équivalent à l'impédance $Z_1(\omega)$ . ....	161

## Liste des figures

- Figure 4. 21 : Densité de courant électrique en  $A.m^{-2}$  dans la géométrie globale en 3-D du microsystème ( $Z_G(\omega)$ ) en présence de NaCl à  $5 \times 10^{-4}$  M dans le microcanal et à différentes fréquences. (a). 1 MHz. (b). 100 kHz. (c). 1 kHz. (d). 1Hz. ....162
- Figure 4. 22 : Densité de courant électrique en  $A.m^{-2}$  dans la géométrie en 3-D représentant l'impédance  $Z_I(\omega)$  dans le microsystème en présence de NaCl à  $5 \times 10^{-4}$  et à 1 MHz et à 1 Hz. ....162
- Figure 4. 23 : Diagrammes d'impédance pour  $Z_G(\omega)$ ,  $Z_I(\omega)$  et  $Z_2(\omega)$  modélisés par les éléments finis entre 1 MHz à 1 Hz et à 0.1 V, respectivement dans le cas d'un microcanal vide, rempli par NaCl à  $5 \times 10^{-4}$  M et sans la partie de PET de 120  $\mu m$  entre les microélectrodes. (a) Diagramme de Nyquist. (b) Diagramme de Bode pour la partie réelle. (c) Diagramme de Bode pour la partie imaginaire. ....164
- Figure 4. 24 : Diagrammes d'impédance  $Z_I(\omega)$  modélisés par les éléments finis à différentes conductivités ioniques dans le  $\mu$ -canal. Calculs effectués entre 1 MHz à 1 Hz et 0.1 V. (a) Diagramme de Nyquist. (b) Diagramme de Bode pour la partie réelle. (c) Diagramme de Bode pour la partie imaginaire. ....166
- Figure 4. 25 : Variation de  $Q_{int}$  expérimentale et de  $C_{int}$  modélisé en fonction de la résistivité de la solution dans le microcanal. ....167
- Figure 4. 26 : Variation du diamètre de la boucle en fonction de la résistivité électrique dans le microsystème modélisé par les éléments finis. ....168

## Chapitre 5

- Figure 5. 1 : Impédance  $Z_G(\omega)$  mesurée en fonction du temps à une fréquence de 200 Hz et 0.1 Vac et un débit de  $7,2 \mu L.min^{-1}$ . Étape 1 : NaCl  $10^{-2}$  M pendant 360 s. Étape 2 : NaCl  $10^{-2}$  M + BSA à 1 pM pendant 600 s. Étape 3 : NaCl  $10^{-2}$  M pendant 1100 s. Étape 4 : NaOH à.....179
- Figure 5. 2 : Diagrammes d'impédance  $Z_I(\omega)$  expérimentales mesurés aux différentes étapes de la procédure de la figure 5.1. Mesures réalisées entre 1 MHz et 100 Hz et à 0.1 V. Étape 1 : NaCl  $10^{-2}$  M à  $t = 100$  s. Étape 2 : NaCl  $10^{-2}$  M + BSA à 1 pM à  $t = 700$  s. Étape 3 : NaCl  $10^{-2}$  M à  $t = 1500$  s. Étape 5 : NaCl  $10^{-2}$  M à  $t = 17000$  s.....180
- Figure 5. 3 : Diagrammes d'impédances  $Z_I(\omega)$  expérimentales mesurées entre 1 MHz à 100 Hz à 0.1 V, en présence de NaCl  $10^{-2}$  M, BSA à différentes concentrations de 1 pM à 100 nM. (a). Nyquist. (b) Partie réelle en fonction de la fréquence. (c) Partie imaginaire en fonction de la fréquence. ....182
- Figure 5. 4 : Diagrammes d'impédance  $Z_I(\omega)$  modélisées par le modèle en circuits électriques équivalents entre 1 MHz à 100 Hz à 0.1 V, en présence de NaCl  $10^{-2}$  M, BSA à 1, 5 et 10 pM dans NaCl à  $10^{-2}$  M. (a). Nyquist. (b) Partie réelle en fonction de la fréquence. (c) Partie imaginaire en fonction de la fréquence. ....183
- Figure 5. 5 : Sensorgrammes montrant l'évolution du module de l'impédance en fonction du temps pour les étapes d'adsorption / désorption de la BSA dans le microcanal à une fréquence de 200 Hz et pour un débit  $7,2 \mu L.min^{-1}$ . Étape 1 : le tampon NaCl  $10^{-2}$  M a été introduit pendant 360 s. Étape 2 : une solution de la BSA à 5 pM a été introduite pour incubation pendant 600 s. Étape 3 : le tampon NaCl a été réintroduit à nouveau pour une procédure désorption durant 1100 s. ....185
- Figure 5. 6 : Sensorgrammes normalisés montrant le module de l'impédance en fonction du temps à différentes concentrations de BSA (de 1 pM à 100 nM) dans le microcanal à une fréquence de 200 Hz et pour un débit  $7,2 \mu L.min^{-1}$ . ....186

- Figure 5. 7 : Images MEB de la surface du microcanal en présence de la BSA adsorbée. (a) Surface du microcanal à l'échelle 10  $\mu\text{m}$ . (b) Surface du microcanal à l'échelle 100 nm. (c) Fond de la cavité (échelle 100 nm). (d) Sommet des cavités (échelle 200 nm). .....187
- Figure 5. 8 : Courbe de calibration pour la détection de la BSA sur le PET en microcanal. (a) Isotherme d'adsorption de la BSA obtenue à partir des sensorgrammes expérimentaux à différentes concentrations de 1 pM à 100 nM. L'ajustement est réalisé par la normalisation par des données expérimentales, en prenant la valeur de  $\Delta Z_{BSA,max}=4 \text{ M}\Omega$ , les valeurs obtenues après ajustement avec l'équation 5.2 sont :  $K_{BSA/PET}=5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-0.43}$  et  $m=0,43$ . (b). La linéarisation de l'isotherme d'adsorption, définie par l'équation 5. 3 :  $R^2 = 0,999$ , la pente =  $2,48 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1}$ , l'origine= $4,98 \cdot 10^{-12} (\text{M}^m \cdot \Omega^{-1})$ , à partir de laquelle on trouve  $\Delta Z_{BSA,max}=4,05 \text{ M}\Omega$  et  $K_{BSA/PET} = 4,98 \cdot 10^4 \text{ M}^{-0.43}$  .....189
- Figure 5. 9 : Sensorgramme montrant la variation de  $Q_{int}$  estimée par l'équation 5. 4 en fonction du temps indiquant les étapes d'adsorption et de désorption de la BSA sur PET-microcanal à une fréquence de 200 Hz et un débit  $7,2 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ . Étape 1 : le tampon NaCl  $10^{-2} \text{ M}$  a été introduit pendant 360 s. Étape 2 : une solution de BSA à 5 pM a été introduite pour incubation pendant 600 s. Étape 3 : le tampon NaCl a été réintroduit à nouveau pour une procédure désorption durant 1100 s.....191
- Figure 5. 10 : Courbe d'étalonnage de la  $\Delta Q_{int,BSA,eq}$  en fonction de la concentration de BSA entre 1 pM à 100 pM et à une fréquence de 200 Hz. ....192
- Figure 5. 11 : Variation de  $\Gamma_{S,eq}$  modélisée par les éléments finis à différentes concentrations de BSA, 1 pM à 100 nM. Calculs réalisés en considérant  $k_{ads} = 10^4 (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$  et  $k_{des} = 10^{-4} (\text{s}^{-1})$  et  $\Gamma_{S,max}=10^{-10} (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2})$ . ....194
- Figure 5. 12 : Isotherme d'adsorption de la BSA dans le microcanal modélisé par les éléments finis dans le cas du modèle Langmuir et l'isotherme expérimentale tracé dans la figure 5.8 (a). ....195
- Figure 5. 13 : Représentation de l'étape d'adsorption de reconnaissance de *Ab-BSA* par la BSA en appliquant une perturbation de 0,1 V. ....196
- Figure 5. 14 : Sensorgrammes montrant le module de l'impédance en fonction du temps indiquant les étapes association de *Ab-BSA* avec la BSA à une fréquence de 400 Hz et un débit  $7,2 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ . Étape 1 : BSA et le tampon Tween 20. Étape 2 : une solution de *Ab-BSA* .....198
- Figure 5. 15 : Courbe de calibration pour la réaction bioaffine de l'association de *Ab-BSA* avec la BSA dans le microcanal. (a) Isotherme d'adsorption du *Ab-BSA* obtenue à partir des sensorgrammes expérimentaux à différentes concentrations de  $1,2 \times 10^{-8} \text{ M}$  à  $1,2 \times 10^{-7} \text{ M}$ . L'ajustement est réalisé par la normalisation par des données expérimentales, en prenant la valeur de  $\Delta Z_{Ab-BSA,max}=0,6 \text{ M}\Omega$ , les valeurs obtenues après ajustement avec l'équation 5.2 sont :  $K^{app}_{BSA/Ab-BSA}=5 \times 10^{15} \text{ M}^{-2}$  et  $m=2$ . (b). La linéarisation de l'isotherme d'adsorption, définie par l'équation 5. 3 :  $R^2 = 0,996$ , la pente =  $1,65 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$ , l'origine= $1,51 \times 10^{-21} (\text{M}^2 \cdot \Omega^{-1})$ , à partir de laquelle on trouve  $\Delta Z_{BSA,max}=0,606 \text{ M}\Omega$  et  $K^{app}_{BSA/Ab-BSA} = 1,1 \times 10^{15} \text{ M}^{-2}$ . ....199
- Figure 5. 16 : Variation expérimentale du module de l'impédance expérimentale en présence de *Ab-BSA* à  $4 \times 10^{-8} \text{ M}$  et simulée par l'équation 5.13. ....201

## Liste des tableaux

### Chapitre 3

Tableau.3 1 : Modèle $R_{PET}/C_{PET}$ (1 MHz à 1 mHz) .....	96
Tableau.3 2 : Modèle $R_{cont}+(R_{PET}/C_{PET})$ (1 MHz à 1 mHz) : .....	98
Tableau.3 3 : Modèle de la distribution de la résistivité (RD) (1 MHz à 1 mHz) .....	100
Tableau.3 4 : Modèle CPE (1 MHz à 1 Hz) .....	102
Tableau.3 5 : Paramètres du maillage de la géométrie du disque en PET. ....	111

### Chapitre 4

Tableau.4 1 : Variation de $Q_{2,PET}$ en fonction de la fréquence mesurée dans le microsystème avec un microcanal vide avec et sans le film de lamination (PE/PET). Mesures réalisées sur des séparations entre les microélectrodes de 120, 300 et 800 $\mu\text{m}$ , entre 1 MHz à 1 Hz et pour 0,1 V. ....	137
Tableau.4 2 : Caractéristique du maillage de la géométrie du microsystème en mode non contact ayant une séparation entre les microélectrodes de 800 $\mu\text{m}$ . ....	140
Tableau.4 3 : Capacités géométriques de la puce en présence et en absence du film en PE et à différentes épaisseurs entre les microélectrodes.....	143
Tableau.4 4 : Paramètres du modèle $Z_1(\omega)$ obtenus par le modèle de l'équation 4.6. ....	152
Tableau.4 5 : Valeurs de la résistance $R_S$ et de la capacité d'interface $C_{int}$ en fonction de la concentration du NaCl dans le microcanal, modélisée par les éléments finis. ....	167

### Chapitre 5

Tableau.5 1 : paramètres du modèle $Z_1(\omega)$ aux différentes étapes de la procédure de la figure 5.1. ....	180
Tableau.5 2 : Paramètres du modèle $Z_1(\omega)$ à différentes concentrations de BSA dans le microcanal. ....	184
Tableau.5 3 : Variation des constantes des vitesses des réactions d'association et de dissociation de la BSA avec l' <i>Ab-BSA</i> . ....	201

## **Nomenclature**

<i>Ab</i> -BSA	Albumine de Sérum Bovin Anticorps
ADN	Acide désoxyribonucléique
AFM	Microscopie à Force Atomique
AlN	Nitride d'Aluminium
ASTM D570	Méthode d'essai standard pour l'absorption d'eau des plastiques
BICGCR	BiConjugate Gradient Conjugate Residual method
BiCGStab	Gradient biconjugué stabilisé (BiConjugate Gradient STABilized)
BSA	Albumine de Sérum Bovin
DEP	Diélectrophorèse
CA	Acétate de Cellulose
CCD	Détection de conductivité sans contact
C <sup>4</sup> D	Couplage capacitif de détection de conductivité sans contact
COCG	Conjugate Orthogonal Conjugate Gradient
CPE	Élément à phase constant
EDS	Energy dispersive X-ray spectrometry
GMRES	Generalized Minimal RESidual
IgG	Immunoglobulines
LTCC	The low temperature co-fired ceramic
MCF7	Michigan Cancer Foundation - 7
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MEMS	Systèmes Micro-Électromécaniques
MST	Technologie des Microsystèmes ou (Microsystems Technology)
NEMS	Systèmes Nano-Électromécaniques
NPOE	2-Nitrophenyloctylether
P	Pré-conditionneur
PC	Polycarbonate
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PEG	Poly (éthylène glycol)
PEN	Polyéthylène naphtalate
PET	Polyéthylène téréphtalate
PLL	Poly(L-lysine)
PVC	Chlorure de polyvinyle
PY	Polystyrène
PZT	Titanate de Zirconate
SCAT	Tomoscopia admittance par couplage supercapacitive
SERS	Diffusion Raman exaltée en surface ou Surface-enhanced Raman Scattering
SQMR	Symmetric Quasi-Minimal Residual
TBATPBCl	Tetrabutylammonium Tetrakis(4-chlorophenyl)borate
ZnO	Oxyde de Zinc
μCP	Impression par microcontact
μPOT	Microsystèmes potentiométriques

## Liste des symboles

$\alpha$	Pic de relaxation qui est associé au phénomène de transition vitreuse
$\alpha_{1,PET}$	Exposant du CPE dans le film de PET d'épaisseur de 5 $\mu\text{m}$
$\alpha_{2,PET}$	Exposant du CPE dans le film de PET d'épaisseur de 120 $\mu\text{m}$
$\alpha_{int}$	Exposant du CPE à l'interface PET/microcanal
$\vec{B}$	Champ magnétique en (T)
$\vec{D}$	Induction en ( $\text{C.m}^{-2}$ )
$D_{BSA}$	Coefficient de diffusion de la BSA en ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_A$	Coefficient de diffusion d'une espèce A en ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$C_{PET, theo}$	Capacité géométrique théorique du PET en ( $\text{F.m}^{-2}$ )
$C_{PET, exp}$	Capacité géométrique expérimentale du PET en ( $\text{F.m}^{-2}$ )
$C_S$	Capacité géométrique du microcanal (F)
$C_d$	Capacité de la double couche en ( $\text{F.cm}^{-2}$ )
$C_A(t)$	Concentration de l'espèce A dans la solution à l'instant t en (M)
$C_{BSA}$	Concentration de BSA en solution en ( $\text{mol.m}^{-3}$ )
$d_S$	Épaisseur du film sur lequel la résistivité de surface est appliquée en ( $\mu\text{m}$ )
$\delta$	Épaisseur du disque de PET en ( $\mu\text{m}$ )
$E_0$	Potentiel constant de polarisation initial (V)
$\Delta E(t)$	Perturbation sinusoïdale du potentiel en (V)
$E$	Potentiel électrique en (V)
$\vec{E}$	Champ électrique en ( $\text{V.m}^{-1}$ )
$\epsilon_0$	Permittivité du vide égale à $8,85 \times 10^{-12}$ en ( $\text{F.m}^{-1}$ )
$\epsilon_r$	Permittivité relative du milieu
$F$	Profondeur de matière enlevée par impulsion.
$F_{th}$	Minimum de la fluence où le début de l'ablation est observé
$f_{\delta}$	Fréquences caractéristiques de $\rho_{\delta}$ en (Hz)
$f_0$	Fréquences caractéristiques de $\rho_0$ en (Hz)
$\varphi$	Argument de l'impédance en degré °
$\Gamma_{max}$	Concentration de surface totale des sites actifs en ( $\text{mol.m}^{-2}$ )
$\Gamma_S(t)$	Concentration de surface de l'espèce adsorbée $A_{ad}$ à l'instant t en ( $\text{mol.m}^{-2}$ )
$\Gamma_{S,eq}$	Concentration surfacique à l'équilibre en ( $\text{mol.m}^{-2}$ )
$\Gamma_{S,max}$	Concentration surfacique maximale en ( $\text{mol.m}^{-2}$ )
$\gamma$	Constante relative à la variation de la résistance dans le PET
$\vec{J}$	Densité de courant en ( $\text{A.m}^{-2}$ )
$\vec{J}^i$	Courant généré par le champ électrique quasi-statique en ( $\text{A.m}^{-2}$ )
$\vec{J}^e$	Densité de courant externe en ( $\text{A.m}^{-2}$ )
$\vec{rot H}$	Rotationnel du courant électrique en ( $\text{A.m}^{-1}$ )
$I_0$	Courant constant de polarisation en (A)
$I$	Courant électrique en (A)
$\Delta I(t)$	Perturbation en courant sinusoïdal en (A)
$K_m$	Constante de Michaelis – Menten

## Liste des symboles

$k_{asso}^{app}$	Constante de la vitesse apparente de l'association de <i>Ab</i> -BSA avec la BSA en ( $M^{-1}.s^{-1}$ )
$k_{asso}$	Constante de la vitesse d'association de <i>Ab</i> -BSA avec la BSA en ( $M^{-1}.s^{-1}$ )
$k_{disso}$	Constante de dissociation du composé ( $BSA_{ads}-(Ab-BSA)_{asso}$ ) en ( $M.s^{-1}$ )
$K_{BSA/Ab-BSA}^{app}$	Constante d'équilibre apparente entre <i>Ab</i> -BSA et BSA en ( $M^{-m}$ )
$K_{BSA/Ab-BSA}$	Constante d'équilibre entre <i>Ab</i> -BSA et BSA en ( $M^{-1}$ )
$K_{BSA/PET}$	Constante d'équilibre entre le BSA et le PET en ( $M^{-m}$ )
$k_{ads}$	Constante d'adsorption en ( $m^3.mol^{-1}.s^{-1}$ )
$k_{des}$	Constante de désorption en ( $s^{-1}$ )
$Q_v$	Débit volumique en ( $\mu L.min^{-1}$ )
$Q_{1,PET}$	Élément du CPE dans le film de PET de 5 $\mu m$ en ( $\Omega^{-1}.s^\alpha$ )
$Q_{2,PET}$	Élément du CPE dans le film de PET de 120 $\mu m$ en ( $\Omega^{-1}.s^\alpha$ )
$Q_{int}$	Élément du CPE à l'interface PET/microcanal en ( $\Omega^{-1}.s^\alpha$ )
$Q_j$	La source de courant en ( $A.m^{-1}$ )
$\Delta Q_{int,BSA,eq}$	Variation de l'élément du CPE de l'interface à l'équilibre BSA en solution et BSA adsorbée en ( $\Omega^{-1}.s^\alpha$ )
$Q_{int,NaCl}$	Élément du CPE à l'interface à fréquence fixe en présence de NaCl dans le microcanal en ( $\Omega^{-1}.s^\alpha$ )
$Q_{int,NaCl,BSA}$	Élément du CPE à l'interface à fréquence fixe en présence de NaCl + BSA dans le microcanal en ( $\Omega^{-1}.s^\alpha$ )
$\Delta Q_{int,BSA,max}$	Variation maximale de l'élément du CPE à l'interface entre BSA en solution et BSA adsorbée en ( $\Omega^{-1}.s^\alpha$ )
$l$	Longueur d'une cavité en (cm)
$R_A$	Réaction de l'espèce A en ( $mol.m^{-2}.s^{-1}$ )
Re	Nombre de Reynolds
$R_e$	Résistance d'électrolyte en ( $\Omega.cm^2$ )
$R_t$	Résistance de transfert de charge en ( $\Omega.cm^2$ )
$R_p$	Résistance de polarisation en ( $\Omega.cm^2$ )
$R_0$	Résistance de l'électrolyte pour une longueur de cavité d'une seule unité en ( $\Omega.cm^{-1}$ )
$R_{PET}$	Résistance du film de PET en ( $\Omega$ )
$R_{cont}$	Résistance de contact en ( $\Omega$ )
$r_{ad}(t)$	Vitesse d'adsorption en ( $mol.m^{-2}.s^{-1}$ )
$r_{des}(t)$	Vitesse de désorption en ( $mol.m^{-2}.s^{-1}$ )
$\rho_\delta$	Résistivité du PET à l'interface à $x = \delta$ en ( $\Omega.cm$ )
$\rho_0$	Résistivité du PET à l'interface à $x = 0$ en ( $\Omega.cm$ )
$\rho_S$	Résistivité électrique de surface en ( $\Omega.m$ )
$S_C$	Surface de la section trapézoïde du microcanal en ( $m^2$ )
$S_{microcanal}$	Surface de l'élément du volume du microcanal en ( $m^2$ )
$\sigma_{PET}$	Conductivité électrique du PET en courant continu en ( $S.m^{-1}$ )
$\sigma_{ac}$	Conductivité électrique du PET en courant alternatif en ( $S.m^{-1}$ )
$\sigma_S$	Conductivité électrique de surface en ( $S.m^{-1}$ )
$\theta(t)$	Taux de recouvrement
$u$	Vitesse du fluide dans le microcanal en ( $m.s^{-1}$ )
$u_{max}$	Vitesse maximale du fluide en ( $m.s^{-1}$ )
$V_{el}$	Potentiel à la surface des électrodes en (V)
$V_0$	Potentiel initial (à $t=0$ s) en (V)
$\vec{v}$	Vitesse de la particule en ( $m.s^{-1}$ )

## Liste des symboles

---

$v_{microcanal}$	Élément de volume du microcanal en ( $m^3$ )
$\nu$	Viscosité cinématique du fluide en ( $m^2.s^{-1}$ )
$v_{asso}$	Vitesse de la réaction d'association entre <i>Ab</i> -BSA et BSA en ( $M.s^{-1}$ )
$v_{disso}$	Vitesse de la réaction de dissociation de $(BSA_{ads}-(Ab-BSA))_{asso}$ en ( $M.s^{-1}$ )
$\omega$	Pulsation en ( $rad.s^{-1}$ )
$Z_{RD}$	Impédance de la distribution de résistivité en ( $\Omega.cm^2$ )
$Z_F(\omega)$	Impédance faradique en ( $\Omega.cm^2$ )
$ Z $	Module de l'impédance en ( $\Omega$ )
$Z(\omega)$	Impédance en ( $\Omega$ )
$Z'(\omega)$	Partie réelle de l'impédance en ( $\Omega$ )
$Z''(\omega)$	Partie imaginaire de l'impédance en ( $\Omega$ )
$Z_{De\ Levie}$	Impédance de De Levie en ( $\Omega$ )
$Z_0$	Impédance à l'interface pour une longueur de cavité d'une seule unité dans le modèle De Levie en ( $\Omega\ cm$ )
$Z_G(\omega)$	Impédance globale mesurée dans la puce microfluidique en ( $\Omega$ )
$Z_1(\omega)$	Impédance déduite pour le microcanal rempli en ( $\Omega$ )
$Z_2(\omega)$	Impédance mesurée à travers un microcanal vide en ( $\Omega$ )
$Z'_G$	Partie réelle de l'impédance $Z_G(\omega)$ en ( $\Omega$ )
$Z''_G$	Partie imaginaire de l'impédance $Z_G(\omega)$ en ( $\Omega$ )
$Z'_1$	Partie réelle de l'impédance $Z_1(\omega)$ en ( $\Omega$ )
$Z''_1$	Partie imaginaire de l'impédance $Z_1(\omega)$ en ( $\Omega$ )
$Z'_2$	Partie réelle de l'impédance $Z_2(\omega)$ en ( $\Omega$ )
$Z''_2$	Partie imaginaire de l'impédance $Z_2(\omega)$ en ( $\Omega$ )
$Z_{BSA,tween20}$	Impédance mesurée à fréquence fixe en présence de BSA + tween 20 dans le microcanal en ( $\Omega$ )
$Z_{Ab-BSA}$	Impédance mesurée à fréquence fixe en présence de <i>Ab</i> -BSA dans le microcanal en ( $\Omega$ )
$\Delta Z_{Ab-BSA,eq}$	Variation de l'impédance à l'équilibre entre <i>Ab</i> -BSA et BSA adsorbée en ( $\Omega$ )
$\Delta Z_{Ab-BSA,max}$	Variation de l'impédance maximale entre <i>Ab</i> -BSA et BSA adsorbée en ( $\Omega$ )
$Z_{NaCl}$	Impédance mesurée à fréquence fixe en présence de NaCl dans le microcanal en ( $\Omega$ )
$Z_{NaCl,BSA}$	Impédance mesurée à fréquence fixe en présence de NaCl + BSA dans le microcanal en ( $\Omega$ )
$\Delta Z_{BSA,eq}$	Variation de l'impédance à l'équilibre entre BSA en solution et BSA adsorbée en ( $\Omega$ )
$\Delta Z_{BSA,max}$	Variation maximale de l'impédance entre BSA en solution et BSA adsorbée en ( $\Omega$ )
$Z(t)$	Impédance mesurée à fréquence fixe en fonction du temps en ( $\Omega$ )



**Résumé :** Ce travail est une étude expérimentale et de modélisation d'une configuration de puce microfluidique réalisée par photoablation laser d'un polymère diélectrique, le polyéthylène téréphtalate (PET) pour des applications en bioanalyse. C'est une configuration dite « non-contact » dans laquelle deux microélectrodes sont galvaniquement isolées dans le PET sans contact avec l'électrolyte du microcanal. La caractérisation par spectroscopie d'impédance de la réponse diélectrique du PET seul a permis de conclure que le film de PET peut être considéré comme un élément à phase constante (CPE). Cela a permis la compréhension des impédances mesurées sur puce microfluidique suivant une perturbation alternative de 100 mV dans la gamme de fréquence comprise entre 1MHz à 1Hz est effectuée pour : un microcanal vide, et un microcanal rempli avec des solutions de différentes conductivités ioniques. Les résultats obtenus ont montré une grande sensibilité des mesures d'impédances par rapport aux variations de la conductivité électrique de la solution électrolytique. Un des résultats surprenant concernant les impédances identifiées a été le comportement CPE observé avec un exposant de 0,5 que nous avons relié à l'impédance de surface rugueuse due la microstructuration en surface du PET photoablaté. Tous ces résultats expérimentaux ont été confortés par la modélisation en utilisant les circuits électriques équivalents puis par les éléments finis. Ce qui a permis de modéliser à la fois les phénomènes physiques dans le microcanal et à l'interface PET/ $\mu$ -canal photoablaté. Enfin, deux applications capteur puis biocapteur ont été mises en œuvre en suivant le module de l'impédance à fréquence fixe et en fonction du temps. Comme exemple ; l'étude de la cinétique d'adsorption de la BSA sur le PET et l'étude de la cinétique d'association/ dissociation entre la BSA et l'anti-BSA

**Mots clés :** Photoablation, PET, diélectrique, impédance, puce microfluidique, non contact, BSA, anti-BSA, microélectrodes, adsorption.

**Abstract:** This work is an experimental study and modeling of a microfluidic chip configuration produced by laser photoablation process on a dielectric polymer, polyethylene terephthalate (PET) for new bioanalytical development. This configuration is named "non-contact" wherein two microelectrodes are galvanically isolated in the PET without contact with the streaming electrolyte. Characterization by impedance spectroscopy of the dielectric response of PET alone has concluded that the PET film can be regarded as a constant phase element (CPE). This has permitted a best understanding of the measured impedances in a microfluidic chip under a 100 mV AC excitation in the frequency range between 1 MHz to 1 Hz, which is performed for: an empty microchannel, and a filled microchannel with electrolytes at various ionic conductivities. The results obtained showed a high sensitivity of the impedance measurements in correlation with the electrical conductivity change of the electrolyte. One of the surprising results relating to the identified impedances was a CPE behavior observed with an exponent of 0.5. This latter has been connected to the impedance due to the PET surface roughness. All these experimental results were supported by modeling using the equivalent circuits and by the finite elements. This was used to model both the physical phenomena in the microchannel and at PET interface/ $\mu$ -channel photoablated. Finally, both sensor and biosensor applications have been implemented in the microchip by recording the impedance module at fixed frequency with time. As examples, the investigating of the kinetics of BSA adsorption on the PET and the kinetics of association/dissociation between BSA and anti-BSA have been demonstrated.

**Keywords:** Photoablation, PET, dielectric, impedance, microchip, non-contact, BSA, anti-BSA, microelectrodes, adsorption.