



HAL
open science

Capteurs à ondes acoustiques de surface fonctionnant à 104 et 208 MHz.: modélisation, développement et application à la détection d'ions lourds métalliques

Bilel Achour

► To cite this version:

Bilel Achour. Capteurs à ondes acoustiques de surface fonctionnant à 104 et 208 MHz.: modélisation, développement et application à la détection d'ions lourds métalliques. Acoustique [physics.class-ph]. Le Mans Université, 2020. Français. NNT : 2020LEMA1017 . tel-02983267

HAL Id: tel-02983267

<https://theses.hal.science/tel-02983267v1>

Submitted on 29 Oct 2020

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.

THESE DE DOCTORAT DE

LE MANS UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 602
Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : Acoustique et Microtechnologie

Par

Bilel ACHOUR

Capteurs à ondes acoustiques de surface fonctionnant à 104 et 208 MHz. Modélisation, développement et application à la détection d'ions lourds métalliques

Thèse présentée et soutenue à Le Mans, le vendredi 28 août 2020
Unité de recherche : Laboratoire d'Acoustique de l'Université du Mans (LAUM, UMR CNRS 6613)
Thèse n° : 2020LEMA1017

Rapporteurs avant soutenance :

Oifa KANOUN
Abdelhamid ERRACHID

Professeure des universités – Université de technologie de Chemnitz
Professeur des universités – Université Claude Bernard Lyon 1

Composition du Jury :

Président : Carles CANÉ

Professeur de Recherche – CNM CSIC Barcelone

Examineurs : Aktham ASFOUR
Chouki ZERROUKI

Maîtres de Conférences HDR – Université Grenoble Alpes
Maîtres de Conférences HDR – Cnam Paris

Dir. de thèse : Kosai RAOOF
Co-dir. de thèse : Nourdin YAAKOUBI
Co-dir. de thèse : Najla FOURATI

Professeur des universités – Le Mans Université
Maîtres de Conférences – Le Mans Université
Maîtresse de Conférences – Cnam Paris

Dédicaces

À ma mère Zohra

À mon père Hbib

À mon frère Mouhamed

Et à ma fiancée Khoufoud.

Remerciements

Cette thèse a été effectuée principalement au sein du Laboratoire d'Acoustique de l'Université du Mans (LAUM). Elle a été à moitié financée par la région des Pays de la Loire, *via* le projet WISE, et à moitié par le Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation. Une partie de ce travail a été menée au sein du Laboratoire des Systèmes et Applications des Technologies de l'Information et de l'Energie (SATIE) au Conservatoire Nationale d'Art et Métiers de Paris (Cnam).

C'est avec un grand plaisir que je profite de la présentation de ce travail pour exprimer ma sincère gratitude et ma profonde reconnaissance envers toutes celles et tous ceux qui m'ont aidé ou ont participé au bon déroulement de ce projet.

Je tiens tout d'abord à remercier **ALLAH**, le tout puissant pour m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je présente mes remerciements à Monsieur **Pierrick LOTTON**, directeur du LAUM, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Madame **Olfa KANOUN**, Professeure à l'Université de Technologie de Chemnitz (Allemagne), et Monsieur **Abdelhamid ERRACHID ELSALHI**, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1 pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je tiens à remercier Monsieur **Carles CANÉ**, Professeur de Recherche à l'Institut de Microélectronique de Barcelone, et à Monsieur **Aktham ASFOUR**, Maître de Conférences HDR à l'Université Grenoble Alpes, pour avoir accepté de faire partie de mon jury et d'examiner mes travaux de thèse.

Je tiens aussi à remercier mon directeur de thèse Monsieur **Kosai RAAOF**, Professeur à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieur du Mans (ENSIM), pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse. Je le remercie pour ses conseils scientifiques et ses remarques pertinentes.

J'adresse un grand remerciement à mon co-directeur de thèse Monsieur, **Nourdin YAAKOUBI**, Maître de Conférences à l'École Nationale Supérieure d'Ingénieur du Mans (ENSIM), qui a obtenu les financements, proposé ce sujet de thèse et dirigé ce travail. Il m'a guidé tout au long de ces trois années en me laissant une grande autonomie. Je lui exprime ma gratitude pour son soutien et ses conseils judicieux et pertinents.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Madame **Najla FOURATI**, Maîtresse de Conférences au Cnam Paris, pour avoir co-encadré ce travail avec dévouement et

disponibilité. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour son soutien, son écoute, ses remarques pertinentes et ses conseils, aussi bien scientifiques qu'humains.

Je remercie très vivement Monsieur **Chouki ZERROUKI**, Maître de Conférences HDR au Cnam Paris, pour sa participation à ce projet, pour toutes nos discussions scientifiques très enrichissantes et nos échanges par mails. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour son important investissement à mon égard et sa rigueur scientifique dont il a toujours fait preuve, ainsi que pour ses remarquables qualités humaines et son véritable soutien.

Je tiens à remercier profondément Madame **Ghada ATTIA**, Enseignante Contractuelle au Cnam Paris, pour m'avoir formé à la technique de gravimétrie et pour m'avoir initié à la modélisation des courbes de calibration. Un grand MERCI à Ghada pour votre disponibilité, votre écoute, votre grande gentillesse, vos conseils, et vos encouragements.

J'exprime mes remerciements à Madame **Meriam KHELIFA**, Enseignante Contractuelle à l'Université d'Avignon pour m'avoir formé en microtechnologie dans la salle blanche du LAUM. Je voudrai lui dire merci pour toutes nos discussions, pour son écoute pendant mes périodes de doute, pour ses multiples encouragements répétés et pour sa gentillesse infinie.

De même, je remercie Monsieur **Stéphane DURAND**, Maître de Conférences HDR à l'ENSIM et responsable de la salle blanche du LAUM, pour ses remarques, ses conseils et pour m'avoir formé sur l'aligneur de masque MA6/BA6.

J'adresse mes remerciements à Madame **Nadia ALOUI**, Enseignante contractuelle à l'ENSIM, pour son aide lors de mes débuts sur la partie modélisation, ses conseils, nos discussions très enrichissantes, et sa profonde gentillesse.

Je remercie tout particulièrement Monsieur **Daniel PUGLIESE**, Assistant Ingénieur à l'ENSIM, pour son soutien sans faille, et son aide particulièrement précieuse. Il a toujours été là pour m'aider, me faire bénéficier de ses compétences techniques, linguistiques, rédactionnelles et ses nombreux conseils utiles.

Je tiens aussi à remercier Monsieur **Étienne GAVIOT**, Professeur à l'ENSIM, pour ses réelles qualités humaines, que j'ai appréciées durant ces années, notamment par ses attentions et ses encouragements à mon égard, ainsi que pour l'aide scientifique qu'il m'a apporté lors de nos échanges, grâce à son immense culture scientifique.

Par ailleurs, je remercie très sincèrement et dédie ce travail à toute l'équipe du LAUM et à toute l'équipe SATIE du Cnam. Enfin, bien évidemment, je remercie très sincèrement et dédie ce travail à toute ma famille et à tous mes amis(es).

Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS	7
LISTE DES FIGURES	8
LISTE DES TABLEAUX	11
Introduction générale	12
Chapitre 1 : État de l’art : Du transducteur acoustique au capteur chimique	15
1. Introduction	16
2. La piézoélectricité	16
2.1. Principe.....	16
2.2. Matériaux piézoélectriques.....	17
2.2.1. Tantalate de lithium.....	19
3. Ondes acoustiques et transducteurs	20
3.1. Les ondes acoustiques	20
3.2. Les transducteurs interdigités (IDTs)	23
3.2.1. Réponse fréquentielle d’un transducteur interdigité (IDT)	24
3.2.2. Types de transducteurs interdigités	27
3.2.2.1. Les transducteurs bidirectionnels	27
3.2.2.2. Les transducteurs unidirectionnels	27
4. Les capteurs.....	28
4.1. Définitions et principaux paramètres métrologiques.....	28
4.2. Les capteurs à ondes acoustiques	30
4.2.1. Ligne à retard.....	30
4.2.2. Les résonateurs SAW	31
4.2.3. Lignes à retard réfléchives	32
4.3. Du capteur physique au capteur chimique.....	33
4.3.1. Les capteurs à ondes de volume ou BAW (pour Bulk Acoustic Wave).....	33
4.3.1.1. Les microbalances à quartz	33
4.3.1.2. Résonateurs FBAR (Film Bulk Acoustic Resonator).....	36
4.3.2. Capteurs à ondes acoustiques de surface ou SAW (Surface Acoustic Wave).....	37
4.3.2.1. Les capteurs à ondes de Rayleigh.....	37
4.3.2.2. Les capteurs à ondes de Bleustein Gulyaev.....	39
4.3.2.3. Les capteurs à ondes acoustiques de surface à cisaillement horizontal (SH-SAW). 40	
4.3.2.4. Les capteurs à ondes de Love	41

5. État de l'art sur la modélisation et la simulation de capteurs à ondes acoustiques de surface par la méthode des éléments finis.....	44
6. L'analyte d'intérêt : le zinc	46
7. Conclusion.....	47
Références bibliographiques du chapitre 1	48
Chapitre 2 : Techniques expérimentales et processus de fabrication des capteurs SAW en salle blanche du LAUM	59
1. Introduction	60
2. La salle blanche	60
3. Techniques en salle blanche	62
3.1. La pulvérisation cathodique (Sputtering)	62
3.1.1. Principe de la pulvérisation cathodique de courant direct (DC).....	63
3.1.2. Principe de la pulvérisation cathodique radiofréquence (RF)	64
3.2. La photolithographie	66
3.2.1. L'enduction	67
3.2.2. L'insolation	68
3.3. Techniques de caractérisation morphologique	70
3.3.1. La profilométrie mécanique	70
3.3.2. La microscopie optique	71
4. Caractérisation électrique des dispositifs SAW.....	71
5. Géométrie et dessin de masque du dispositif SAW.....	72
6. Optimisation du procédé de fabrication : description des étapes technologiques et caractérisation des capteurs SAW	73
6.1. Nettoyage du substrat	73
6.2. Enrésinement	73
6.3. Exposition aux rayonnements UV.....	75
6.4. Recuit d'inversion	75
6.5. Développement de la résine.....	75
6.6. Dépôt des couches métalliques (Cr/Au) par pulvérisation cathodique (Sputtering)	76
7. Réalisation des capteurs à ondes de Love avec SU-8.....	79
7.1. Choix du matériau de la couche de guidage.....	79
7.2. Description de dessin du masque de SU-8 (niveau2)	79
7.3. Processus du dépôt de SU-8	80
7.4. Métallisation de la zone sensible.....	81
8. Conclusion.....	83
Références bibliographiques du chapitre 2	84

Chapitre 3 : Modélisation analytique et simulation par éléments finis : outils d’optimisations pour améliorer la sensibilité des capteurs SAW confrontation calculs/expériences	86
1. Introduction	87
2. Modélisation, réalisation : étude comparée	88
2.1. Matériaux et méthodes : Outils numériques	88
2.1.1. Modélisation physique par éléments finis	88
2.1.2. Présentation du logiciel COMSOL Multiphysics	89
2.2. Résultats des calculs et discussion	92
2.2.1. Modélisation analytique par MATLAB	92
2.2.2. Simulation numérique par COMSOL.....	96
2.2.2.1. Modèles 3D	96
2.2.2.1. Modèles 2D	99
2.2.3. Dépendance de la sensibilité du dispositif SAW à la fréquence de fonctionnement.....	102
2.2.4. Le mode de Love, l’autre voie d’amélioration de la sensibilité du dispositif SAW.....	105
2.2.4.1. Optimisation de l’épaisseur de la couche de Love	105
2.2.4.2. Caractérisation électrique des dispositifs réalisés avec SU-8.....	108
3. Validation expérimentale des structures réalisées en tant que capteurs chimiques.....	109
3.1. Matériaux et méthodes	110
3.1.1. Cellule pour les mesures gravimétriques.....	110
3.1.2. Fonctionnalisation des surfaces de capteurs à ondes acoustiques de surface SAW	111
3.2. Détection des ions zinc.....	114
3.2.1. Suivi de complexation de zinc.....	114
3.2.2. Estimation des paramètres représentatifs de la reconnaissance.....	117
3.2.3. Estimation de la sensibilité.....	118
4. Conclusion.....	119
Références bibliographiques du chapitre 3.....	121
Conclusion générale et perspectives.....	124
Annexe.....	127

LISTE DES ABREVIATIONS

Ac	<i>Anticorps</i>
ADN	<i>Acide Désoxyribonucléique</i>
Ag	<i>Antigène</i>
BAW	<i>Bulk Acoustic Wave</i>
CCD	<i>Charge Coupled Device</i>
COV	<i>Composés Organiques Volatils</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DC	<i>Direct Current</i>
DCM	<i>Dichlorométhane</i>
DMMP	<i>Diméthylméthylphosphonate</i>
DPGME	<i>Di Propylene Glycol Methyl Ether</i>
EDP	<i>Équations aux Dérivées Partielles</i>
ETM	<i>Éléments Traces Métalliques</i>
FBAR	<i>Film Bulk Acoustic Resonator</i>
FEM	<i>Finite Element Method</i>
HBs	<i>Antigène de l'Hépatite B</i>
HMDS	<i>Hexaméthylidisilazane</i>
IDT	<i>Interdigitées</i>
IgM	<i>Immunoglobulines M</i>
K_d	<i>Constante de Dissociation</i>
LGS	<i>Langasite</i>
LOD	<i>Limit of Detection</i>
LSAW	<i>Leaky Surface Acoustic Wave</i>
MATLAB	<i>MATrix LABoratory</i>
MDPI	<i>MultiDose Powder Inhalers</i>
MEMS	<i>Micro Electro Mechanical Systems</i>
MIP	<i>Molecular Imprinted Polymer</i>
NTC	<i>Nanotubes de Carbone</i>
OMS	<i>Organisation Mondiale de la Santé</i>
PDMS	<i>Polydiméthylsiloxane</i>
PEB	<i>Post Exposure Bake</i>
PIB	<i>Polyisobutylène</i>
PMMA	<i>Poly méthacrylate de méthyle</i>
PVDF	<i>Polyfluorure de vinylidène</i>
PVDF-TrFE	<i>Polyvinylidènefluorure-co-trifluoroéthylène</i>
PZT	<i>Titano Zirconate de Plomb</i>
QCM	<i>Quartz Crystal Microbalance</i>
RF	<i>Radio Frequency</i>
SAW	<i>Surface Acoustic Wave</i>
SH-SAW	<i>Shear Horizontal Surface Acoustic Wave</i>
SPICE	<i>Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis</i>
SPUDT	<i>Single Phase Unidirectional Transducer</i>
SSBW	<i>Surface Skimming Bulk Wave</i>
SPR	<i>Surface Plasmon Resonance</i>
TCF	<i>Temperature Coefficient of Frequency</i>
UV	<i>Ultraviolet</i>
VCO	<i>Voltage Controlled Oscillator</i>
VHDL	<i>VSHIC (Very High Speed Integrated Circuit) Hardware Description Language</i>

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Maille hexagonale composée d'atomes de silicium et d'atomes d'oxygène avant (a) et après (b) une contrainte mécanique.....	17
Figure 1.2 : Structure trigonale du tantalate de lithium.....	20
Figure 1.3 : Schéma d'un séisme	21
Figure 1.4 : Propagation des ondes sismiques à la surface et dans le volume de la terre.....	22
Figure 1.5 : Exemples d'application des ondes acoustiques et échelle de fréquence correspondante ..	22
Figure 1.6 : Excitation des ondes acoustiques de surface à l'aide de peignes interdigités ($\lambda =$ périodicité des peignes, $W =$ ouverture, $L =$ Longueur).....	23
Figure 1.7 : Coupe transversale d'une partie d'un IDT	24
Figure 1.8 : Relation entre la périodicité du transducteur et les ondes excitées de manière cohérente	25
Figure 1.9 : Réponse calculée du transducteur IDT en sinus cardinal de X ($\text{sin}(X)/X$)	26
Figure 1.10 : Transducteur bidirectionnel	27
Figure 1.11 : Géométries de quelques transducteurs unidirectionnels (SPUDT) utilisant des géométries asymétriques suivant l'axe de propagation.....	28
Figure 1.12 : Schéma de principe d'un capteur	29
Figure 1.13 : Représentation schématique d'une ligne à retard ; τ représente le temps de transit entre les IDTs	30
Figure 1.14 : Configuration d'un résonateur SAW monoport.....	31
Figure 1.15 : Configuration d'un résonateur SAW biport.....	32
Figure 1.16 : Dispositif SAW sans fil en configuration ligne à retard réfléchissante	32
Figure 1.17 : Schéma de principe d'un capteur chimique.....	33
Figure 1.18 : Schéma d'une microbalance à Quartz (QCM).....	34
Figure 1.19 : Résonateur acoustique en volume à film mince (Thin Film Bulk Acoustic Resonator) ..	36
Figure 1.20 : Représentation schématique d'une Onde de Rayleigh	38
Figure 1.21 : Vue schématique de propagation d'ondes de Bleustein Gulyaev dans un matériau piézoélectrique.....	40
Figure 1.22 : Propagation des ondes de cisaillement « Shear Horizontal-SAW (SH-SAW) »	41
Figure 1.23 : Principe d'un dispositif à ondes de Love	42
Figure 2.1 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique DC	64
Figure 2.2 : Schéma de principe de pulvérisation cathodique RF (RF Sputtering).....	65
Figure 2.3 : Photo du bâti de pulvérisation cathodique MP 450S	66
Figure 2.4 : Schéma récapitulatif des différentes étapes du procédé photolithographique	67
Figure 2.5 : Dispositif de dépôt de résine : tournette de type RC5 (Süss).....	67
Figure 2.6 : Photographie de l'aligneur de masques MA6/BA6	68
Figure 2.7 : Photographie du masque sur sodalime de dispositifs SAW.....	69
Figure 2.8 : Schéma du principe de mesure d'une épaisseur par profilomètre.....	70
Figure 2.9 : Photographie du profilomètre Dektak 8.....	70
Figure 2.10 : Microscopes optiques disponibles en salle blanche du LAUM	71
Figure 2.11 : Photographie de l'analyseur de réseau de type HP8711C	71
Figure 2.12 : a) Caractéristiques de la géométrie de notre dispositif SAW ; b) Vue détaillée de la double ligne à retard	72
Figure 2.13 : Dépôt de résine AZ5214 sur la surface du substrat à l'aide de la tournette	74
Figure 2.14 : Mesure de l'épaisseur de la résine AZ5214 à l'aide du profilomètre.....	74
Figure 2.15 : Insolation de la résine à travers le masque à l'aide de MA6/BA6.....	75
Figure 2.16 : Développement de la résine	76
Figure 2.17 : Photographie de la plaquette du tantalate après le dépôt métallique	77
Figure 2.18 : Enlèvement de la résine dans un bain d'acétone et obtention des dispositifs SAW.....	77

Figure 2.19 : Photographie des capteurs SAW réalisés sur un substrat en LiTaO_3 dans la salle blanche du LAUM.....	78
Figure 2.20 : Schémas représentatifs des procédés de fabrication des capteurs SAW.....	78
Figure 2.21 : Zooms sur une ligne à retard : transducteur émetteur (a), zone sensible (b) et transducteur récepteur (c).....	79
Figure 2.22 : a) Dessin de masque de niveau 2 (SU-8) superposé avec le niveau 1 (dispositifs SAWs), b) Dimensions du deuxième niveau de masque.....	80
Figure 2.23 : Procédé du dépôt de SU-8.....	81
Figure 2.24 : a) Dessin du masque du troisième niveau superposé aux niveaux 1 et 2 ; b) Dimensions du troisième niveau de masque.....	82
Figure 2.25 : Procédé de réalisation de la zone sensible	82
Figure 3.1 : Interface du logiciel COMSOL Multiphysics.....	91
Figure 3.2 : Les modules complémentaires pour COMSOL Multiphysics	91
Figure 3.3 : Vue schématique d'un circuit équivalent d'un transducteur IDT, qui prend en compte les ondes acoustiques de surface.....	92
Figure 3.4 : Organigramme de la stratégie de modélisation.....	93
Figure 3.5 : Spectres S21 mesuré, par analyseur de réseaux, et calculé, par MATLAB, de la ligne à retard en fonction de la fréquence	94
Figure 3.6 : Vue schématique d'un circuit équivalent d'un transducteur IDT, qui prend en compte les ondes acoustiques de volume	95
Figure 3.7 : Fonctions de transfert mesurée et calculée de la ligne à retard du dispositif SAW avec prise en compte des ondes de volume	95
Figure 3.8 : a) Géométrie 3D du dispositif SAW ; b) : Maillage pour la simulation numérique	96
Figure 3.9 : Spectre S21 simulé (modèle 3D COMSOL) avec 2 paires en doubles doigts	97
Figure 3.10 : Spectre S21 expérimental du capteur SAW réel avec 30 paires en doubles doigts	97
Figure 3.11 : Géométrie 3D du dispositif SAW modélisée par COMSOL (configuration ligne à retard avec 30 paires en doubles doigts).....	98
Figure 3.12 : Spectres S21 simulé (modèle 3D COMSOL : 30 paires en doubles doigts avec une zone sensible de 80 μm de long) et mesuré de la ligne à retard.....	99
Figure 3.13 : Géométrie 2D du dispositif SAW modélisée par COMSOL	99
Figure 3.14 : Spectre S21 simulé par COMSOL (modèle 2D, 30 paires en doubles doigts avec une zone sensible de 80 μm de long)	100
Figure 3.15 : Spectres S21 simulés pour différentes largeurs de la zone centrale.....	101
Figure 3.16 : Spectres S21 simulé (modèle 2D COMSOL : 30 paires en doubles doigts avec une zone sensible de 8 mm de long) et mesuré de la ligne à retard.....	101
Figure 3.17 : Spectre S21 simulé de la ligne à retard SAW	102
Figure 3.18 : Structure du dispositif SAW pour la détection du dichlorométhane.....	103
Figure 3.19 : Courbes de sensibilité pour les structures SAW (104 MHz et 208 MHz) en tant qu'un capteur du gaz.....	104
Figure 3.20 : Spectres S21 simulé et mesuré de la ligne à retard SAW	104
Figure 3.21 : Structure du dispositif à ondes de Love pour la détection du dichlorométhane	106
Figure 3.22 : Variation de la sensibilité du capteur SU8-SAW, en fonction de l'épaisseur de la couche de Love.....	106
Figure 3.23 : Spectres S21 simulés pour le capteur SAW nu et les capteurs SAWs revêtus de couches en SU-8 (déposée uniquement sur la zone sensible (de 8 mm de long) du capteur SAW)	108
Figure 3.24 : Variation des spectres S21 en fonction de l'épaisseur de la couche de SU-8.....	109
Figure 3.25 : Vue d'ensemble des différentes parties du système d'intégration du capteur SAW : le support mécanique, le circuit fluide et la pompe péristaltique.....	111
Figure 3.26 : Variations fréquentielles du module de la fonction de transfert du capteur SAW-104 MHz nu et fonctionnalisé par la molécule d'antracène	113

Figure 3.27 : Variations fréquentielles du module de la fonction de transfert du capteur SAW-208 MHz nu et fonctionnalisé par la molécule d'anthracène	113
Figure 3.28 : a) Suivi temporel de la variation de la phase de capteur SAW 104 MHz fonctionnalisé par la molécule TDP-AN, en réponse à la détection des ions de zinc d'une solution à 10^{-6} M ; b) Variations de phase cumulatives à la suite de détections successives des ions de zinc	114
Figure 3.29 : a) Suivi temporel de la variation de la phase de capteur SAW 208 MHz fonctionnalisé par la molécule TDP-AN à la suite de l'injection des ions de zinc d'une concentration de 10^{-6} M ; b) Variations de phase cumulative vis-à-vis les ions de zinc.....	115
Figure 3.30 : Variations cumulatives de la phase pour les deux capteurs TDP-AN/SAW 104 et 208 MHz, en fonction de la concentration des ions Zn^{2+}	116
Figure 3.31 : Pente à l'origine des courbes phase/concentration pour les capteurs SAW 104 et 208 MHz.....	118

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Propriétés électroacoustiques, avantages et inconvénients des matériaux piézoélectriques les plus utilisés.....	18
Tableau 1-2 : Quelques revues sur les différentes caractéristiques des principaux matériaux utilisés comme couche de guidage pour les dispositifs à ondes de Love	43
Tableau 2-1 : Nombre des particules émises à la suite d'une activité donnée	60
Tableau 2-2 : Norme américaine 209E pour la classification des salles à empoussièrement contrôlé..	61
Tableau 3-1 : Paramètres d'entrée pour la modélisation du dispositif SAW réalisé sur un substrat piézoélectrique en tantalate de lithium	93
Tableau 3-2 : Valeurs de limite de détection LOD de capteurs TDP-AN/SAWs	116
Tableau 3-3 : Valeurs de constantes de dissociation et de coefficients de Hill de capteurs SAW TDP-AN/Zn ²⁺	117

Introduction générale

Mise en œuvre depuis des années pour les composants électroniques, la télécommunication, et plus particulièrement de la téléphonie mobile, la technologie d'ondes acoustiques de surface (SAW en anglais pour Surface Acoustic Waves) a connu récemment un essor considérable dans le domaine des capteurs chimiques et biologiques. Ces capteurs sont formés d'un récepteur, qui permet la reconnaissance sélective d'une espèce cible, appelé analyte, et d'un transducteur SAW qui traduit cette reconnaissance en une variation de phase (ou de fréquence) et de perte d'insertion. Ce développement des capteurs SAW a été motivé par une forte évolution des normes environnementales, notamment celles liées au contrôle des rejets industriels des polluants, et les avancées considérables dans le domaine médical. Le défi majeur étant de détecter des quantités de plus en plus faibles, en un minimum de temps, avec une grande spécificité et sans marquage préalable des cibles.

Plusieurs travaux ont été menés conjointement par les Laboratoires SATIE et LAUM pour la détection de divers types d'analytes à l'aide de capteurs SAW fonctionnant à 104 MHz. Ce travail s'inscrit dans la continuité et porte sur la conception et la réalisation de capteurs à ondes acoustiques de surface plus sensibles que ceux déjà réalisés. Deux voies ont été envisagées pour augmenter la sensibilité : accroître la fréquence de fonctionnement ou confiner l'énergie acoustique à proximité de la surface du capteur, en déposant une couche de guidage sur la zone sensible des dispositifs SAW (passage en mode de Love). Dans un cas comme dans l'autre, le recours à la modélisation et à la simulation numérique dans les phases d'optimisation, permet un gain de temps et d'argent considérables avant l'étape de réalisation.

Dans cette thèse, nous avons exploré les deux voies, le passage au mode de Love en utilisant une résine époxyde, la SU-8, comme couche guide d'onde, et la montée en fréquence. C'est vers cette dernière option que nous avons accentué nos efforts *in fine*. Une modélisation analytique, par MATLAB, et par éléments finis, avec COMSOL, a permis de simuler et de comparer les performances métrologiques théoriques des capteurs SAW fonctionnant à 104 et 208 MHz avant de les réaliser en salle blanche. Ces deux capteurs gravimétriques ont été ensuite fonctionnalisés avec un dérivé d'anthracène et utilisés en tant que capteurs chimiques pour la détection d'ions zinc en milieu aqueux. Le zinc est en effet un ion lourd présent à des concentrations relativement élevées dans la rivière Sarthe (région du Mans). Cette validation des dispositifs SAW est en effet primordiale avant d'envisager leur utilisation en milieu réel.

Ce manuscrit est subdivisé en trois chapitres :

Le **chapitre 1** présente une étude bibliographique qui aborde la notion de piézoélectricité ainsi que les principaux matériaux utilisés et leurs propriétés. Il revient sur les principales configurations adoptées pour les différents types de capteurs gravimétriques, et plus particulièrement les capteurs à ondes acoustiques de surface à cisaillement horizontal (SH-SAW) et à ondes de Love. Ses derniers étant davantage détaillés en annexe 1. Ensuite, un état de l'art est présenté sur les outils et méthodes de simulations et modélisations, plus particulièrement sur la méthode des éléments finis et le logiciel COMSOL, appliqués aux lignes à retard. Il se clôt enfin par une brève présentation sur le zinc en tant qu'analyte d'intérêt de façon général et plus particulièrement pour la rivière Sarthe ; un état de l'art portant sur les ions lourds métalliques et les techniques de leur détection faisant l'objet de l'annexe 2.

Le **chapitre 2** est dédié au process de fabrication. Une première partie est dédiée à la présentation des différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées en salle blanche. La seconde partie concerne la présentation du process optimisé qui a permis la fabrication des dispositifs SAW, avec et sans SU-8, sur un substrat piézoélectrique en tantalate de lithium. Un souci du détail a été accordé à cette partie, compte-tenu de la dépendance étroite de la réussite de fabrication des capteurs à une multitude de paramètres expérimentaux.

Le **chapitre 3** est consacré à la présentation des résultats de simulations et modélisations, puis aux résultats gravimétriques expérimentaux, obtenus avec les capteurs que nous avons réalisés sur la base des optimisations numériques. En premier, le logiciel MATLAB sera utilisé pour simuler rapidement le comportement électrique des dispositifs SAW. Plusieurs modèles pouvant être mis en œuvre pour les calculs MATLAB, seront brièvement présentés. Un seul sera considéré, puis adapté pour tenir compte des ondes de surface et de volume. Par la suite, la simulation par méthode d'éléments finis (MEF) sera considérée, via le logiciel COMSOL Multiphysics, dans l'ensemble des investigations. Les premières simulations seront menées sur un dispositif existant, un capteur SAW fonctionnant à 104 MHz avec des modèles 2D et 3D. Une phase d'optimisation, avec des études comparées calcul/expérience, sera menée avec comme visée, la validation du modèle 2D à utiliser pour simuler de nouvelles structures. Pour simuler l'augmentation de la sensibilité avec la fréquence de fonctionnement, un capteur SAW de gaz sera modélisé pour les deux fréquences 104 et 208 MHz. Sur la base des résultats des

calculs, une nouvelle structure optimisée a été réalisée et testée pour la détection des ions zinc.

Ce chapitre reviendra enfin sur la méthode de fonctionnalisation des deux capteurs de façon à les utiliser en tant que capteurs chimiques pour la détection des ions zinc dans un milieu liquide. Les résultats expérimentaux obtenus seront ensuite comparés en termes de limite de détection (L.O.D), d'affinité vis-à-vis des ions Zn^{2+} (constante de dissociation) et de sensibilité.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale dans laquelle nous revenons sur les principaux résultats obtenus. Enfin une ouverture sur la suite possible de ce travail est présentée succinctement.

Chapitre 1 : État de l'art : Du transducteur acoustique au capteur chimique

1. Introduction

La première partie de ce chapitre est dédiée à une présentation succincte de la piézoélectricité et des matériaux piézoélectriques. Seront par la suite abordés les dispositifs à ondes acoustiques, et plus particulièrement les dispositifs à ondes acoustiques de surface à cisaillement horizontal (SH-SAW) et à ondes de Love. Ces deux dispositifs étant à base de transducteur interdigités (IDT), nous présenterons donc leur principe de fonctionnement, leurs différents types, ainsi que leur réponse fréquentielle. La troisième partie de ce chapitre vise à présenter les précédents travaux de modélisation et de simulation des capteurs à ondes acoustique par la méthode des éléments finis. La dernière partie de ce chapitre est dédiée à l'ion zinc, largement présent dans la rivière Sarthe.

2. La piézoélectricité

2.1. Principe

Jacques et Pierre Curie ont découvert la piézoélectricité en 1880 en observant certains cristaux se polariser électriquement lorsqu'ils sont soumis à une pression mécanique [1-2]. La piézoélectricité est un phénomène de couplage de l'énergie électrique et de l'énergie mécanique. Il est relié à la capacité de certains matériaux à générer un potentiel électrique sous l'effet d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique directe), et inversement à produire une contrainte mécanique sous l'effet d'un champ électrostatique (effet piézoélectrique inverse). La piézoélectricité concerne uniquement les matériaux dont les barycentres des charges positives et négatives peuvent être séparés sous l'effet d'une contrainte mécanique. L'exemple type est celui d'une maille hexagonale formée d'atomes de silicium, portant une charge électrique positive, et d'atomes d'oxygène portant une charge négative. La Figure 1.1.a montre qu'en l'absence de contrainte mécanique les barycentres des charges positives et négatives sont confondus. La déformation de la même maille sous l'effet d'une contrainte mécanique induit l'apparition d'un moment dipolaire au sein (Figure 1.1.b) du matériau.

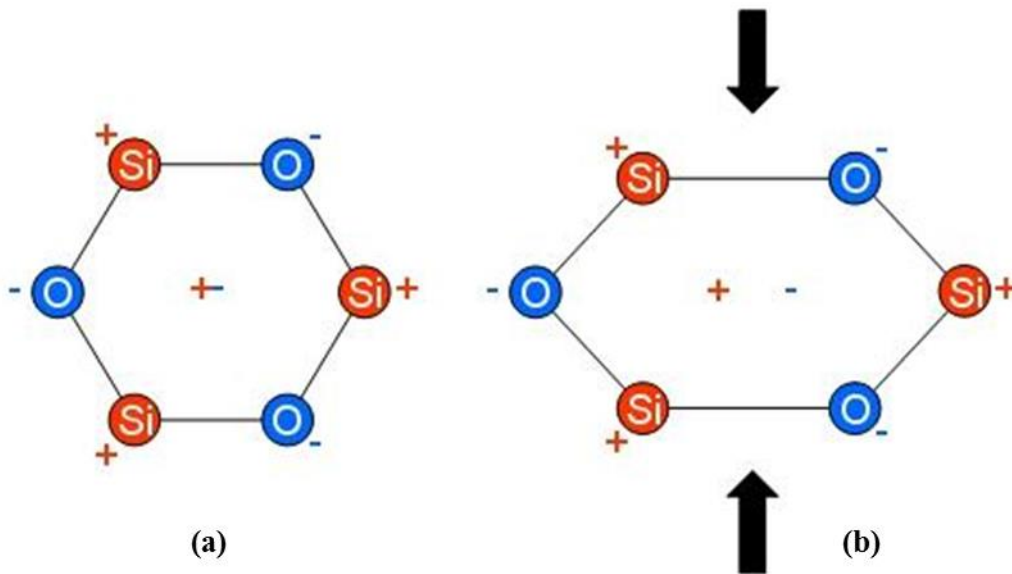


Figure 1.1: Maille hexagonale composée d'atomes de silicium et d'atomes d'oxygène avant (a) et après (b) une contrainte mécanique

2.2. Matériaux piézoélectriques

Il existe cinq grandes catégories de matériaux piézoélectriques : les cristaux, les céramiques, les couches minces à base d'AlN ou de ZnO, les polymères et les piézocomposites. Ces matériaux diffèrent par leurs propriétés physiques, thermiques, optiques, mécaniques, électriques et élastiques. À chacune de ces propriétés sont associées des constantes et coefficients particuliers, tels que les constantes élastiques et le coefficient de couplage électromagnétique. Le choix de la nature et du type du matériau piézoélectrique est largement dicté par l'application envisagée. Dans le domaine des capteurs, les paramètres clés sont la vitesse de propagation des ondes de surface, l'impédance acoustique, les coefficients de couplage électromécanique et de température / fréquence.

Le coefficient de couplage électromécanique (K^2) caractérise l'efficacité de la conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique et vice versa. Il est calculé à partir de la relation (Éq. 1.1) et s'exprime en % :

$$K^2 \simeq \frac{\text{Énergie électrique stockée}}{\text{Énergie mécanique fournie}} \quad (\text{Éq 1.1})$$

Plus la valeur de K^2 est élevée, meilleure est donc la conversion des signaux mécaniques en électriques et réciproquement.

Le coefficient de température / fréquence (TCF : Temperature Coefficient of Frequency) traduit la dérive de la fréquence sous l'effet de la température. Ce coefficient est donné par l'expression suivante [3] :

$$T_{CF} = \frac{1}{f_0} \frac{\Delta f_0}{\Delta T} \quad (\text{Éq 1.2})$$

Le tableau 1-1 récapitule les caractéristiques de différents types de matériaux piézoélectriques, ainsi que leurs avantages et inconvénients [4-15].

Tableau 1-1 : Propriétés électroacoustiques, avantages et inconvénients des matériaux piézoélectriques les plus utilisés

Matériau substrat	Vitesse de l'onde (m/s)	Coefficient de couplage K ² (%)	Coefficient de dérive en température CTF (ppm/°C)	Avantages	Inconvénients
ST-X Quartz	3159	0,11	0	Peu couteux, TCF=0	Faible valeur de couplage électromécanique
Y-Z LiNbO ₃	3487	4,80	94	- Fort couplage électromécanique - Faible niveau d'atténuation	- TCF élevée - Fragile
128Y-X LiNbO ₃	3992	5,6	75		
64Y-X LiNbO ₃	4742.5	11,3	80		
41Y-X LiNbO ₃	4792	17.2	50		
Y-Z LiTaO ₃	3230	0,74	35	- Fort couplage électromécanique, - Bon compromis TCF/K ²	Fragile
36°Y-X LiTaO ₃	4160	5	32		
42°YX-LiTaO ₃	4022	7,6	40		
(0, 138.5, 26.8) La ₃ Ga ₅ SiO ₁₄	2734	0,34	~0	Possibilité d'utilisation à très haute température	Fortes pertes en propagation à haute température
(10, 150, 34) La ₃ Ga ₅ SiO ₁₄	2829	0,47	-1		
Titano-Zirconate de Plomb : PZT	3900	20-35		- Très fort coefficient de couplage - Forte constante piézoélectrique	- Gravure difficile - Nécessite une polarisation afin d'observer l'effet

				(d33)	piézoélectrique
(0001) AlN	5607	0,30	19	<ul style="list-style-type: none"> - Isolant électrique. - Fonctionnement à haute fréquence et à température élevée. - Compatible avec la technologie CMOS - Peut être déposé sur des substrats non piézoélectriques 	Faiblement piézoélectrique
(001)-<110> GaAs	2864	0,07	35		Faible couplage Faible résistivité Prix élevé
ZnO	2645	1,8	15	Bon couplage électromécanique	Conducteur à haute température
Polyfluorure de vinylidène : PVDF	2600	15	-	Flexible	Forte atténuation des ondes

Pour les micro- capteurs réalisés lors de ces travaux de thèse, nous avons utilisé le tantalate de lithium comme substrat piézoélectrique. Il sera présenté plus en détail dans le paragraphe qui suit.

2.2.1. Tantalate de lithium

Le tantalate de lithium, de formule LiTaO_3 , est un solide cristallin (Figure 1.2) translucide qui permet de transmettre des longueurs d'ondes entre 400 nm et 4500 nm. Il a une densité de 7460 kg/m^3 et son point de diffusion se trouve à 1650°C . Le tantalate de lithium possède des propriétés piézoélectriques et optiques qui font de lui un excellent candidat pour des applications dans les domaines de télécommunications (téléphone portable), de modulateurs optiques, de détecteurs de mouvement, et pour la réalisation de capteurs chimiques et biologiques.

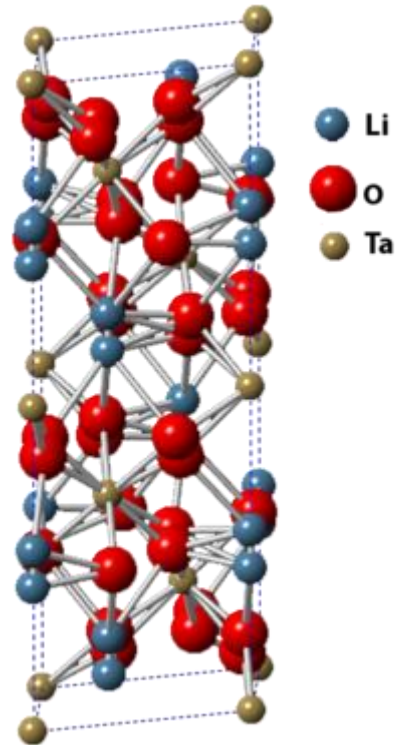


Figure 1.2 : Structure trigonale du tantalate de lithium

Durant ce travail de thèse, nous avons utilisé le tantalate de lithium comme substrat piézoélectrique en raison de son fort coefficient de couplage électromécanique et de sa constante diélectrique élevée. Nous avons par ailleurs choisi la coupe 36° rot du cristal qui favorise la propagation des ondes de cisaillement transversal [16].

3. Ondes acoustiques et transducteurs

3.1. Les ondes acoustiques

Les premières ondes acoustiques ont été observées lors de tremblements de terre ou de séismes. Les vibrations engendrées (ondes sismiques) se propagent en effet dans toutes les directions et peuvent causer de très nombreux dégâts aussi bien matériels qu'humains. L'hypocentre est généralement localisé dans les profondeurs de la couche terrestre, alors que l'épicentre est situé en surface à la verticale du foyer (Figure 1.3).

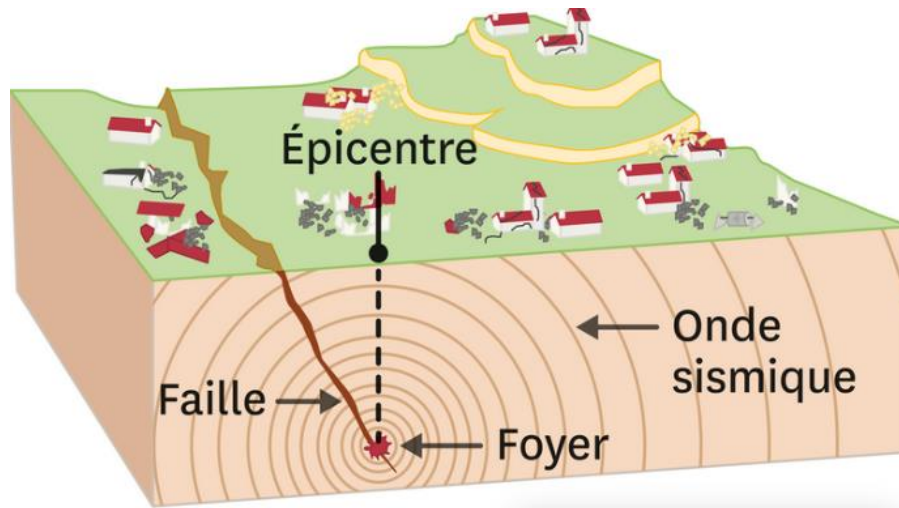


Figure 1.3 : Schéma d'un séisme [17]

Les ondes sismiques sont des ondes élastiques, elles peuvent ainsi traverser un milieu sans le modifier durablement. L'impulsion de départ « pousse » des particules élémentaires, qui, à leurs tours vont « pousser » d'autres particules et reprendre leur place, et ainsi de suite¹.

On distingue deux types d'ondes sismiques :

- Les ondes de volume : elles se propagent à l'intérieur du globe et leur vitesse de propagation augmente avec la profondeur. Il s'agit d'ondes de compression primaires (P) et d'ondes secondaires (S) de cisaillement,
- Les ondes surface, moins rapides que les ondes de volume, mais avec des amplitudes qui sont généralement plus fortes. On distingue les ondes de Love et les ondes de Rayleigh.

La Figure 1.4 illustre la propagation des ondes sismiques à la surface et dans le volume de la terre

¹ <http://musee-sismologie.unistra.fr/comprendre-les-seismes/notions-pour-petits-et-grands/notions-de-base/ondes-sismiques/>

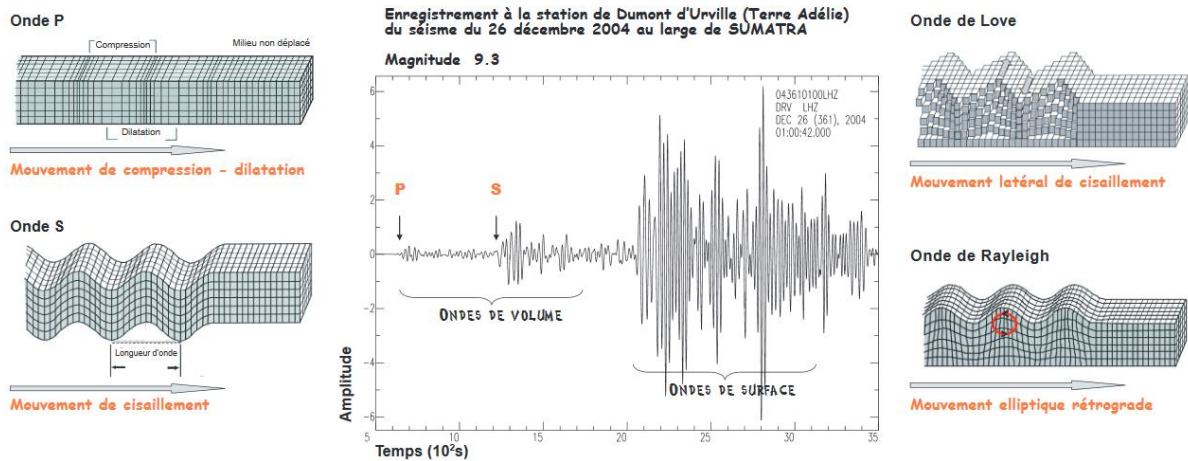


Figure 1.4 : Propagation des ondes sismiques à la surface et dans le volume de la terre [18]

Les ondes acoustiques s'observent au quotidien à toutes les échelles et dans des applications diverses et variées : la propagation du son dans l'air, la détection par sonar, l'échographie, ou encore les télécommunications sans fil. La gamme de longueur d'ondes correspondante s'étend du mètre, dans le cas des séismes, au micromètre dans le cas des télécommunications radiofréquence [19]. Des exemples d'application des ondes acoustiques et les fréquences qui leur sont associées sont présentées dans la Figure. 1.5.

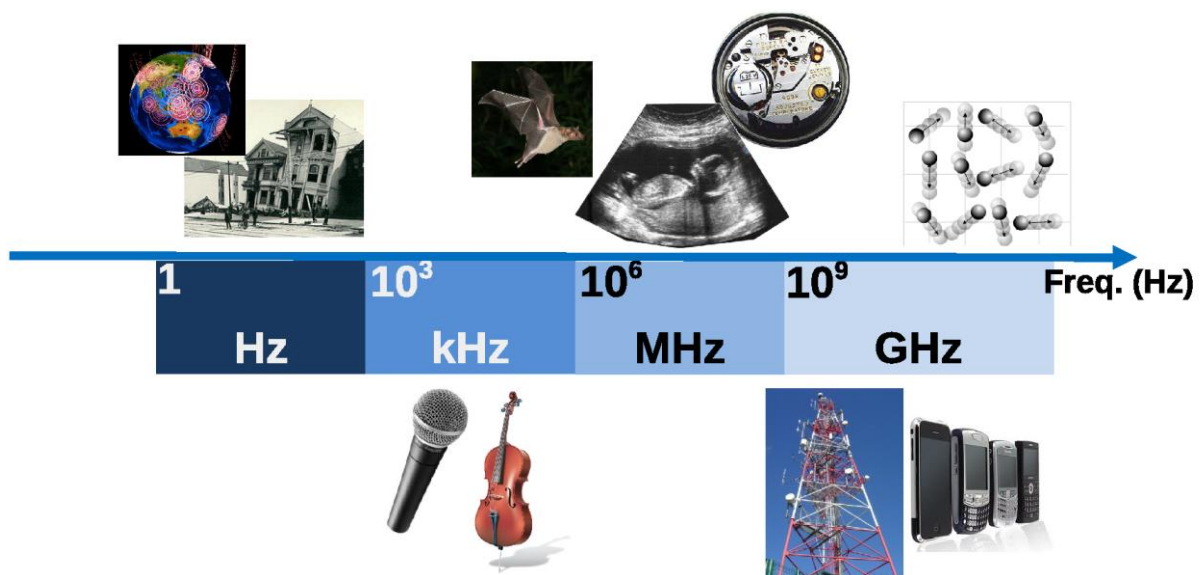


Figure 1.5 : Exemples d'application des ondes acoustiques et échelle de fréquence correspondante [19]

Dans le cas des matériaux piézoélectriques, les ondes acoustiques sont générées par l'application d'une tension électrique sinusoïdale à l'aide d'électrodes interdigitées.

L'alternance de signes plus (+) et moins (-) induit une alternance de compressions et de dilatations mécaniques à l'intérieur et à la surface d'un substrat donné. Les caractéristiques de propagation de l'onde élastique produite (polarisation, direction de propagation, amplitude, vitesse de phase de l'onde) dépendent de la nature du matériau et de sa coupe cristallographique. Un autre élément clé conditionne la génération d'ondes acoustiques : la disposition et type d'électrodes interdigités.

3.2. Les transducteurs interdigités (IDTs)

White et al ont découvert, à l'Université de Californie en 1965, le principe de la génération et de la détection des ondes acoustiques de surface à l'aide des transducteurs à peignes interdigités (Inter Digital Transducers, IDT) déposées sur la surface d'un matériau piézoélectrique [20].

Le principe de base est le suivant : des transducteurs interdigités sont déposés en fine couche métallique d'une centaine de nanomètres sur des substrats piézoélectriques (Figure 1.6).

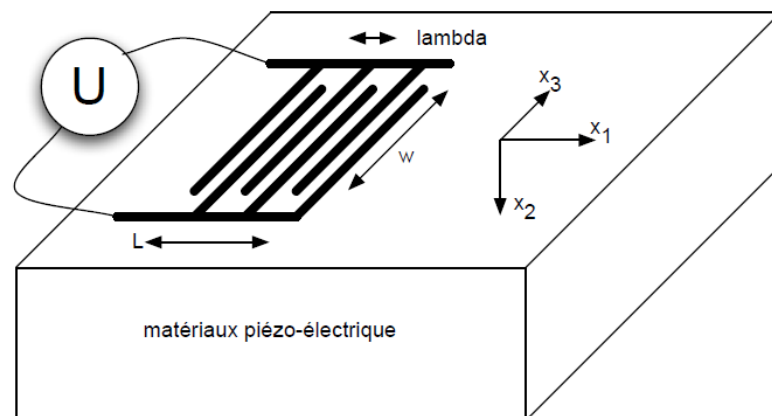


Figure 1.6 : Excitation des ondes acoustiques de surface à l'aide de peignes interdigités [21]
(λ = périodicité des peignes, w = ouverture, L = Longueur)

Pour créer les ondes acoustiques de surface, les peignes doivent être portés alternativement à des potentiels positifs (+VE) et négatifs (-VE). Une coupe transversale d'un transducteur IDT avec les lignes de champs électriques générés à l'intérieur d'un matériau piézoélectrique est présentée à titre d'exemple dans la Figure 1.7.

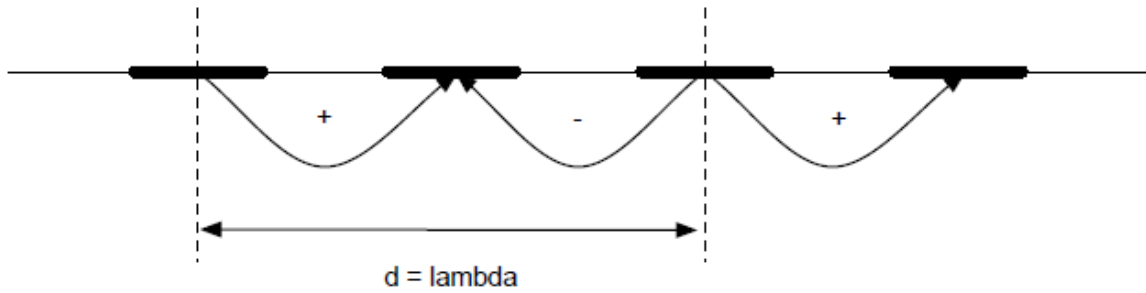


Figure 1.7 : Coupe transversale d'une partie d'un IDT [22]

3.2.1. Réponse fréquentielle d'un transducteur interdigité (IDT)

Chaque « doigt » d'un transducteur interdigité (IDT) peut être considéré comme une source discrète de génération d'ondes acoustiques à la surface d'un substrat piézoélectrique. Une fonction de transfert relie ensuite la tension V_I appliquée aux doigts du transducteur et le potentiel électrique associé aux ondes rayonnées dans chaque direction, selon l'équation (1.3).

$$\phi^{\pm} = \mu_s \cdot V_1 \quad (\text{Éq 1.3})$$

μ_s est une constante dépendante du substrat, ϕ^+ est le potentiel associé à la propagation de l'onde acoustique de surface vers la droite, alors que ϕ^- est le potentiel associé à l'onde se propageant vers la gauche [23]. Le paramètre μ_s étant indépendant de la fréquence, la réponse fréquentielle du transducteur provient donc principalement des interférences entre les contributions de doigts. Cette approximation est généralement effectuée lors de l'analyse de la diffusion des ondes à partir d'un ensemble d'éléments ; le facteur d'élément étant généralement considéré comme indépendant de la fréquence par rapport au facteur de champ.

Par ailleurs, lorsqu'un réseau de doigts d'un IDT est excité par un champ électrique, le potentiel électrique associée à l'onde se propage vers la direction droite ϕ^+ (évaluée à sa position z) est la somme vectorielle des contributions de chaque doigt (Éq. 1.4) :

$$\phi^+(z) = \mu_s \sum_{n=0}^{N_f-1} V_n e^{jk(z-z_n)} \quad (\text{Éq 1.4})$$

z_n est la position du nième doigt excitée avec une tension V_n , et N_f est le nombre total de doigts.

L'équation 1.5 ayant la forme d'une transformé de Fourier discrète de la séquence V_n , la réponse fréquentielle du dispositif est donc proportionnelle à la transformation de Fourier de la séquence des contributions de doigts du transducteur [24]. Si les doigts sont identiques, de nombre N_f , sont espacés périodiquement avec une période $d = \lambda$, et excités avec des tensions alternatives $V_n = (-1)^n V_0$, l'équation 1.4 devient :

$$\phi^+(0) = \mu_s V_0 \sum_{n=0}^{N_f-1} (-1)^n e^{-jnk d/2} \quad (\text{Éq 1.5})$$

La somme dans l'équation 1.5 est une série géométrique dont les éléments deviennent l'unité et s'ajoutent de manière constructive lorsque $kd / 2 = m \pi$, où m est un entier impair. C'est cette condition qui définit la relation entre la longueur d'onde λ d'un dispositif à ondes acoustiques de surface et la périodicité d du transducteur, pour une addition cohérente, comme le montre la Figure 1.8.

L'IDT excite les harmoniques impaires et les multiples impairs de la fréquence synchrone : $f_m = m f_1$.

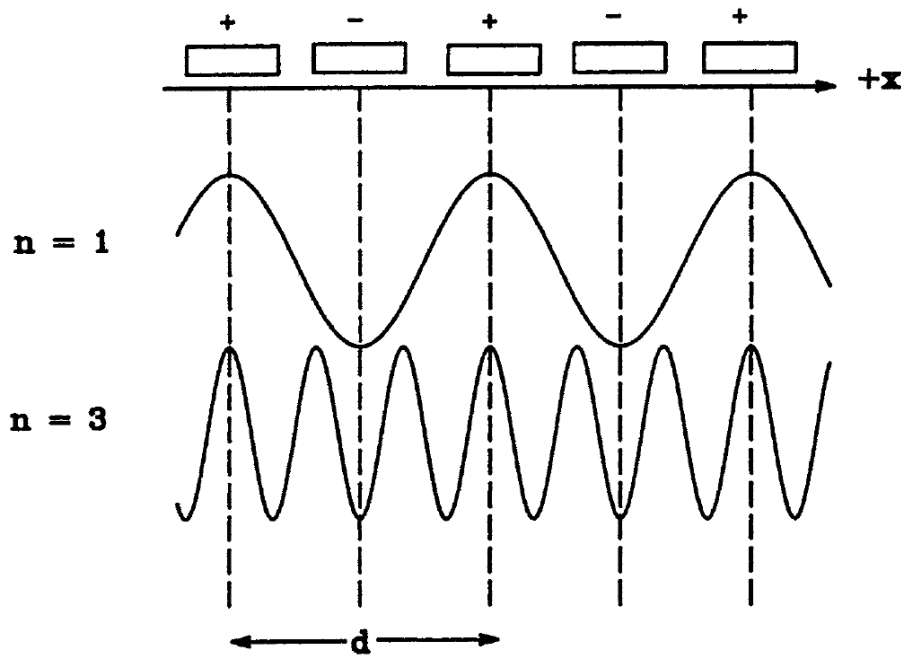


Figure 1.8 : Relation entre la périodicité du transducteur et les ondes excitées de manière cohérente [25]

En s'éloignant de la fréquence synchrone, l'ajout de composantes provenant de doigts individuels devient incohérente, ce qui donne lieu à la réponse fréquentielle suivante :

$$|\phi^+(f)| = |\text{sinc}(X)| = \frac{\sin(X)}{X} \text{ avec } X = \frac{N\pi(f - f_0)}{f_0} \quad (\text{Éq 1.6})$$

f_0 est la fréquence synchrone du transducteur et N_p le nombre de périodes IDT ou nombre de pair de doigts ($N_p = N_f / 2$). Le potentiel de l'onde en fonction du paramètre X , décrit par l'équation précédente, est représenté à la Figure 1.9.

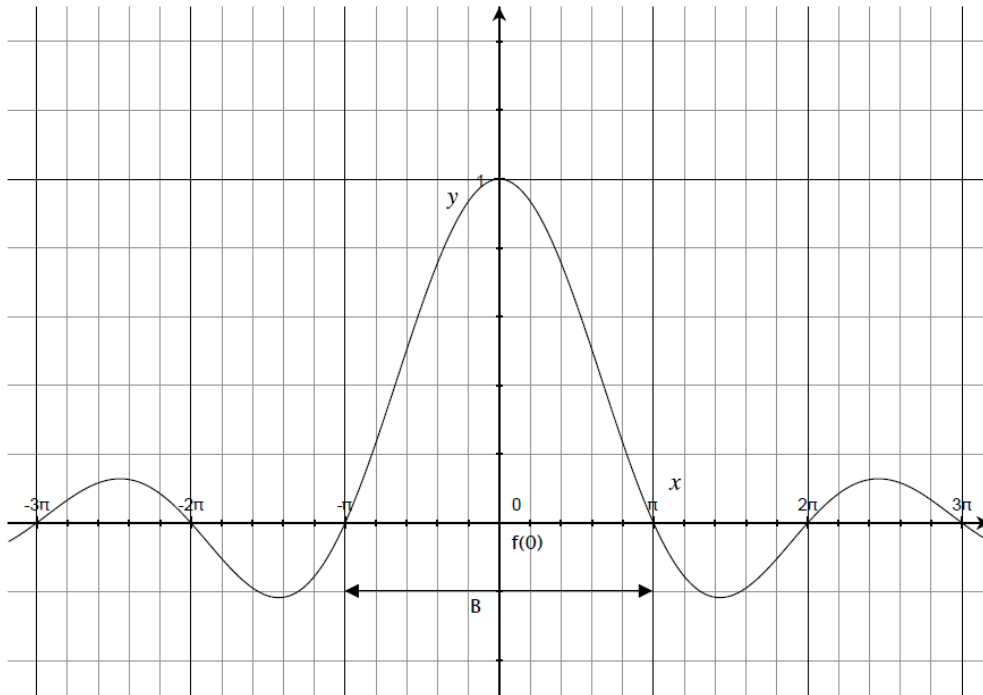


Figure 1.9 : Réponse calculée du transducteur IDT en sinus cardinal de X ($\sin(X)/X$) [22]

Lorsque X est un multiple de π , le potentiel ϕ^+ est nul : c'est le résultat de l'annulation complète entre les contributions des doigts. Par conséquent, l'intervalle de fréquence B entre les premières valeurs nulles de chaque côté de la fréquence synchrone est :

$$B = \frac{2}{N_p} \quad (\text{Éq 1.7})$$

Ainsi, la bande passante du transducteur B est inversement proportionnelle au nombre de doigts interdigités. Une bande passante étroite reste cependant souhaitable pour les applications d'oscillateurs, et ce afin d'éviter les oscillations parasites et améliorer la stabilité du signal.

En réalité, la réponse fréquentielle d'un transducteur interdigité est différente des calculs théoriques présentés dans les paragraphes précédents. Il existe toujours des « écarts » qui peuvent être liés aux procédés de fabrication en salle blanche, à la présence de défauts dans

les matériaux, ou encore des déficiences dans les appareils électriques de mesure (comme les analyseurs de réseaux et les générateurs de fonctions).

3.2.2. Types de transducteurs interdigités

Il existe plusieurs types de géométrie de transducteurs interdigités, le choix étant largement dépendant de l'application visée.

3.2.2.1. Les transducteurs bidirectionnels

Ce sont les premiers transducteurs interdigités développés pour générer les ondes élastiques de surface. Ils se présentent sous la forme de peignes ou électrodes interdigités. La largeur des doigts est égale à $\lambda/4$ (Figure. 1.10). Lors de l'excitation de l'électrode, l'énergie de l'onde est émise de part et d'autre du transducteur, ce qui induit une perte de 3 dB.

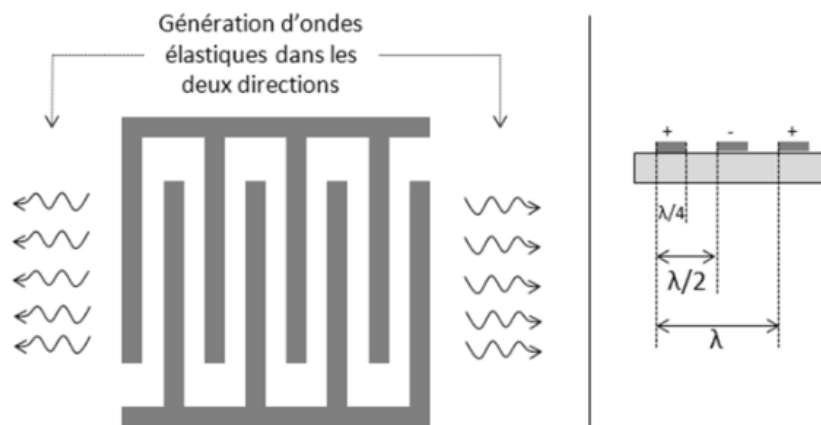


Figure 1.10 : Transducteur bidirectionnel [26]

3.2.2.2. Les transducteurs unidirectionnels

D'autres types de transducteurs, appelés unidirectionnels ou SPUDT (pour Single Phase Uni-Directional Transducer) ont été développés pour éviter les pertes dues à la bidirectionnalité des électrodes. Le premier d'entre eux a vu le jour en 1976 [27]. Le principe de base consiste à créer ou introduire des dissymétries dans ces structures, sous forme de réflecteurs internes ou électrodes passives, ce qui permettrait de favoriser la génération d'ondes élastiques de surface dans le sens voulu. La Figure 1.11 montre quelques configurations des transducteurs unidirectionnels SPUDT.

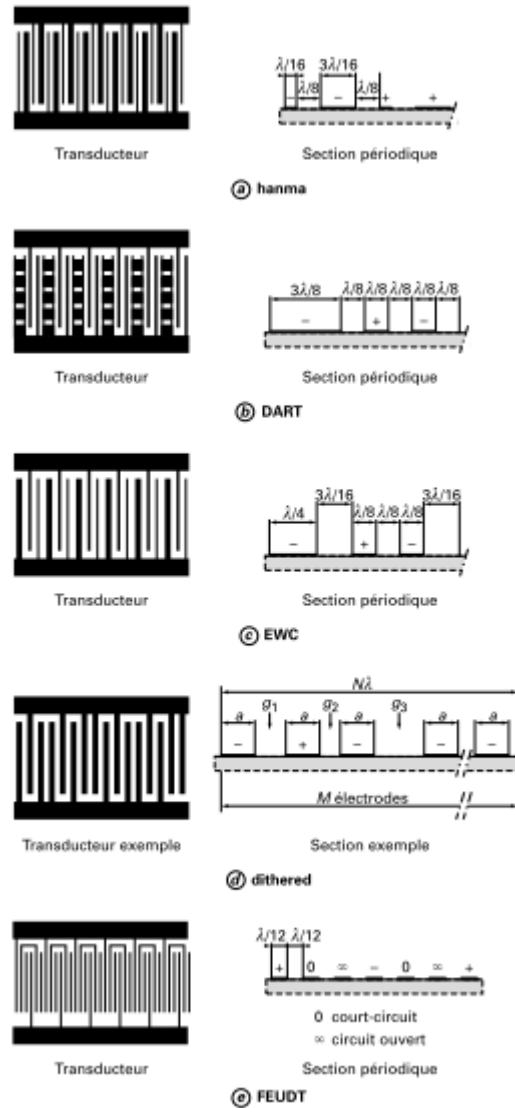


Figure 1.11 : Géométries de quelques transducteurs unidirectionnels (SPUDT) utilisant des géométries asymétriques suivant l'axe de propagation [28]

4. Les capteurs

4.1. Définitions et principaux paramètres métrologiques

Un capteur est un dispositif qui permet de transformer une grandeur chimique, biologique, ou physique à mesurer (mesurande) en un signal électrique exploitable, généralement une tension, un courant ou une fréquence. Un schéma de principe des capteurs est présenté dans la Figure 1.12.

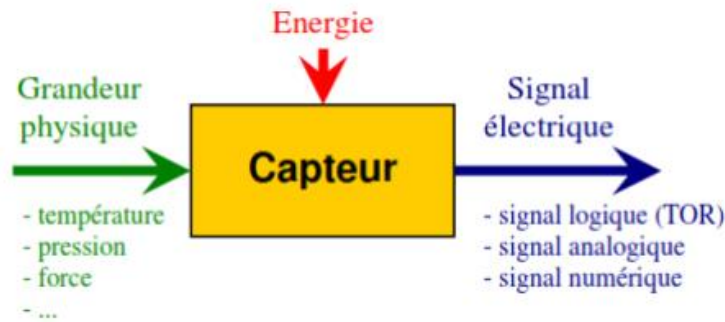


Figure 1.12 : Schéma de principe d'un capteur

Les capteurs sont classés en deux grandes familles :

- Capteur actif : il ne nécessite pas de source d'alimentation électrique pour fonctionner. Citons à titre d'exemples les thermocouples, photodiodes, et phototransistors.
- Capteur passif : il nécessite une source d'alimentation électrique pour fonctionner. Citons à titre d'exemples les jauges des contraintes, les thermistances, les résistances à fil de platine.

Les principaux paramètres métrologiques associés aux capteurs sont les suivants :

- ✓ **Étendue de mesure** : la différence entre la limite supérieure et la limite inférieure de la grandeur mesurable par un capteur.
- ✓ **Sensibilité** : c'est la variation du signal de sortie du capteur en fonction de la variation du mesurande.
- ✓ **Reproductibilité** : c'est l'aptitude du capteur à fournir des réponses très proches pour des mesures répétitives de la même grandeur du mesurande.
- ✓ **Précision** : elle qualifie l'aptitude du capteur à fournir des données qui, prises individuellement, sont proches de la valeur vraie.
- ✓ **Limite de détection (LOD pour Limit Of Detection)** : c'est la plus faible quantité ou variation de la grandeur à mesurer qui peut être détectée par un capteur. Dans le cas des capteurs chimiques, elle est généralement calculée à partir de la relation :

$$LOD = \frac{3 \times S_a}{b} \quad (\text{Éq 1.8})$$

S_a et b sont respectivement l'écart-type sur l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite d'étalonnage. Le facteur multiplicatif 3 correspond à un risque de 0,13 % de conclure à la présence de la substance recherchée alors qu'elle est absente [29]. Dans ce manuscrit, la LOD est définie comme étant la plus faible valeur du mesurande pouvant être détectée par le

capteur gravimétrique, avec une incertitude acceptable, pour obtenir une grandeur de sortie non nulle.

- ✓ **Exactitude** : c'est la concordance entre le résultat de la mesure et la valeur vraie de la mesurande.
- ✓ **Linéarité** : c'est le paramètre qui caractérise la proportionnalité entre la variation de la grandeur de sortie et la variation de la mesurande.
- ✓ **Temps de réponse** : c'est le temps nécessaire au capteur pour réagir à une variation abrupte de mesurande. C'est un paramètre qui caractérise la rapidité du capteur.
- ✓ **Durée de vie** : c'est la période pendant laquelle le capteur conserve ses caractéristiques afin de permettre d'effectuer des mesures avec une bonne précision.

4.2. Les capteurs à ondes acoustiques

Selon la nature et la disposition des peignes interdigités, on peut distinguer :

4.2.1. Ligne à retard

Une ligne à retard est constituée de deux transducteurs bidirectionnels, qui se présentent sous forme de peignes interdigités, disposés sur un substrat piézoélectrique (Figure. 1.13). Le transducteur d'entrée transforme l'énergie électrique en énergie acoustique et inversement pour le transducteur de sortie. Des absorbeurs peuvent être déposés sur les extrémités du substrat pour éviter les phénomènes de réémission dues aux multiples réflexions des ondes acoustiques de surface entre les IDTs d'entrée et ceux de sortie [30].

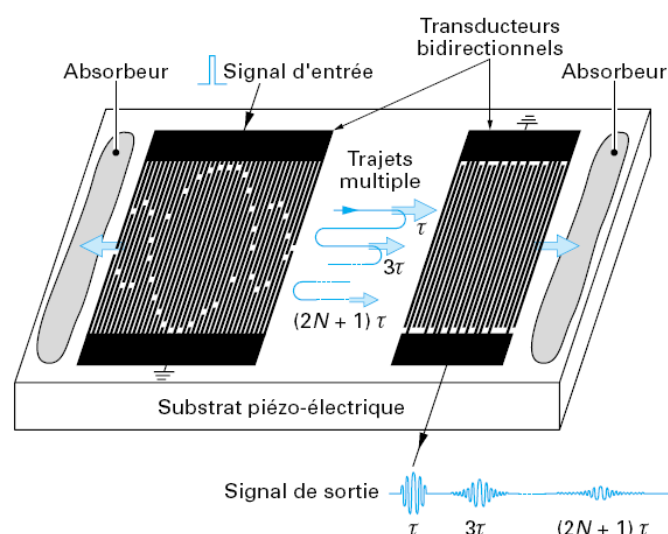


Figure 1.13 : Représentation schématique d'une ligne à retard ; τ représente le temps de transit entre les IDTs

La réponse caractéristique d'une ligne à retard dépend de plusieurs paramètres tels que les propriétés du matériau piézoélectrique, la géométrie des transducteurs interdigités, l'environnement, etc. Les transducteurs interdigités dans une ligne à retard ne fonctionnent de manière efficace que dans le cas où la longueur d'onde acoustique λ est égale à la périodicité des peignes. La fréquence de synchronisme est définie par :

$$f = \frac{V_{SAW}}{\lambda} = \frac{V_{SAW}}{d} \quad (\text{Éq 1.9})$$

f est la fréquence de fonctionnement [Hz], V_{SAW} représente la vitesse de propagation de l'onde de surface dans le matériau piézoélectrique [m/s], λ représente la longueur d'onde, et d est la périodicité des doigts (m).

4.2.2. Les résonateurs SAW

Les résonateurs SAW sont des dispositifs peuvent être à un port (mono-port) ou à double-ports (biport). Les mono-ports sont constitués d'un seul IDT qui permet de générer et de recevoir l'onde acoustique, et de deux réseaux réflecteurs sur chaque extrémité. Ces deux réseaux reflètent l'onde acoustique de surface et génèrent une onde stationnaire. L'IDT et les réflecteurs sont réalisés sur un substrat en quartz ou tout autre matériau piézoélectrique en utilisant le processus de photolithographies [31]. La Figure 1.14 montre une configuration typique d'un résonateur SAW monoport.

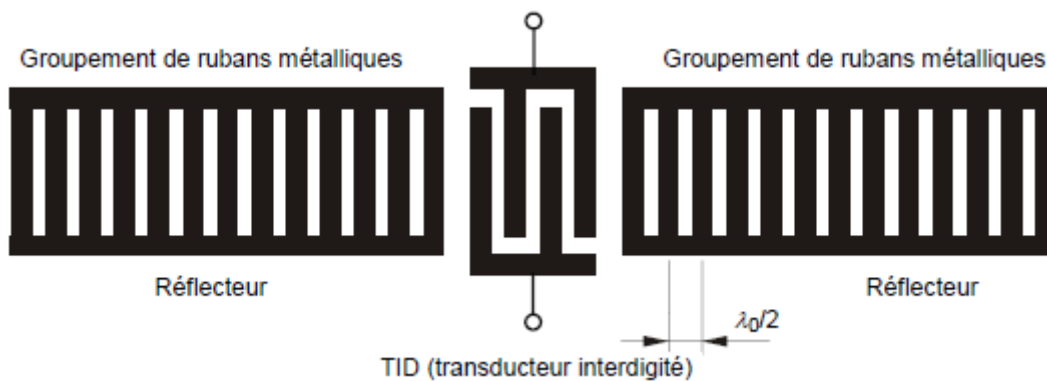


Figure 1.14 : Configuration d'un résonateur SAW monoport

Les mono-ports sont principalement utilisés dans les circuits d'oscillateurs, comme les oscillateurs VCO ou Colpitts.

Les résonateurs SAW à deux ports sont formés d'un IDT d'entrée qui génère l'onde de surface, et d'un IDT de sortie qui récupère cette onde. Comme avec les résonateurs à un port,

deux réseaux de réflecteurs sont installés sur les bords pour réfléchir et confiner l'onde entre les deux IDT. La configuration est illustrée à la Figure 1.15. Les bi-ports sont principalement utilisés en tant que filtres passe-bande étroits.

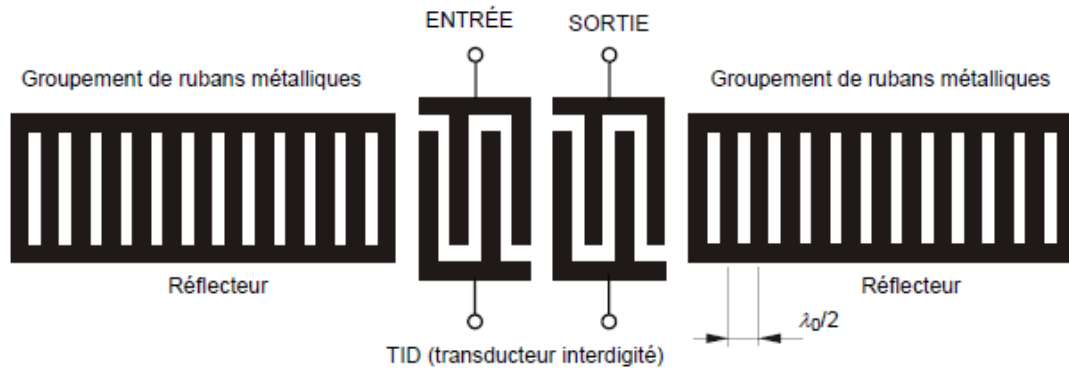


Figure 1.15 : Configuration d'un résonateur SAW biport

4.2.3. Lignes à retard réfléchives

Il s'agit d'une ligne à retard (à un seul IDT) avec des réflecteurs multiples, comme illustrée sur la Figure 1.16. Les réflecteurs sont conçus de manière à ce qu'une partie de l'onde soit réfléchi.

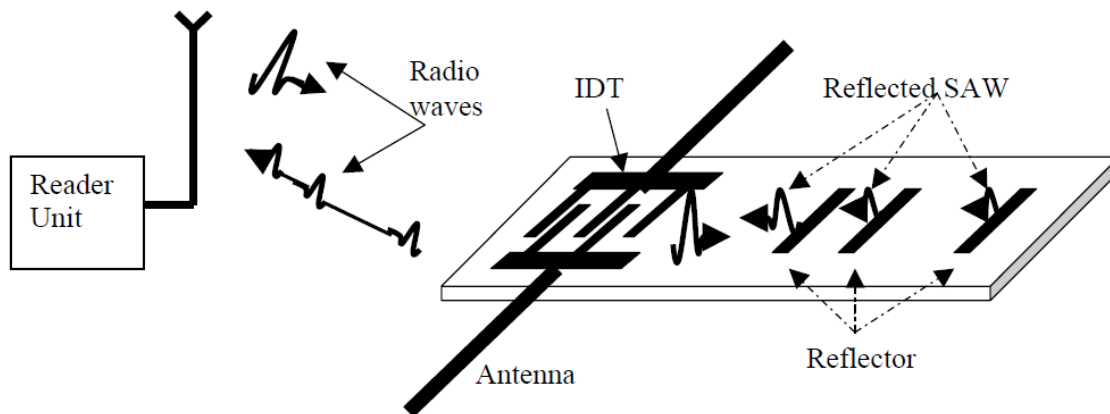


Figure 1.16 : Dispositif SAW sans fil en configuration ligne à retard réfléchissante [32]

Les lignes à retard réfléchissantes sont généralement conçues pour fournir une identification unique au moyen d'un codage, d'un multiplexage de fréquence, d'une division du temps ou d'une combinaison de ces techniques [33]. La ligne à retard réfléchissante SAW a été largement utilisée comme capteurs passifs sans fil multifonctionnels.

4.3. Du capteur physique au capteur chimique

Un capteur chimique est un dispositif formé de deux éléments clés, une couche de reconnaissance capable de reconnaître sélectivement l'analyte ou la famille d'analytes d'intérêt et un transducteur capable de traduire cette reconnaissance en un signal physique mesurable (Figure. 1.17).

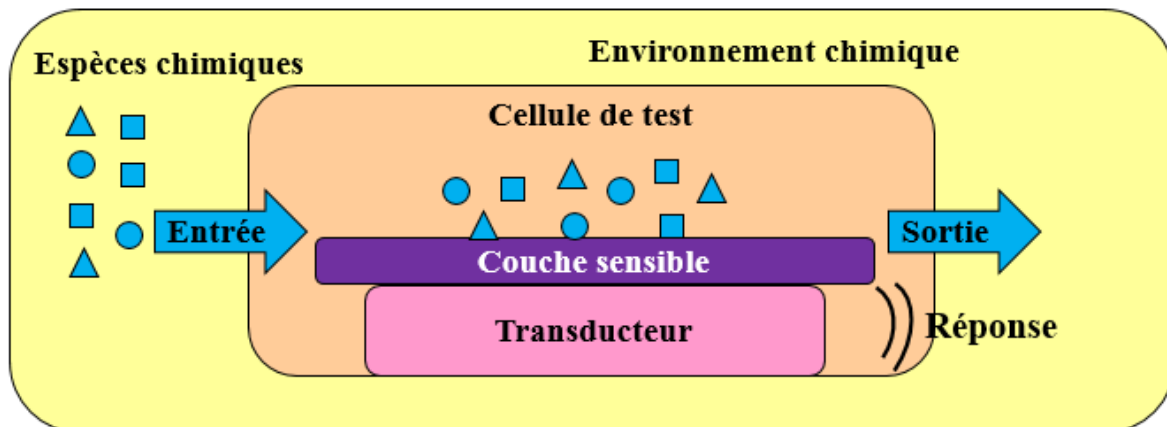


Figure 1.17 : Schéma de principe d'un capteur chimique

Dans le cas des capteurs à ondes acoustiques, la détection d'espèces chimiques et biologiques, par la couche de reconnaissance déposée à la surface du capteur, entraîne une modification de la vitesse de l'onde, et donc de la fréquence (ou phase) et de l'amplitude du signal électrique de sortie.

Les paragraphes qui suivent sont dédiés à la présentation des différents types de chimio-bio capteurs acoustiques.

4.3.1. Les capteurs à ondes de volume ou BAW (pour Bulk Acoustic Wave)

4.3.1.1. Les microbalances à quartz

Historiquement, les premiers dispositifs à ondes acoustiques à avoir vu le jour ont été ceux utilisant les ondes de volume. Les plus connus sont les microbalances à quartz, ou QCM pour Quartz Crystal Microbalance [34]. Une QCM est constituée d'un disque mince de quartz, et de deux électrodes métalliques déposées de part et d'autre sur les deux surfaces du cristal (Figure 1.18).

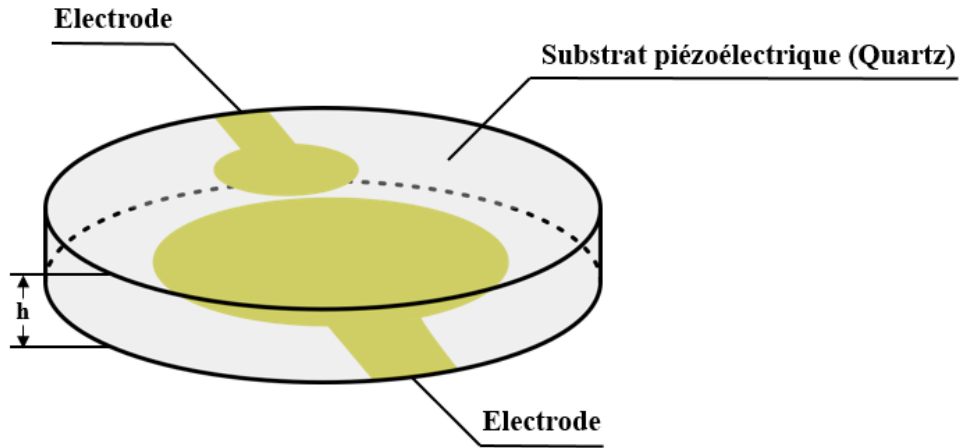


Figure 1.18 : Schéma d'une microbalance à Quartz (QCM)

L'application d'une tension électrique sinusoïdale aux bornes de ces électrodes, permet la génération d'une onde transverse qui se propage le long du volume du quartz. La fréquence de résonance du dispositif ainsi créé dépend principalement des dimensions du matériau piézoélectrique (substrat) utilisé [35].

Le dépôt ou greffage d'une entité de masse Δm_s sur la surface d'une électrode engendre une variation de fréquence Δf , calculée à partir de l'équation de Sauerbrey [34].

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{-2f_0 \Delta m_s}{\sqrt{\mu_q \rho_q}} = \frac{-2\Delta m_s}{\rho_q \lambda_0} \quad (\text{Éq 1.10})$$

avec :

Δf : la variation de fréquence due à l'effet de masse (Hz)

f_0 : la fréquence de résonance (Hz)

Δm_s : la variation de masse surfacique représentant l'effet de masse (g/m^2)

μ_q : le module de rigidité élastique transverse (module de cisaillement) du quartz ($\mu_q = 2.947 \times 10^{11} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$)

ρ_q : la masse volumique du quartz ($\rho_q = 2.648 \text{ g}/\text{cm}^3$)

λ_0 : la longueur d'onde (m)

La sensibilité S_m^f de ce capteur est déterminée à partir de la relation [36] :

$$S_m^f = \frac{\Delta f}{f_0} \frac{1}{\Delta m_s} \quad (\text{Éq 1.11})$$

avec :

Δf : la variation de fréquence due à l'effet de masse (Hz)

f_0 : la fréquence de résonance (Hz)

Δm_s : la variation de masse surfacique représentant l'effet de masse (g/m^2)

La fréquence de résonance des QCM sont généralement comprises entre 5 et 50 MHz. Elles sont en effets limitées par l'épaisseur de la lame de quartz utilisée [37]. Pour une fréquence de résonance de 10 MHz et une surface d'électrode de $0,22 \text{ cm}^2$, la sensibilité à l'effet de masse en phase gazeuse est d'environ 1 Hz par nanogramme [38].

La sensibilité à l'effet de masse est le paramètre le plus important pour caractériser le comportement de dispositifs à ondes acoustiques de volume (BAW), et plus particulièrement les QCM, lors de la détection d'espèces chimiques. Les dispositifs à ondes de volume présentent plusieurs avantages tels que la robustesse, la facilité de fabrication et la mise en œuvre, ainsi que la stabilité et la simplicité d'utilisation.

Dans le domaine de l'analyse biologie, les QCM ont été utilisées dans de nombreux travaux de recherches allant de la caractérisation de l'interaction entre biomolécules [39,40], l'immunodétection [39] et la détection de l'hybridation [41] et les conformations de brins d'ADN [42], au sondage des liaisons entre les récepteurs membranaires d'une cellule biologique entière et un ligand immobilisé à la surface d'une QCM [43].

Fonctionnalisées avec des polymères à empreintes moléculaires, les QCM ont été utilisées pour suivre la reconnaissance d'immunoglobuline M (IgM) et du mannose [44], de l'épinéphrine [45] et de pyriméthamine dans les milieux sériques et urinaires [46]. D'autres applications ont concerné le suivi des interactions particules / particules et particules / surface à l'échelle macroscopique (par addition de petites quantités de composants MDPI, sous forme de poudre dans un flux de gaz [47]), l'adsorption et désorption de CO_2 sur des films [48] ou encore la caractérisation systématique des propriétés mécaniques des électrodes de fonctionnement de batterie et de super condensateur dans des solutions électrolytiques pour le stockage et la conversion de l'énergie électrochimique [49].

L'amélioration de la sensibilité des capteurs BAW nécessite cependant l'augmentation de la fréquence, et donc la réduction de l'épaisseur du quartz. Cette diminution de l'épaisseur a pour conséquence de rendre les dispositifs BAW extrêmement fragile. Cette limitation a conduit les équipes de recherche à se diriger vers d'autres types des dispositifs BAW comme les résonateurs FBAR par exemple.

4.3.1.2. Résonateurs FBAR (Film Bulk Acoustic Resonator)

Les résonateurs FBAR sont constitués d'une très fine couche d'un matériau piézoélectrique (AlN, ZnO, PZT) placée entre deux électrodes en métal et isolée acoustiquement du milieu extérieur (Figure 1.19). La fréquence de résonance est en étroite relation avec l'épaisseur du film, et dépend aussi de l'épaisseur des électrodes. Le principe de fonctionnement des dispositifs FBAR est le même que celui des microbalances à quartz (QCMs).



Figure 1.19 : Résonateur acoustique en volume à film mince (Thin Film Bulk Acoustic Resonator)

Le premier résonateur FBAR a été réalisé en 1980 par Lakin et al [50]. Une fine couche de ZnO de 1 μm d'épaisseur a été déposée par pulvérisation sur une membrane en silicium d'environ 6 μm . La fréquence de résonance du mode fondamental est de 500 MHz et les facteurs de qualité (Q_s) à la résonance et l'antirésonance sont respectivement de 3000 et 9300 [50]. D'autres travaux ont suivi : Grudkowski et al. ont réalisé un résonateur miniature avec un facteur de qualité Q de l'ordre de 3000 [51]. Le dispositif, fonctionnant à une fréquence de 425 MHz, a été fabriqué sur une mince membrane en ZnO/ silicium. La couche piézoélectrique a été déposée sur une électrode métallique Ti/Au/Ti de 200 nm d'épaisseur. Des filtres passe bas ont été réalisés avec un faible couplage acoustique. Nakamura et al, ont rapporté la réalisation d'un résonateur composite, constitué d'une membrane en ZnO/SiO₂ sur un substrat silicium [52]. La couche piézoélectrique a été déposée sur une électrode or-chrome (Au-Cr). En ajustant le rapport d'épaisseur (ZnO/SiO₂), ils ont obtenu un coefficient de température de la fréquence de résonance (TCF) inférieur à 10 ppm /°C. Wingqvist et al, ont réalisé une étude sur un résonateur composite FBAR constitué d'une couche piézoélectrique en AlN, et ont pu déterminer l'influence des matériaux utilisés sur la

sensibilité gravimétrique. Ils ont obtenu une valeur de sensibilité pouvant atteindre 3000 cm²/g pour une structure optimisée [53].

Le principal avantage des FBAR est liée à l'augmentation de la fréquence de fonctionnement, à travers un choix judicieux de la nature et de l'épaisseur des couches piézoélectriques généralement en oxyde de zinc (ZnO) ou en nitrure d'aluminium (AlN). Les vitesses de propagation d'ondes acoustiques dans ces deux matériaux sont en effet très élevées : 11500 m/s pour l'AlN et 6000 m/s pour le ZnO. Cette différence de vitesse fait que pour une même fréquence de résonance, l'épaisseur de la couche piézoélectrique d'AlN est deux fois supérieure à celle de ZnO ce qui réduit la contrainte technologique liée au dépôt de la couche piézoélectrique.

Les résonateurs FBARs possèdent de nombreux avantages : des fréquences de résonance élevées, un faible coût, une grande sensibilité et ils sont miniaturisables. Ils ont donc été utilisés pour la réalisation de biocapteurs pour la détection d'antigènes, d'ADN de petites molécules et de protéines [54-55].

4.3.2. Capteurs à ondes acoustiques de surface ou SAW (Surface Acoustic Wave)

Les capteurs SAW fonctionnent à des fréquences beaucoup plus élevées que celles des dispositifs à ondes de volume. Leurs fréquences de fonctionnement peuvent aller de quelques centaines de MHz jusqu'à quelques GHz, d'où une meilleure sensibilité et des variations de fréquence qui sont plus élevées [56]. Dans ce type de dispositifs, l'énergie acoustique est concentrée à la surface du substrat, généralement dans une épaisseur de quelques longueurs d'onde. Cette particularité rend le dispositif beaucoup plus sensible à tout changement se produisant en surface (masse, viscosité, conductivité). Il existe quatre principaux types de capteurs à ondes acoustique de surface.

- Les capteurs à ondes de Rayleigh
- Les capteurs à ondes de Bleustein-Gulyaev (ou SSBW)
- Les capteurs à ondes acoustique de surface à cisaillement horizontal (SH-SAW)
- Les capteurs à ondes de Love

4.3.2.1. Les capteurs à ondes de Rayleigh

Wohltjen et Dessy ont été les premiers à développer, en 1979, un capteur chimique basé sur les ondes de Rayleigh (RSAW). Ils ont utilisé une ligne à retard qu'ils ont fonctionnalisé avec une couche à base de polymère pour la détection de gaz [57]. L'onde de Rayleigh, représentée dans la Figure. 1.20, possède une composante longitudinale et une composante transverse

verticale, ce qui provoque un fort couplage entre le déplacement mécanique et le milieu en contact direct avec la surface.

Onde de Rayleigh

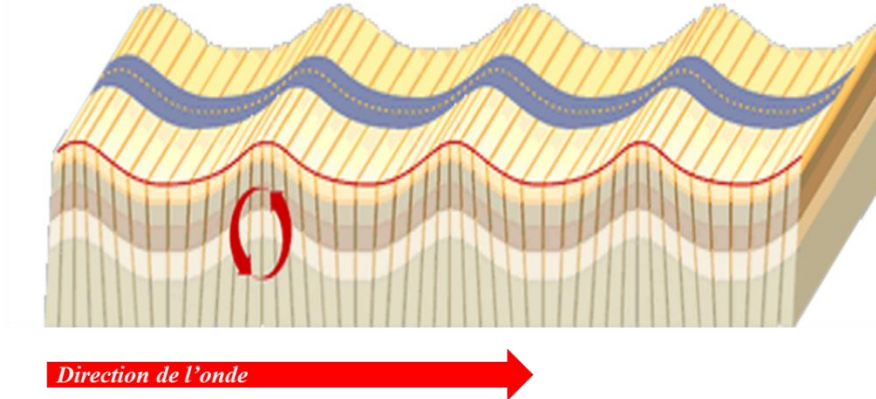


Figure 1.20 : Représentation schématique d'une Onde de Rayleigh [58]

L'énergie acoustique est concentrée en surface, dans une épaisseur inférieure à la longueur d'onde. L'expression de la sensibilité est la suivante:

$$S_m = -K(\sigma) \frac{2}{\rho\lambda} \quad (\text{Éq 1.12})$$

ρ représente la masse volumique du substrat, λ la longueur d'onde de Rayleigh et $K(\sigma)$ est une constante qui dépend du coefficient de poisson du substrat, d'où elle est comprise entre 1 et 2 pour la plupart des solides isotropes [59]. La diminution de la longueur d'onde λ permet de diminuer la période spatiale des transducteurs interdigités, ce qui offre à une meilleure sensibilité mais avec une augmentation de la fréquence de résonance du capteur.

Les capteurs à onde de Rayleigh ont principalement été utilisés pour la détection de gaz. Avramov et al, ont ainsi développé des résonateurs à ondes de Rayleigh (RSAW) réalisés sur du ST-quartz avec des électrodes en or pour s'affranchir de la corrosion. Les dispositifs ont été destinés à la détection de gaz dans des environnements chimiques hautement réactifs [60]. Wang et al, ont développé un RSAW fabriqué sur du ST-quartz avec un film nanocomposite en polyaniline (PANI) /oxyde de tungstène (WO_3) pour détecter la présence d'oxyde nitrique (NO) dans l'air sec à une température ambiante [61]. Le capteur réalisé par Thomas et al, a été réalisé sur du ST-quartz puis recouvert d'une couche de graphène pour la détection de faibles concentrations de dioxyde d'azote (NO_2) dans l'air [62].

Les applications des capteurs à ondes de Rayleigh ce milieu liquide sont apparues dans la fin des années 80. Calabrese et al ont ainsi étudié la propagation des ondes de Rayleigh dans des dispositifs réalisés sur un substrat ST-quartz avec des fréquences de conception de 10, 30, 31 et 50 MHz. Les expériences de chargement de liquide ont montré que la propagation des ondes de Rayleigh est beaucoup moins importante dans les dispositifs à substrat fin (épaisseur < 5 longueurs d'onde) que dans les dispositifs épais [63]. Kurosawa et al, ont miniaturisé des atomiseurs à ultrasons et construit de systèmes fonctionnels [64,65]. SANO et al, ont proposé un nouveau micromanipulateur pour déplacer des objets dans la direction de propagation des ondes de Rayleigh [66]. Roux-Marchand et al, ont étudié l'uniformité de la température d'une microgouttelette chauffée par un dispositif à ondes de Rayleigh pour des applications microfluidiques. Ils ont montré que la puissance appliquée aux transducteurs interdigités (IDT), la longueur d'onde et le volume de la microgouttelette influencent l'uniformité du chauffage de cette dernière [67].

L'inconvénient majeur des capteurs à ondes de Rayleigh est lié au fait que leur utilisation en milieux liquides est limitée. En effet, l'onde de Rayleigh est caractérisée par une large composante de déplacement vertical, ce qui conduit à une perte d'énergie acoustique très importante sous forme d'ondes évanescentes dans un milieu liquide. Ces pertes par propagation importantes limitent l'utilisation des capteurs utilisant les ondes de Rayleigh aux liquides très peu visqueux.

4.3.2.2. Les capteurs à ondes de Bleustein Gulyaev

Les ondes de Bleustein-Gulyaev sont des ondes purement transverses dont l'amplitude décroît exponentiellement à l'intérieur du volume (Figure 1.21). L'énergie de ces ondes est plus importante que dans le cas d'une onde de Rayleigh car elle est localisée dans une épaisseur de l'ordre de 100λ , ce qui conduit à une faible sensibilité aux changements sur la surface du substrat. Le capteur à ondes de Bleustein-Gulyaev est à même de fonctionner en milieu liquide grâce à la polarisation transverse de l'onde [25].

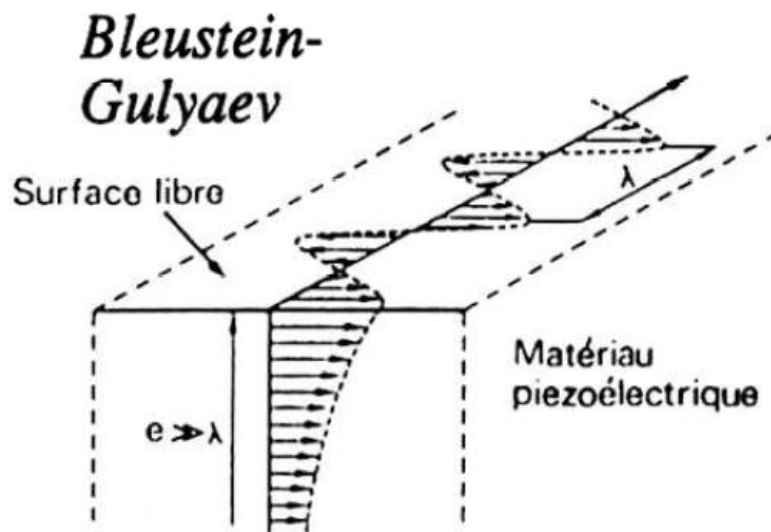


Figure 1.21 : Vue schématique de propagation d'ondes de Bleustein Gulyaev dans un matériau piézoélectrique [68]

4.3.2.3. Les capteurs à ondes acoustiques de surface à cisaillement horizontal (SH-SAW)

Les capteurs à ondes acoustiques de surface à cisaillement horizontal (SH-SAW) utilisent les ondes LSAW (Leaky Surface Acoustic Waves) qui sont partiellement confinées en surface du substrat. Le mode LSAW n'a pas un cisaillement horizontal pur et par conséquent, il possède une faible atténuation lors de l'une immersion dans un milieu liquide. L'absence de composante verticale, qui occasionne des pertes par rayonnement en présence de solutions, les rend donc de très bons candidats pour une utilisation en milieu liquide (Figure 1.22). Les dispositifs à ondes acoustiques de surface à cisaillement horizontal (SH-SAW) peuvent être utilisés aussi bien en milieu liquide que gaz. Le substrat le plus couramment utilisé pour ce type de dispositif est le LiTaO_3 36° YX, d'autres substrats ont également été utilisés comme le ST-Quartz [69,70], 41° YX LiNbO_3 [71,72], 64° YX LiNbO_3 [73,74] et le Langasite (LGS) [75,76].

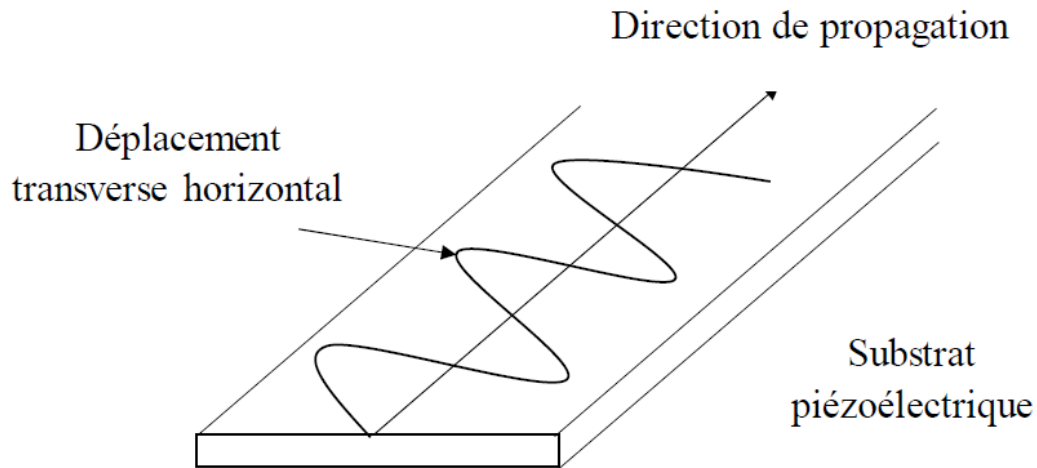


Figure 1.22 : Propagation des ondes de cisaillement « Shear Horizontal-SAW (SH-SAW) » [77]

4.3.2.4. Les capteurs à ondes de Love

Les capteurs à ondes de Love sont apparus dans la littérature aux débuts des années 90. Les ondes de Love offrent l'avantage de confiner l'énergie acoustique en surface d'une plaque mince appelée couche guidante déposée sur un substrat semi-infini et piézoélectrique, et par conséquent l'augmentation, de la sensibilité à l'effet de masse. Les transducteurs interdigités (IDTs) sont déposés sur le substrat piézoélectrique avec une orientation bien adaptée (parallèlement à l'axe cristallographique X) de manière qu'à l'application d'un champ électrique sinusoïdale, les IDTs génèrent une onde purement transverse horizontale. Cette onde est alors confinée dans la couche guidante rigidement liée au substrat et s'atténue dans sa profondeur (substrat), elle peut être perturbée par l'ajout d'une couche sensible, sa vitesse de propagation transverse horizontale dans la couche de guidage est inférieure à celle dans le substrat (Figure 1.23).

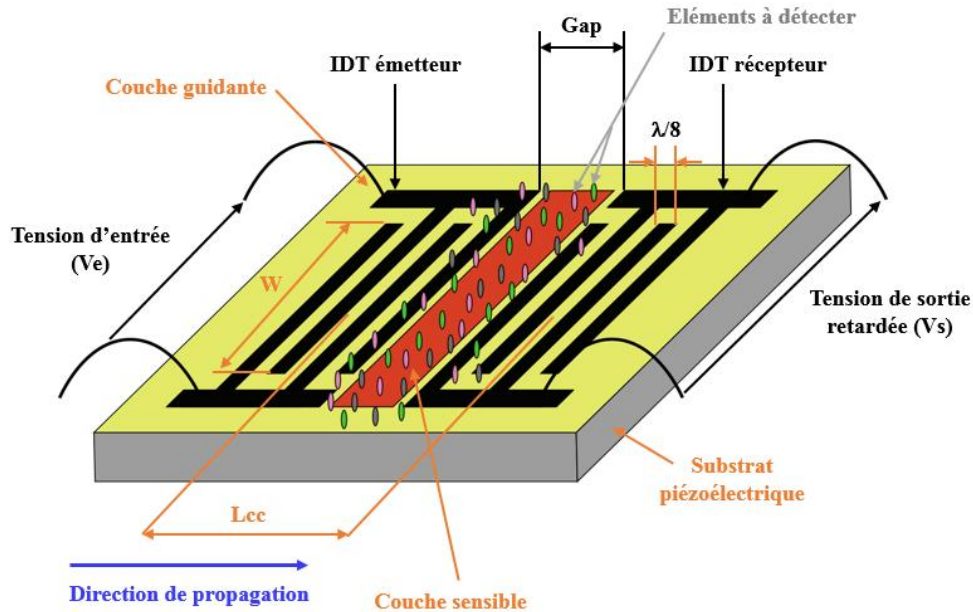


Figure 1.23 : Principe d'un dispositif à ondes de Love

En l'absence de composante transverse verticale, le dispositif à onde de Love peut être utilisé aussi bien en milieu liquide qu'en milieu gaz.

La sensibilité à l'effet de masse, que nous noterons S_m^v [kg/m²] peut s'exprimer de la manière suivante :

$$S_m^v = \frac{\Delta V}{V_0} \frac{A}{\Delta m} \quad (\text{Éq 1.13})$$

ΔV [m. s⁻¹] représente la variation de vitesse de phase suite à l'ajout d'une masse Δm [kg] sur une surface A [m²], V_0 [m. s⁻¹] indique la vitesse de phase de l'onde de Love dans le capteur avant la perturbation.

Il existe une autre expression de la sensibilité à l'effet de masse d'un dispositif à ondes de Love. Elle est donnée par la relation suivante [78] :

$$S_m = -\frac{1}{2\rho h} \quad (\text{Éq 1.14})$$

Cette sensibilité est exprimée en Kg/m², d'où ρ représente la densité du guide d'onde et h son épaisseur. Pour obtenir une sensibilité à l'effet de masse plus élevée, la couche de guidage doit avoir une vitesse de propagation faible, une faible densité et de faibles pertes acoustiques. Deux grandes classes de matériaux diélectriques peuvent être utilisées pour le guidage de l'onde

dans les capteurs à ondes de Love : les matériaux rigides, de type SiO₂ et ZnO, et les polymères, de type SU-8 et PMMA. Le dioxyde de silicium (SiO₂) offre plusieurs avantages : une bonne rigidité, une bonne résistance chimique et mécanique et des faibles pertes acoustiques. Le seul inconvénient est lié au fait que pour avoir une grande sensibilité gravimétrique, il faut déposer des films de SiO₂ assez épais (ce qui nécessite de longues durées de dépôt en salle blanche).

Une revue des caractéristiques des principaux matériaux utilisés comme couche de guidage pour les dispositifs à ondes de Love est présentée dans le tableau. 1-2.

Tableau 1-2 : Quelques revues sur les différentes caractéristiques des principaux matériaux utilisés comme couche de guidage pour les dispositifs à ondes de Love

	SiO ₂	ZnO	Parylène-C	PMMA	SU-8
Rigidité	31,2×10 ⁹ N/m ²	42,3×10 ⁹ N/m ²	0,985×10 ⁹ N/m ²	1,7×10 ⁹ N/m ²	1,66×10 ⁹ N/m ²
Densité (masse volumique)	2200 kg/m ³	5665 kg/m ³	1289 kg/cm ³	1107 kg/cm ³	1190kg/cm ³
Vitesse de phase	3780 m/s	2650 m/s	3400 m/s	1200 m/s	1181 m/s
Substrat	Quartz coupe ST	Quartz coupe ST	LiTaO ₃ 36° rot	Quartz coupe ST	Quartz coupe ST
Sensibilité à effet de masse maximale	30 m ² /kg	95 m ² /kg	300 m ² /kg	72 m ² /kg	800m ² /kg
Épaisseur optimale	6,2 μm	6 μm	1,92 μm (vide) et 1,85 μm (eau)	2,2 μm	2,32 μm
Pertes d'insertion	Faibles	Faibles	Faibles	Elevées	Elevées
Références	[79]	[80,81]	[82]	[79]	[83]

Les dispositifs à ondes de Love sont spécialement dédiés pour des applications biologiques et chimiques en raison de leur sensibilité élevée et de leur capacité à fonctionner en milieu liquide. Une revue de ces applications est présentée dans l'annexe. 1.

5. État de l'art sur la modélisation et la simulation de capteurs à ondes acoustiques de surface par la méthode des éléments finis

Comme précisé précédemment, les dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) sont largement utilisés dans les équipements de communication [84], notamment en tant qu'actionneurs électroniques [85,86], modulateurs [87], filtres RF [88], et en tant que capteurs biochimiques et capteurs de gaz [89-93]. Les simulations sont donc nécessaires pour concevoir, optimiser et développer ces dispositifs de hautes performances. Elles permettent de réduire le temps et les coûts de production, ainsi qu'une meilleure compréhension de la physique sous-jacente [94]. Un certain nombre de techniques et de méthodes de simulation ont donc été développées et appliquées à la modélisation acoustique, mais des améliorations significatives restent nécessaires [94].

Les méthodes utilisées pour modéliser et analyser les transducteurs interdigités (IDT) incluent le modèle à fonction delta [95], le modèle de circuit équivalent [96], le modèle à matrice P, qui analyse les dispositifs SAW à l'aide de méthodes mathématiques [97] et la théorie de couplage des modes [98]. Cependant, ces méthodes nécessitent des ressources de calcul considérables et sont davantage adaptés aux applications RF pour la conception de filtres et de résonateur SAW. La méthode des éléments finis (MEF), qui peut être mise en œuvre via des logiciels commerciaux, tel que ANSYS ou COMSOL, s'est avérée être une meilleure alternative pour modéliser et analyser les capteurs SAW. La MEF utilise en effet des méthodes simples pour analyser des géométries complexes (telles que celles des dispositifs à ondes acoustiques de surface) et pour comprendre les phénomènes physiques associés, avant leur réalisation en salle blanche [94].

Ci-après, une revue rapide des travaux des équipes qui ont utilisé la MEF pour modéliser les dispositifs à ondes acoustiques de surface. Ne seront donc présentés que les éléments clés s'y rapportant. Atashbar *et al.* [99] ont simulé l'effet de chargement massique sur une ligne à retard revêtue d'un film mince de palladium pour la détection de l'hydrogène. Richardson *et al.* [100], Cular *et al.* [101] et Li *et al.* [102] ont réalisé, quant à eux, des microcavités sur le trajet d'une ligne à retard SH-SAW, et ont étudié les variations de la perte d'insertion, de l'efficacité énergétique, et de la sensibilité à la masse. Salim *et al.* [103] ont modélisé et simulé, par le logiciel COMSOL, un dispositif SAW à base de ZnO déposé sur du 128 -YX LiNbO₃. Le but étant de calculer la vitesse de phase (des structures « libres » et métallisées) et de déterminer le coefficient de couplage électromécanique des structures développées. Gantner *et al.* [104] ont modélisé un dispositif SAW via une analyse harmonique temporelle,

tandis que Subraminian *et al.* [105] ont utilisé la MEF pour simuler et concevoir un dispositif SAW-micro-accéléromètre interrogeable à distance. El Gowini et Moussa [106] ont utilisé un modèle 3D réduit, basé sur les solutions à ondes planes, pour modéliser un capteur SAW formé d'un film piézoélectrique en AlN déposé sur un substrat de silicium. Ils ont pu ainsi réduire de manière significative les temps de calcul nécessaires pour l'analyse de la réponse du dispositif développé. Hofer *et al.* [107] ont étudié l'interaction entre les ondes acoustiques de surface et les ondes acoustiques de volumes dans de dispositifs SAW, tandis que Tao Wang *et al.* [108] ont présenté un modèle 3D permettant de corrélérer la sensibilité du dispositif SAW au déphasage et à la perte d'insertion. Dans un autre registre, Lin *et al.* [109] ont utilisé la MEF pour simuler la propagation d'une onde acoustique de surface dans un échantillon en acier, et ce afin de détecter les fissures en surface.

Plusieurs équipes ont travaillé sur la modélisation de la sensibilité à la masse par MEF, notamment, Ten *et al.* [110], qui ont pris le PMMA comme modèle, Wu *et al.* [111], qui se sont basés sur la méthode Taguchi, Abdollahi *et al.* [112], qui ont évalué la sensibilité de masse du dispositif SAW en calculant les vitesses de propagation des ondes et les distributions d'énergie.

Dybwad [113] a été le premier à avoir modélisé un système de résonance couplé composé d'un résonateur à quartz et d'une particule sphérique collée à sa surface. Cette étude a été reprise par la suite Pomorska *et al.* [114]. Wang *et al.* [115] ont effectué une étude numérique et expérimentale portant sur la détection de l'humidité avec un dispositif QCM / micropiliers en PMMA. Ces mêmes dispositifs ont été utilisés par la suite par la même équipe pour la détection d'espèces biologiques en milieu liquide [116]. Aslam *et al.* [117] ont étudié la sensibilité d'un dispositif SAW multicouches à onde de Sezawa (AlN/SiO₂/Si), fonctionnalisé avec une couche sensible en polyisobutylène (PIB), pour la détection de plusieurs composés organiques volatiles (le trichlorométhane, le trichloréthylène, le tétrachlorure de carbone et le tétrachloréthane). Dans une récente étude, Abraham *et al.* [118] ont utilisé COMSOL Multiphysics pour réaliser une simulation en 2D de deux capteurs fonctionnalisés avec une couche de nanotubes de carbone (NTC) pour l'un et avec des nanosphères de ZnO et de CuO incorporées dans la couche de NTC pour l'autre. Ces deux modèles ont été utilisés pour calculer la sensibilité via à vis de composés organiques volatiles (COV).

Plusieurs équipes ont travaillé sur la modélisation des capteurs à ondes de Love : Ippolito *et al.* [119], qui ont calculé les déplacements et la perte d'insertion d'une ligne à retard composée d'un substrat piézoélectrique en niobiate de lithium (XY-LiNbO₃) et d'une couche de guidage en ZnO. Pei Cao *et al.* [120] ont analysé, par MEF, les propriétés de propagation

de l'onde de Love dans un substrat de ST-quartz revêtu d'une couche de guidage en SiO_2 . Tamarin *et al* [121, 122] ont présenté dans une récente étude une modélisation 3D par élément finis à l'aide du logiciel COMSOL d'un biocapteur à ondes de Love. Ce dispositif a été revêtu d'un film mésoporeux en dioxyde de titane (TiO_2) pour la détection, dans un milieu liquide, de cibles ayant un faible poids moléculaire. Les résultats de cette simulation étaient en accord avec les résultats expérimentaux. Trivedi et Nemade [123] ont réalisé une étude analytique qui leur a permis de déterminer la vitesse de phase et la sensibilité à masse d'un dispositif à onde de Love formé de nanotiges de ZnO revêtu d'une couche de guidage. Ils ont fait varier dans cette étude, aussi bien la nature de la couche (SiO_2 , SU-8 et parylène-C) que son épaisseur. Leurs résultats ont notamment montré que la SU-8 offrait la meilleure sensibilité (de l'ordre de $1044 \text{ m}^2 / \text{Kg}$). La SU-8 a été aussi utilisée en tant que couche de guidage dans les travaux de Ramakrishnan et Nemade [124], qui ont effectué une simulation par éléments finis d'un résonateur SAW / SU-8.

Dans la plupart des études citées précédemment, qu'elles soient faites en 2D ou en 3D, des structures de SAW complètes ont été prises en compte, ce qui augmente considérablement le nombre de degrés de liberté à résoudre. Il était donc important d'identifier un modèle de ligne à retard SAW simplifié et des approximations valides pour réduire le nombre de degrés de liberté à résoudre lors d'une simulation par MEF.

6. L'analyte d'intérêt : le zinc

Le département de la Sarthe, dans la région des Pays de la Loire, réalise quelques dragages de ses canaux pour maintenir la navigation sur la rivière Sarthe en aval du Mans. Des analyses des sédiments, réalisées par le Laboratoire INOVALYS, ont montré que les ions zinc (Zn), qui peuvent être considérés comme des ions de métaux lourds métalliques, sont fortement présents dans ce département [125]. Ce travail de thèse est donc principalement dédié à la détection des ions zinc dans l'eau. Un état de l'art portant sur les ions lourds métalliques et les techniques de détection de ces éléments est présenté dans l'annexe 2.

Le zinc, est un oligo-élément essentiel, il est nécessaire à l'intégrité fonctionnelle de nombreux systèmes d'organes, ainsi qu'à la croissance, au développement et à la réparation tissulaire [126,127]. Il devient cependant toxique à forte concentration. Ce métal est principalement utilisé dans la fabrication de fer galvanisé, de bronze, de peinture blanche, de caoutchouc, de papier, de produits pétrochimiques, etc... Le zinc est l'un des métaux les plus couramment utilisés et peut pénétrer dans l'environnement à la suite des nombreux processus industriels [128]. Une partie du zinc est rejetée dans l'environnement par des processus

naturels, mais la plus grande partie provient d'activités humaines telles que l'exploitation minière, la production d'acier, la combustion du charbon et la combustion des déchets. Le zinc se trouve dans le sol, les sédiments, et dans les particules de poussière qui se trouve dans l'air. Les composés de zinc peuvent se déplacer dans les eaux souterraines, dans les lacs, les ruisseaux et les rivières. Par conséquent, ils s'accumulent dans les poissons et dans d'autres organismes. L'inhalation de poussières de zinc et de particules contenant du zinc dans l'air pollué peut provoquer des symptômes d'irritation et d'inflammation des voies respiratoires.

7. Conclusion

La première partie de ce chapitre bibliographique a été consacrée au principe de piézoélectricité, les principaux matériaux utilisés et au principe de génération des ondes acoustiques à l'aide des transducteurs interdigités (IDTs). Nous y avons également présenté des généralités sur les capteurs, avant de porter notre intérêt sur les capteurs chimiques à base des IDTs. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique élargie sur les capteurs chimiques basés sur la propagation des ondes acoustiques de surface. Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés aux capteurs à ondes acoustiques de surface à cisaillement horizontal (SH-SAW) et à ondes de Love, en raison de leur grande sensibilité et la diversité des applications chimiques et biologiques qui leur sont associées. La troisième partie de ce chapitre a été dédiée à un état de l'art sur les outils et méthodes de simulations et modélisations, plus particulièrement les travaux de modélisation par élément fini, appliqués aux lignes à retard et aux capteurs à ondes acoustiques (SAWs). Nous avons montré l'intérêt des simulations numériques par éléments finis pour concevoir, optimiser et développer des dispositifs SAWs de hautes performances avant de passer à leurs réalisations. Enfin, nous avons présenté brièvement le zinc, un métal lourd toxique pour l'être humain à forte concentration, en tant qu'analyte d'intérêt du fait de sa présence dans la rivière Sarthe. Pour aller plus loin, un état de l'art sur les dispositifs à ondes de Love, les ions lourds métalliques et les techniques de leur détection ont fait l'objet de l'annexe 1 et 2.

Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] J. Curie et P. Curie, "Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées", Bulletin de la Société minéralogique de France, vol. 3, n° 4, p. 90-93, 1880.
- [2] A. Manbachi et R.S.C. Cobbold, "Development and Application of Piezoelectric Materials for Ultrasound Generation and Detection", Ultrasound, vol. 19, n° 4, p. 187–196, 2011.
- [3] M. T. Sebastian, Dielectric materials for wireless communication. Amsterdam; Boston: Elsevier, 2008.
- [4] H. Wohltjen, "Mechanism of Operation and Design Considerations for Surface Acoustic-Wave Device Vapor Sensors", Sensors and Actuators, vol. 5, n° 4, p. 307–325, 1984.
- [5] C.K. Campbell, "Applications of surface acoustic and shallow bulk acoustic wave devices", Proceedings of the IEEE, vol. 77, n° 10, p. 1453–1484, 1989.
- [6] K. Yamanouchi et M. Takeuchi, "Applications for Piezoelectric Leaky Surface Waves", IEEE Symposium on Ultrasonics, vol. 1, p. 11–18, Honolulu, HI, USA, 1990.
- [7] Site roditi. [En ligne]. Disponible : <http://www.roditi.com/>. [Accessible en ligne].
- [8] A.J. Slobodnik, "Surface acoustic waves and SAW materials", Proceedings of the IEEE, vol. 64, p. 581–595, 1976.
- [9] N. Naumenko et L. Solie, "Optimal cuts of langasite, La₃Ga₅SiO₁₄ for SAW devices", IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control, vol. 48, p. 530–537, 2001.
- [10] N. F. Naumenko et L. P. Solie, "Optimal cut of langasite for high performance SAW devices", in 1999 IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings. International Symposium (Cat. No.99CH37027), vol.1, p. 243–248, Caesars Tahoe, NV, USA, 1999.
- [11] Y. Q. Fu, J.K. Luo, N.T. Nguyen, A.J. Walton, A.J. Flewitt, X.T Zu, Y. Li, G. McHale, A. Matthews, E. Iborra, H. Du, et W.I. Milne, "Advances in piezoelectric thin films for acoustic biosensors, acoustofluidics and lab-on-chip applications", Progress in Materials Science, vol. 89, p. 31–91, 2017.
- [12] C. Caliendo, "Analysis of the acoustoelectric behavior of microwave frequency, temperature-compensated AlN-based multilayer coupling configurations", Journal of Applied Physics, vol. 104, n° 10, p. 104509, 2008.
- [13] A. J. Ricco, S.J. Martin, et T.E. Zipperian, "Surface Acoustic-Wave Gas Sensor Based on Film Conductivity Changes", Sensors and Actuators, vol. 8, n° 4, p. 319–333, 1985.
- [14] I. Ben Salah et M.H. Ben Ghazlen, "Rayleigh waves in piezoelectric material", Physics Procedia, vol. 2, n° 3, p. 1377–1383, 2009.

- [15] A. F. Malik, Z. A. Burhanudin, V. Jeoti, U. Hashim, K. L. Foo, et M. C. Ismail, "Acoustic wavelength effects on the propagation of SAW on piezo-crystal and polymer substrates", RSM 2013 IEEE Regional Symposium on Micro and Nanoelectronics, p. 175–178, Daerah Langkawi, Malaysia, 2013.
- [16] V.S. Chivukula, M.S. Shur, et D. Čiplyš, "Recent advances in application of acoustic, acousto-optic and photoacoustic methods in biology and medicine", Phys. Status Solidi A. vol. 204, n° 10, p. 3209–3236, 2007.
- [17] <https://www.lelivrescolaire.fr/manuel/1888652/svt-4e-2017/chapitre/1888676/les-risques-sismiques-et-volcaniques/page/1888945/qu-est-ce-qu-un-seisme-et-comment-s-en-premunir-lecon>
- [18] http://musee-sismologie.unistra.fr/fileadmin/upload/Sismologie/PedagogieSismologie/Documents/Ondes_sismiques.pdf
- [19] <https://projects.femto-st.fr/projet-PhoRest/fr/ondes-élastiques-cristaux-phononiques>
- [20] R. M. White et F. W. Volmer, "Direct piezoelectric coupling to surface elastic waves", Applied Physics Letters, vol.7, n° 12, p. 314–316, 1965.
- [21] R.M. White, "Surface elastic waves", in Proceedings of the IEEE, vol. 58, n° 8, p. 1238-1276, 1970.
- [22] Philippe Jean Charles Kirsch, "Étude et réalisation par lithographie électronique de dispositifs à ondes acoustiques de surface à structure multicouche : Des filtres pour la bande X aux capteurs de liquide", Thèse de doctorat en Plasmas, Optique, Optoélectronique et Micro-Nanosystèmes, Université Henri Poincaré, Nancy I (France), 2007.
- [23] S. Datta, "Surface acoustic wave devices", Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1986.
- [24] D. K. Frederick, A. B. Carlson, "Linear systems in communication and control", John Wiley, New York, 1971.
- [25] D. S. Ballantine, Jr., Robert M. White, S. J. Martin, Antonio J. Ricco, E. T. Zellers, G. C. Frye, H. Wohltjen, "Acoustic wave sensors: Theory, design and physico-chemical applications", Academic Press, 1997.
- [26] T. Roux-Marchand, "Système microfluidique à onde élastique de surface : vers la duplication d'ADN par PCR", Thèse de doctorat en physique, Université de Lorraine, p. 228, 2013.
- [27] K. Hanma, B. J. Hunsinger, "A Triple Transit Suppression Technique", Proceedings IEEE Ultrasonics Symposium, vol. 1, p. 328-331, Annapolis, MD, USA, 1976.

- [28] P. DEFRANOULD et P. WRIGHT, "Filtres à ondes de surface", Techniques de l'Ingénieurs, 2000.
- [29] <http://www.oiv.int/public/medias/2750/oiv-ma-as1-10fr.pdf>
- [30] D. Royer et E. Dieulesaint, "Ondes élastiques dans les solides : Génération, interaction acousto-optique, applications", Elsevier Masson, vol.2, 1999.
- [31] M. Kadota, T. Yoneda, K. Fujimoto, T. Nakao, et E. Takata, "Small-sized resonator IF filter using shear horizontal wave on heavy metal film/quartz substrate," Proceedings of the 2002 IEEE International Frequency Control Symposium and PDA Exhibition (Cat. No.02CH37234), p. 50-54, New Orleans, LA, USA, 2002.
- [32] T. Aubert, O. Elmazria, et M. B. Assouar, "Wireless and batteryless surface acoustic wave sensors for high temperature environments", in 2009 9th International Conference on Electronic Measurement & Instruments, p. 2-890-2-898, Beijing, China, 2009.
- [33] M. Pereira da Cunha, R.J. Lad, P. Davulis, A. Cannabal, T. Moonlight, S. Moulzolf, D.J. Frankel, T. Polland, D. McCann, E. Dudzik, A. Abedi, D. Hummels, et G. Bernhardt, "Wireless acoustic wave sensors and systems for harsh environment applications", IEEE Topical Conference on Wireless Sensors and Sensor Networks (WiSNet), p. 41-44, Phoenix, AZ, USA, 2011.
- [34] G. Sauerbrey, "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung", Zeitschrift für Physik, vol. 155, p. 206-222, 1959.
- [35] C. Zhang et J.F. Vetelino, "Chemical sensors based on electrically sensitive quartz resonators", Sensors and Actuators B, vol. 91, n°1, p. 320-325, 2003.
- [36] B. Jakoby et M.J. Vellekoop, "Properties of Love waves: applications in sensors", Smart Materials and Structures, vol. 6, n° 6, p. 668-679, 1997.
- [37] C. Steinem et A. Janshoff, "Piezoelectric Sensors", Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors, Volume 5, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [38] W. King, "Piezoelectric sorption detector", Analytical Chemistry, vol.36, n° 9, p.1735-1739, 1964.
- [39] X. Chu, Z.-L. Zhao, G.-L. Shen, et R.-Q. Yu, "Quartz crystal microbalance immunoassay with dendritic amplification using colloidal gold immunocomplex", Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 114, n° 2, p. 696-704, 2006.
- [40] A. Tlili, M. A. Jarboui, A. Abdelghani, D. H. Fathallah, et M. A. Maref, "A novel silicon nitride biosensor for specific antibody-antigen interaction", Materials Science and Engineering: C, vol. 25, n° 4, p. 490-495, 2005.

- [41] E.A. Bustabad, G. García, L. Rodriguez-Pardo, J. Fariña, H. Perrot, C. Gabrielli, B. Bucur, M. Lazerges, D. Rose, C. Compère, et A. Arnau, "A biosensor for detection of DNA sequences based on a 50MHz QCM electronic oscillator circuit", 8th IEEE Conference on Sensors, vol. 1-3 , p. 687 – 690, Christchurch, NEW ZEALAND, 2009.
- [42] A. Tsortos, G. Papadakis, et E. Gizeli, "Acoustic wave biosensor for detecting DNA conformation; a study with QCM-D", IEEE International Frequency Control Symposium, Honolulu, HI, p. 346-349, 2008.
- [43] M. Saitakis, A. Tsortas, et E. Gizeli, "Probing the interaction of a membrane receptor with a surface-attached ligand using whole cells on acoustic biosensors", Biosensors and bioelectronics, vol. 25, n° 7, p. 1688-1693, 2010.
- [44] S. E. Diltemiz, D. Hür, R. Keçili, A. Ersöz, et R. Say, "New synthesis method for 4-MAPBA monomer and using for the recognition of IgM and mannose with MIPbased QCM sensors", Analyst, vol. 138, n° 5, p. 1558-1563, 2013.
- [45] C. Liang, H. Peng, A. Zhou, L. Nie, et S. Yao, "Molecular imprinting polymer coated BAW bio-mimic sensor for direct determination of epinephrine", Analytica Chimica Acta, vol. 415, n° 1-2, p. 135-141, 2000.
- [46] H. Peng, C. Liang, D. He, L. Nie, et S. Yao, "Bulk acoustic wave sensor using molecularly imprinted polymers as recognition elements for the determination of pyrimethamine", Talanta, vol. 52, n° 3, p. 441-448, 2000.
- [47] N. W. Turner, M. Bloxham, S. A. Piletsky, M. J. Whitcombe, et I. Chianella, "The use of a quartz crystal microbalance as an analytical tool to monitor particle/surface and particle/particle interactions under dry ambient and pressurized conditions: a study using common inhaler components", Analyst, vol. 142, n° 1, p. 229-236, 2017.
- [48] M. A. Andrés, M. Benzaqui, C. Serre, N. Steunou, et I. Gascón, "Fabrication of ultrathin MIL-96(Al) films and study of CO₂ adsorption/desorption processes using quartz crystal microbalance", Journal of Colloid and Interface Science, vol. 519, p. 88-96, 2018.
- [49] N. Shpigel, M. D. Levi, S. Sigalov, L. Daikhin, et D. Aurbach, "In Situ Real-Time Mechanical and Morphological Characterization of Electrodes for Electrochemical Energy Storage and Conversion by Electrochemical Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring", Accounts of Chemical Research., vol. 51, n° 1, p. 69-79, 2018.
- [50] K. M. Lakin et J. S. Wang, "Acoustic bulk wave composite resonators", Applied Physics Letters, vol. 38, n° 3, p. 125-127, 1981.

- [51] T. W. Grudkowski, J. F. Black, T. M. Reeder, D. E. Cullen, et R. A. Wagner, "Fundamental Mode VHF/UHF Bulk Acoustic Wave Resonators and Filters on Silicon ", Ultrasonics Symposium, p. 829-833, 1980.
- [52] K. Nakamura, H. Sasaki, et H. Shimizu, "ZnO/SiO₂-diaphragm composite resonator on a silicon wafer ", Electronics Letters, vol. 17, n° 14, p. 507-509, 1981.
- [53] G. Wingqvist, V. Yantchev, et I. Katardjiev, "Mass sensitivity of multilayer thin film resonant BAW sensors ", Sensors and Actuators A: Physical, vol. 148, n° 1, p. 88-95, 2008.
- [54] Y. Zhang, J. Luo, A. J. Flewitt, Z. Cai, et X. Zhao, "Film bulk acoustic resonators (FBARs) as biosensors: A review ", Biosensors and Bioelectronics, vol. 116, p. 1-15, 2018.
- [55] L. García-Gancedo, J. Pedrós, X.B. Zhao, G.M. Ashley, A.J.Flewitt, W.I. Milne, C.J.B. Ford, J.R. Lu, et J.K. Luo, "Dual-mode thin film bulk acoustic wave resonators for parallel sensing of temperature and mass loading", Biosensors and Bioelectronics, vol. 38, n° 1, p. 369-374, 2012.
- [56] F. L. Dickert, P. Forth, W.-E. Bulst, G. Fischerauer, et U. Knauer, "SAW devices-sensitivity enhancement in going from 80 MHz to 1 GHz ", Sens. Actuators B Chem., vol. 46, n° 2, p. 120-125, 1998.
- [57] H. Wohltjen et R. Dessy, "Surface acoustic wave probe for chemical analysis", Analytical Chemistry, vol. 51, n° 9, pp.1458-1464, 1979.
- [58] "Seismic Waves - Newton's Digital Science." [Online]. Available: <https://sites.google.com/site/newtonsdigitalscience/earth-science/cellular-tower-challenge/seismic-waves>.
- [59] S.W. Wenzel et R.M. White, "Analytic comparison of the sensitivities of bulk-wave, surface-wave, and flexural plate-wave ultrasonic gravimetric sensors", Applied Physics Letters, vol. 54, n° 20, p. 1976-1978, 1989.
- [60] I. D. Avramov, A. Voigt, et M. Rapp, "Rayleigh SAW resonators using gold electrode structure for gas sensor applications in chemically reactive environments", Electronics Letters, vol. 41, n° 7, p. 450-452, 2005.
- [61] S.-H. Wang, S.-H. Kuo, et C.-Y. Shen, "A nitric oxide gas sensor based on Rayleigh surface acoustic wave resonator for room temperature operation", Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 156, n° 2, p. 668-672, 2011.
- [62] S. Thomas, M. Cole, A. De Luca, F. Torrìsi, A.C. Ferrari, F. Udrea, et J.W. Gardner, "Graphene-coated Rayleigh SAW Resonators for NO₂ Detection", Procedia Engineering, vol. 87, p. 999-1002, 2014.

- [63] G. S. Calabrese, H. Wohltjen, et M. K. Roy, "Surface acoustic wave devices as chemical sensors in liquids. Evidence disputing the importance of Rayleigh wave propagation", *Analytical Chemistry*, vol. 59, n° 6, p. 833–837, 1987.
- [64] M. Kurosawa, T. Watanabe, A. Futami, et T. Higuchi, "Surface acoustic wave atomizer", *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 50, n° 1, p. 69–74, 1995.
- [65] M. M. Kurosawa, T. Watanabe, T. H. Kurosawa, T. Watanabe, et T. Higuchi, "Surface acoustic wave atomizer with pumping effect", *Proceedings IEEE Micro Electro Mechanical Systems*, p.25-, Amsterdam, Netherlands, 1995.
- [66] A. Sano, Y. Matsui, et S. Shiokawa, "New manipulator based on surface acoustic wave streaming", *Japan Journal Applied Physics*, vol. 37, n° 5B, p. 2979–2981, 1998.
- [67] T. Roux-Marchand, D. Beyssen, F. Sarry, et O. Elmazria, "Rayleigh surface acoustic wave as an efficient heating system for biological reactions: investigation of microdroplet temperature uniformity", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 62, n° 4, p. 729-735, 2015.
- [68] <https://members.femto-st.fr/sites/femto-st.fr.vincent-laude/files/content/spim/og2.pdf>
- [69] J.E. Roederer et G.J. Bastiaans, "Microgravimetric immunoassay with piezoelectric crystals", *Analytical Chemistry*, vol.55, p. 2333–2336, 1983.
- [70] D.D. Deobagkar, V. Limaye, S. Sinha, et R.D.S. Yadava, "Acoustic wave immunosensing of *Escherichia coli* in water", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 104, n° 1, p.85–89, 2005.
- [71] J. Hechner et W. Soluch, "Pseudo surface acoustic wave dual delay line on 41° YX LiNbO₃ for liquid sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 111-112, p. 436–440, 2005.
- [72] X. Lu, Y. Luo, P. Wang, et M. Deng, "The small volume liquid density sensor using surface acoustic wave", *Proceeding of the International Conference on Mechatronics and Automation*, pp. 2105–2110, Luoyang, Henan, China, 2006.
- [73] V.S. Chivukula, M.S. Shur, et D. Ciplys, "Recent advances in application of acoustic, acousto-optic and photoacoustic methods in biology and medicine", *Physica status solidi (a)*, vol. 204, n° 10, p.3209–3236, 2007.
- [74] K. Nakamura, "Piezoelectric applications of ferroelectric single crystals", *Proceedings of the 13th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, p. 389–394, Nara, Japan, 2002.

- [75] E. Berkenpas, S. Bitla, P. Millard, et M. Pereira da Cunha, "LGS shear horizontal SAW devices for biosensor applications", Proceedings of the IEEE Symposium on Ultrasonics, vol.2, p.1404–1407, Honolulu, HI, USA, 2003.
- [76] E. Berkenpas, P. Millard, et M. Pereira da Cunha, "Detection of Escherichia coli O157:H7 with langasite pure shear horizontal surface acoustic wave sensors", Biosensors and Bioelectronics, vol. 21, n° 12, p. 2255–2262, 2006.
- [77] G. ATTIA, " Détection gravimétrique d'ions lourds métalliques par des dérivés de bisphénols. Corrélation entre résultats expérimentaux et modélisation par DFT", Thèse de doctorat en physique, Université de Monastir (Tunisie), 2019.
- [78] M. J. Vellekoop, "Acoustic wave sensors and their technology", Ultrasonics, vol. 36, n° 1-5, p. 7–14, 1998.
- [79] W. Wang et S. He, "Sensitivity Evaluation of a Love Wave Sensor with Multi-guiding-layer Structure for Biochemical Application", Sensors & Transducers Journal, vol. 96, n° 9, p. 32-41, 2008.
- [80] K. K. Zadeh, A. Trinchi, W. Wlodarski, et A. Holland, "A novel Love-mode device based on a ZnO/ST-cut quartz crystal structure for sensing applications", Sensors and Actuators A: Physical, vol. 100, n° 2–3, p. 135–143, 2002.
- [81] X. Chen, D. Liu, J. Chen, et G. Wang, "The effect of a SiO₂ layer on the performance of a ZnO-based SAW device for high sensitivity biosensor applications", Smart Materials and Structures, vol. 18, n° 11, p. 115021, 2009.
- [82] H. Wu, X. Xiong, H. Zu, J. H.-C. Wang, et Q.-M. Wang, "Theoretical analysis of a Love wave biosensor in liquid with a viscoelastic wave guiding layer", Journal of Applied Physics, vol. 121, n° 5, p. 054501, 2017.
- [83] J. Zhao, C. Jiang, Y. Chen, H. Li, et S. He, "A study of Love wave sensors with SU-8 guiding layers", IEEE Ultrasonics Symposium, p. 1120–1123, Beijing, China, 2008.
- [84] Hashimoto et Ken-Ya. "Surface Acoustic Wave Devices in Telecommunications", Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2000.
- [85] R. Guldiken, M. C. Jo, N. D. Gallant, U. Demirci, et J. Zhe, "Sheathless Size-Based Acoustic Particle Separation", Sensors, vol.12, n° 1, p.905–922, 2012.
- [86] T. Wang, Q. Ni, N. Crane, et R. Guldiken, "Surface acoustic wave based pumping in a microchannel", Microsystem Technologies, vol. 23, n° 5, p. 1335–1342, 2017.
- [87] J.R. Gell, M.B. Ward, R.J. Young, R.M. Stevenson, P. Atkinson, D. Anderson, G. A.C, Jones, D.A. Ritchie, et A.J. Shields, "Modulation of single quantum dot energy levels by a surface-acoustic-wave", Applied Physics Letters, vol. 93, n° 8, p. 081115, 2008.

- [88] R. Aigner, "SAW and BAW technologies for RF filter applications: A review of the relative strengths and weaknesses", In Proceedings of the 2008 IEEE Ultrasonics Symposium, p. 582–589, Beijing, China, 2008.
- [89] O. Onen, A. Sisman, N. D. Gallant, P. Kruk, et R. Guldiken, "Urinary Bcl-2 Surface Acoustic Wave Biosensor for Early Ovarian Cancer Detection", *Sensors*, vol. 12, n° 6, p. 7423–7437, 2012.
- [90] O. Onen, A. A. Ahmad, R. Guldiken, et N. D. Gallant, "Surface Modification on Acoustic Wave Biosensors for Enhanced Specificity", *Sensors*, vol. 12, n° 9, p. 12317–12328, 2012.
- [91] Y. Zhang, F. Yang, Z. Sun, Y.-T. Li, et G.-J. Zhang, "A surface acoustic wave biosensor synergizing DNA-mediated in situ silver nanoparticle growth for a highly specific and signal-amplified nucleic acid assay", *Analyst*, vol. 142, n° 18, p. 3468–3476, 2017.
- [92] W. Jakubik, P. Powroźnik, J. Wrotniak, et M. Krzywiecki, "Theoretical analysis of acousto electrical sensitivity in SAW gas sensors with single and bi-layer structures", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 236, p.1069–1074, 2016.
- [93] A. Marcu et C. Viespe, "Surface Acoustic Wave Sensors for Hydrogen and Deuterium Detection", *Sensors*, vol. 17, n° 6, p. 1417, 2017.
- [94] K.-Y. Hashimoto, "Simulation of Surface Acoustic Wave Devices", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol.45, p.4423–4428, 2006.
- [95] K.-Y. Hashimoto et M. Yamaguchi, "Delta function model analysis of SSBW spurious response in SAW devices", *Proceedings IEEE International Frequency Control Symposium*, p. 639-644, Salt Lake City, Utah, USA, 1993.
- [96] A. Hachigo et D. C. Malocha, "SAW dispersive equivalent circuit modeling for diamond layered structures", *Proceedings IEEE Ultrasonics Symposium*, vol.1, p. 151-154, San Antonio, Texas, USA, 1996.
- [97] G. Kovacs, "A generalised P-matrix model for SAW filters", in *Proceedings of IEEE Symposium on Ultrasonics*, vol. 1, p. 707-710, Honolulu, HI, USA, 2003.
- [98] K. Hashimoto, T. Omori, et M. Yamaguchi, "Modelling of shear-horizontal-type surface acoustic waves and its application to COM-based device simulation", *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium*, vol. 1, p. 127-132, Atlanta, Georgie, USA, 2001.
- [99] M. Z. Atashbar, B. J. Bazuin, M. Simpeh, et S. Krishnamurthy, "3D FE simulation of H2 SAW Gas Sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 111 -112, p.213-218, 2005.

- [100] M. Richardson, S. K. R. S. Sankaranarayanan, et V. R. Bhethanabotla, "Low Insertion Loss and Highly Sensitive SH-SAW Sensors Based on 36° YX LiTaO₃ Through the Incorporation of Filled Microcavities", in *IEEE Sensors Journal*, vol. 15, n° 2, p. 787-796, 2015.
- [101] S. Cular, S. K. R. S. Sankaranarayanan, et V. R. Bhethanabotla, "Enhancing effects of microcavities on shear-horizontal surface acoustic wave sensors: A finite element simulation study", *Applied Physics Letters*, vol. 92, n° 24, p. 244104, 2008.
- [102] S. Li, Y. Wan, C. Fan, et Y. Su, "Theoretical Study of Monolayer and Double-Layer Waveguide Love Wave Sensors for Achieving High Sensitivity ", *Sensors*, vol. 17, n° 3, p. 653, 2017.
- [103] Z. T. Salim, U. Hashim, et M. K. M. Arshad, "FEM modeling and simulation of a layered SAW device based on ZnO/ 128° YX LiNbO₃", *IEEE International Conference on Semiconductor Electronics (ICSE)*, pp. 5-8, Kuala Lumpur, Malaysia, 2016.
- [104] A. Gantner, R. H. W. Hoppe, D. Köster, K. Siebert, et A. Wixforth, "Numerical simulation of piezoelectrically agitated surface acoustic waves on microfluidic biochips", *Computing and Visualization in Science*, vol. 10, n° 3, p. 145-161, 2007.
- [105] H. Subramanian, V. K. Vardan, V. V. Vardan, et M. J. Vellekoop, "Design and Fabrication of Wireless Remotely Readable MEMS based Microaccelerometers", *Smart Materials and Structures*, vol.6, n° 6, p. 730–738, 1997.
- [106] M. M. El Gowini, et W. A. Moussa, "A Reduced Three-Dimensional Model for SAW Sensors Using Finite Element Analysis", *Sensors*, vol. 9, n° 12, p. 9945-9964, 2009.
- [107] M. Hofer, N. Finger, G. Kovacs, J. Schoberl, U. Langer, et R. Lerch, "Finite element simulation of bulk- and surface acoustic wave (SAW) interaction in SAW devices", *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium*, vol. 1, p. 53–56, Munich, Germany, 2002.
- [108] T. Wang, R. Green, R. Guldiken, J. Wang, S. Mohapatra, et S. S. Mohapatra, "Finite Element Analysis for Surface Acoustic Wave Device Characteristic Properties and Sensitivity", *Sensors*, vol. 19, n° 8, p. 1749, 2019.
- [109] B. Lin, L. Zhang, D. Dorantes, Y. Li, X. Fu, et X. Hu, "Numerical simulation of surface acoustic wave and detection of surface crack in steel", *Transactions of Tianjin University*, vol. 17, n° 4, p. 254, 2011.
- [110] S.T. Ten, U. Hashim, A. Sudin, M.K.M. Arshad, W.W. Liu, K.L. Foo, C.H. Voon, F.H. Wee, Y.S. Lee, N.H.M. Salleh, et T. Nazwa, "Numerical simulation on development of a SAW based biosensor", *AIP Conference Proceedings*, vol. 1733, n° 1, p. 020089, 2016.

- [111] D. H. Wu et H. H. Chen, "Application of Taguchi Robust Design Method to SAW Mass Sensing Device", in IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, vol. 52, n° 12, pp. 2403-2410, 2005.
- [112] A. Abdollahi, Z. Jiang, et S. A. Arabshahi, "Evaluation on mass sensitivity of SAW sensors for different piezoelectric materials using finite-element analysis", in IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, vol. 54, n° 12, p. 2446-2455, 2007.
- [113] G. L. Dybwad, "A sensitive new method for the determination of adhesive bonding between a particle and a substrate", Journal of Applied Physics, vol. 58, n° 7, p. 2789-2790, 1985.
- [114] A. Pomorska, D. Shchukin, R. Hammond, M. A. Cooper, G. Grundmeier, et D. Johannsmann, "Positive Frequency Shifts Observed Upon Adsorbing Micron-Sized Solid Objects to a Quartz Crystal Microbalance from the Liquid Phase", Analytical Chemistry, vol. 82, n° 6, p. 2237-2242, 2010.
- [115] P. Wang, J. Su, C.-F. Su, W. Dai, G. Cernigliaro, et H. Sun, "An ultrasensitive quartz crystal microbalance-micropillars based sensor for humidity detection", Journal of Applied Physics, vol. 115, n° 22, p. 224501, 2014.
- [116] P. Wang, J. Su, L. Gong, M. Shen, M. Ruths, et H. Sun, "Numerical simulation and experimental study of resonance characteristics of QCM-P devices operating in liquid and their application in biological detection", Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 220, p. 1320-1327, 2015.
- [117] M. Aslam, V. Jeoti, S. Karuppanan, A. Malik, et A. Iqbal, "FEM Analysis of Sezawa Mode SAW Sensor for VOC Based on CMOS Compatible AlN/SiO₂/Si Multilayer Structure", Sensors, vol. 18, no. 6, p. 1687, 2018.
- [118] N. Abraham, R. Reshma Krishnakumar, C. Unni, et D. Philip, "Simulation studies on the responses of ZnO-CuO/CNT nanocomposite based SAW sensor to various volatile organic chemicals", Journal of Science: Advanced Materials and Devices, vol. 4, n° 1, p. 125-131, 2019.
- [119] S. J. Ippolito, K. Kalantar-Zadeh, D. A. Powell, et W. Wlodarski, "A 3-dimensional finite element approach for simulating acoustic wave propagation in layered SAW devices", Proceedings of the IEEE Symposium on Ultrasonics, vol.1, p. 303-306, Honolulu, HI, USA, 2003.

- [120] P. Cao, J. Zhu, X. Huang, et J. Gao, "A Finite Element Simulation of the Propagation Properties Shear Surface Acoustic Wave Devices", in 2012 Fifth International Symposium on Computational Intelligence and Design, vol. 2, p. 119–122, Hangzhou, China, 2012.
- [121] O. Tamarin, H. Hallil, W. Ouelhazi, M. Rube, J.L. Lachaud, V. Raimbault, C. Boissière, M.P. Bonnet, et D. Rebière, "Mesoporous Titania-Coated Biosensor and FEM Model for Highly Sensitive Detection of Low Molecular Weight Targets", IEEE Journal of Electromagnetics, RF and Microwaves in Medicine and Biology, vol. 3, n° 1, p. 25–32, 2018.
- [122] O. Tamarin, R. Maxence, C. Boissière, H. Halil, C. Dejous, et D. Rebière, "Finite Element Modelling design and optimization of Love Wave mesoporous transducers for biochemical detection in liquid medium", in 2018 3rd International Symposium on Instrumentation Systems, Circuits and Transducers (INSCIT), p. 1–6, Bento Goncalves, Brazil, 2018.
- [123] S. Trivedi et H. B. Nemade, "Simulation of a Love wave device with ZnO nanorods for high mass sensitivity", Ultrasonics, vol. 84, p. 150–161, 2018.
- [124] N. Ramakrishnan, H. B. Nemade, et R. P. Palathinkal, "Resonant Frequency Characteristics of a SAW Device Attached to Resonating Micropillars", Sensors, vol. 12, n° 4, p. 3789–3797, 2012.
- [125] Département de la Sarthe – Bureau gestion des Rivières - Dossier d'Autorisation au titre de la loi sur l'eau - voies navigables 29/10/2018. Accessible en ligne : http://www.sarthe.gouv.fr/IMG/pdf/dossier_loisurleau_entretienvoiesnavigables_vf.pdf
- [126] C. Murgia, C. J. Lang, A. Q. Truong-Tran, D. Grosser, L. Jayaram, R. E. Ruffin, G. Perozzi, et P. D. Zalewski, "Zinc and its specific transporters as potential targets in airway disease", Current Drug Targets, vol.7, n° 5, p. 607–627, 2006.
- [127] Zalewski PD, "Zinc metabolism in the airway: basic mechanisms and drug targets", Current Opinion in Pharmacology, vol.6, n° 3, p. 237–243, 2006.
- [128] B. Nemery, "Metal toxicity and the respiratory tract", European Respiratory Journal, vol.3, n° 2, p. 202–219, 1990.

**Chapitre 2 : Techniques expérimentales et
processus de fabrication des capteurs SAW
en salle blanche du LAUM**

1. Introduction

La réalisation des capteurs SAW en salle blanche demande la mise en œuvre de procédés relativement complexes. La première partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des différentes techniques de fabrication et caractérisation que nous avons utilisées pour la fabrication des capteurs SAW. Seront présentés par la suite le dessin des masques, et l'ensemble des différentes étapes optimisées pour la fabrication des capteurs SAW. Le substrat piézoélectrique choisi comme support du dispositif SAW, est le tantalate de lithium, a été présenté dans le chapitre 1. Les mesures électriques ont été effectuées au CNAM Paris, à l'aide d'un analyseur de réseau, afin de vérifier le bon fonctionnement des dispositifs SAW réalisés au sein de la salle blanche du LAUM.

2. La salle blanche

La salle blanche est le lieu de fabrication de dispositifs et de composants micrométriques tels que des capteurs ou des actionneurs. La concentration en particules doit donc être scrupuleusement contrôlée afin de réduire au maximum les risques d'introduction, de génération et d'accumulation de particules. En effet, à l'échelle micrométrique, un cheveu ou un grain de poussière représente un rocher par rapport à la taille d'un dispositif à fabriquer. Les paramètres pertinents, tels que la température, l'humidité et la pression doivent par ailleurs être rigoureusement contrôlés. Les personnes travaillant à l'intérieur de la salle blanche doivent porter une combinaison spéciale pour retenir les poussières et minimiser la dispersion des particules qu'ils génèrent eux-mêmes (cheveux, pellicules, etc...), comme illustré dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Nombre des particules émises à la suite d'une activité donnée

Activité	Particules libérées de 0.3 μm
Immobile en position assise	100,000 particules par minute
Mouvement de la tête, des bras, du cou et des jambes	500,000 particules par minute
Tout ce qui précède avec un mouvement du pied	1,000,000 particules par minute
Position debout à une position assise (ou inversement)	2,500,000 particules par minute
Se déplacer ou marcher	De 5 à 10 millions de particules par minute

Chapitre 2 : Techniques expérimentales et processus de fabrication des capteurs SAW en salle blanche du LAUM

Les salles blanches, lieux de réalisation de dispositifs qui relèvent de domaines aussi variés que l'électronique, les semi-conducteurs, la nanotechnologie, la biotechnologie, l'industrie agro-alimentaire et la pharmaceutique, sont classées suivant la quantité de particules par unité de volume. Le tableau 2-2 montre les différentes classes de salle blanche ainsi que les nombres des particules tolérées par mètre cube (m³) ou pied cube (ft³).

Tableau 2-2 : Norme américaine 209E pour la classification des salles à empoussièremement contrôlé [1]

		Nombre maximal de particules en suspension admissible par unité de volume d'air ambiant en fonction de leur taille (en µm)									
Classe		0,1µm		0,2µm		0,3µm		0,5µm		5µm	
		Unités de volume		Unités de volume		Unités de volume		Unités de volume		Unités de volume	
SI	Anglais	(m ³)	(ft ³)	(m ³)	(ft ³)	(m ³)	(ft ³)	(m ³)	(ft ³)	(m ³)	(ft ³)
M 1		350	9.91	75.7	2.14	30.9	0.875	10.0	0.283	--	--
M 1.5	1	1240	35.0	265	7.50	106	3.00	35.3	1.00	--	--
M 2		3500	99.1	757	21.4	309	8.75	100	2.83	--	--
M 2.5	10	12400	350	2650	75.0	1060	30.0	353	10.0	--	--
M 3		35000	991	7570	214	3090	87.5	1000	28.3	--	--
M 3.5	100	--	--	26500	750	10600	300	3530	100	--	--
M 4		--	--	75700	2140	30900	875	10000	283	--	--
M 4.5	1000	--	--	--	--	--	--	35300	1000	247	7.00
M 5		--	--	--	--	--	--	100000	2830	618	17.5
M 5.5	10000	--	--	--	--	--	--	353000	10000	2470	70.0
M 6		--	--	--	--	--	--	1000000	28300	6180	175
M 6.5	100000	--	--	--	--	--	--	3350000	100000	24700	700
M 7		--	--	--	--	--	--	10000000	283000	61800	1750

La salle blanche du Laboratoire d'Acoustique de l'Université du Mans (LAUM) contient deux salles de travail avec une superficie totale de 60 m². Elle correspond à une classe 1000 en salle et 100 sous hottes pour les particules de 0,5 µm de diamètre dans un pied cube (ft³). Elle dispose d'équipements permettant de répondre à l'ensemble des étapes de fabrication des microdispositifs tel que la photolithographie, le dépôt des couches minces, la gravure chimique, la gravure par plasma, le traitement thermique et les techniques de caractérisation. Nous passons en revue les différents équipements et technique utilisés pour notre process de fabrication des capteurs SAW.

3. Techniques en salle blanche

3.1. La pulvérisation cathodique (Sputtering)

C'est en 1852 que Grove a découvert pour la première fois le phénomène de pulvérisation cathodique [2]. C'est avec Plucker (1858) qu'ils ont constaté qu'une décharge électrique entre deux électrodes placées dans une enceinte, en présence d'un gaz inerte sous très basse pression, entraîne la formation d'une mince couche à l'anode constituée du même matériau que la cathode. La pulvérisation cathodique n'a seulement été utilisée, en tant que technique de production de couches mince, que dans les années 50. Elle a connu un véritable essor dans le domaine industriel lors de l'invention de la cathode magnétron [3].

Aujourd'hui, cette technique est utilisée pour le dépôt de tous types de matériaux inorganiques solides (conducteurs, semi-conducteurs, et même isolants). On peut ainsi mettre dans la machine de pulvérisation une cible (pulvérisation mono-cible), ou plusieurs cibles (pulvérisation multi-cibles) qui joue(nt) le rôle d'une cathode. Le principe de la pulvérisation cathodique repose sur le fait que l'application d'une différence de potentiel entre les électrodes, entraîne une ionisation d'un gaz inerte de décharge appelé gaz plasmagène. Un plasma est alors créé. Ce gaz de décharge est généralement l'argon (Ar), utilisé pour diverses raisons : sa faible énergie (ou faible potentiel) d'ionisation, sa masse atomique relativement élevée ($M = 40 \text{ g}$), son inertie chimique et son faible prix. Ce processus s'effectue dans une enceinte sous vide secondaire ayant une pression comprise entre 5×10^{-4} et 5×10^{-7} torr.

On peut par ailleurs distinguer deux types de pulvérisations : la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans le premier cas, l'atmosphère de décharge est chimiquement neutre, et l'argon est injecté dans une enceinte sous un vide de 10^{-6} torr, afin de créer le plasma. Dans le deuxième cas, l'atmosphère est réactive, l'argon contient dans ce cas un faible pourcentage d'un gaz actif comme l'oxygène O₂ ou l'azote N₂.

Les systèmes de pulvérisation cathodique sont très utilisés dans l'industrie de la microélectronique grâce à la facilité de leur mise en œuvre par rapport aux procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

Les techniques de pulvérisation cathodique diffèrent aussi par leurs modes d'alimentation ou encore la nature de la cible (conductrice ou isolante). Nous nous intéressons dans ce chapitre à la pulvérisation cathodique à courant continu DC et à la pulvérisation cathodique radio fréquence (RF).

3.1.1. Principe de la pulvérisation cathodique de courant direct (DC)

La pulvérisation cathodique de courant direct DC est une technique simple et s'applique uniquement au dépôt de matériaux conducteurs [4]. La cible, qui se présente sous forme d'un disque métallique ou d'alliage métallique, est assemblée avec contact électrique sur la première électrode (la cathode). Elle est ensuite portée à une tension négative (3 à 6 kV) et refroidie par une circulation d'eau au cours de processus de dépôt. Le substrat est fixé sur la deuxième électrode (l'anode) et installé au regard de la cathode au contact de la cible, à quelques centimètres de distance. Une fois le vide secondaire obtenu à l'intérieur de l'enceinte et que le gaz argon est introduit à une pression d'environ 1 à 10 Pa (ou de 1 à 100 Pa, cela dépend en effet de la taille du réacteur), une différence de potentiel (de 0,1 à 10 kV) est appliquée entre les deux électrodes (l'électrode cible du matériau à déposer et celle du substrat). Une décharge électrique est alors produite et entretenue, créant ainsi un plasma d'argon. Les ions positifs du plasma d'argon (Ar^+) sont attirés par le potentiel négatif appliqué à la cathode, et viennent alors bombarder la cible. Les électrons se déplacent alors vers l'anode (potentiel positif) et maintiennent le plasma [5,6]. Lorsque les ions positifs du plasma possèdent une énergie cinétique suffisante, ils vont éjecter des atomes de la cible qui se déposent ensuite sur le matériau substrat, créant ainsi une couche mince. En effet, ces ions positifs qui possèdent suffisamment d'énergie vont arracher, par collisions, les atomes ou les particules de la cible qui à leur tour viennent se déposer sur le substrat (Figure 2.1).

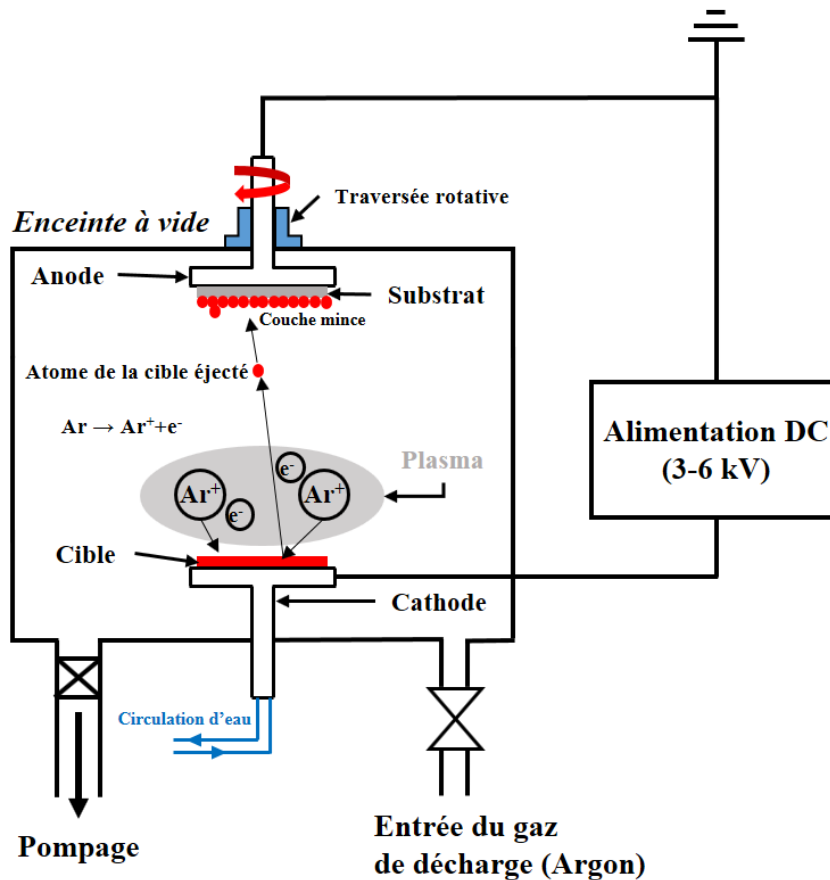


Figure 2.1 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique DC

3.1.2. Principe de la pulvérisation cathodique radiofréquence (RF)

Contrairement à la pulvérisation cathodique DC, qui n'est pas applicable pour les matériaux isolants, la technique de pulvérisation cathodique en mode radiofréquence (RF) possède l'avantage de pulvériser tous les types de matériaux [7,8]. En effet, et afin d'éviter l'accumulation des charges sur la surface de la cible, ce qui entraîne l'arrêt du processus, il est nécessaire d'appliquer une haute tension alternative à une fréquence d'excitation élevée (normalisée à 13,56 MHz). Ceci permet la neutralisation des charges accumulées durant chaque cycle, à la surface du matériau isolant. Ceci pourrait être expliqué par le fait qu'à haute fréquence, les ions sont quasiment insensibles au champ radio fréquence (RF), alors que les électrons peuvent, quant à eux, osciller dans ce champ. Ainsi, un grand nombre d'électrons apparaît à la cathode (cible) pendant l'alternance positive tandis que durant l'alternance négative, seul un faible nombre d'ions entrent en collisions avec la cible. Ceci est principalement dû à la différence de mobilité et de masse entre les électrons et les ions (les électrons sont beaucoup plus mobiles et plus légers que les ions). Une capacité est par ailleurs

installée en série avec la cathode afin d'accumuler les charges négatives, et donc permettre aux ions d'être accélérés continuellement vers la cible (Figure 2.2), donnant ainsi la possibilité de créer un potentiel continu négatif nommé potentiel d'auto-polarisation [8]. Ce champ continu permet l'accélération des ions créés dans le plasma et qui possèdent une énergie suffisante pour provoquer la pulvérisation du matériau cible.

L'utilisation de systèmes diodes RF peut cependant conduire à un bombardement excessif de la couche en croissance à cause des électrons secondaires très énergétiques. Il s'en suit alors une diminution de la vitesse de dépôt.

Malgré cette limitation, la pulvérisation RF permet l'obtention un dépôt de matériaux homogènes en densité et en épaisseur avec un bon rendement. Les principaux paramètres de dépôt sont la puissance cathodique RF, la pression d'argon et le temps de dépôt.

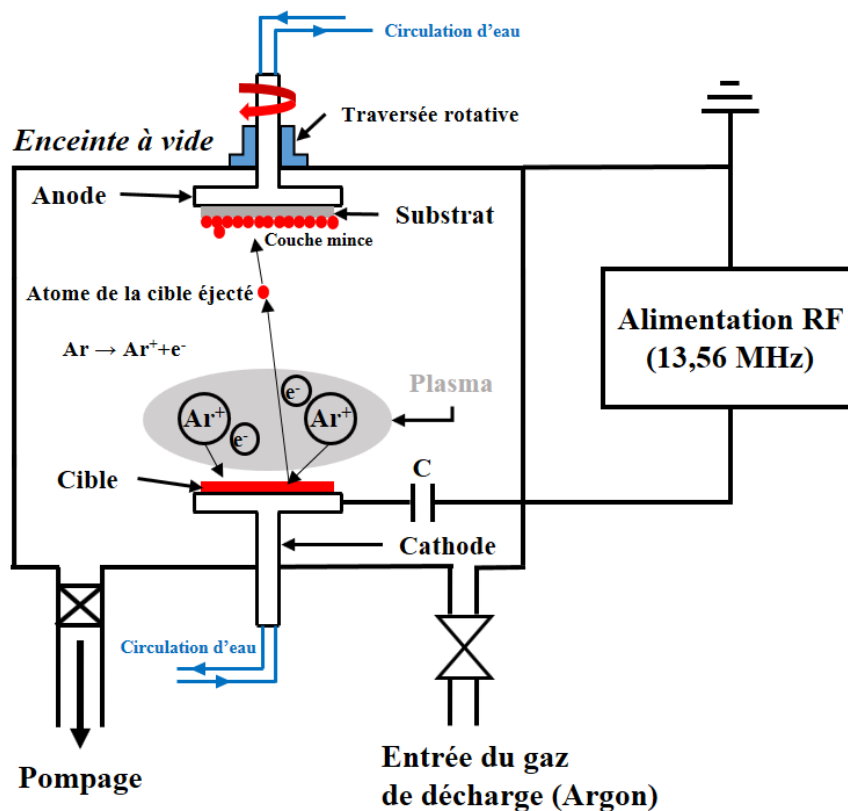


Figure 2.2 : Schéma de principe de pulvérisation cathodique RF (RF Sputtering)

Dans la salle blanche du LAUM, nous disposons d'une machine de dépôt par pulvérisation cathodique de type MP450S commercialisé par Plassys (Figure 2.3). Ce dispositif, à configuration magnétron, est équipé d'un générateur radiofréquence (RF), d'un générateur à

courant continu (DC), d'un système de pompage constitué d'une pompe à palette et d'une pompe turbomoléculaire qui permet d'atteindre un vide secondaire de 10^{-5} mbar, et d'un sas d'isolation permettant le chargement des échantillons, tout en maintenant sous vide l'enceinte principale de dépôt.



Figure 2.3 : Photo du bâti de pulvérisation cathodique MP 450S

3.2. La photolithographie

La photolithographie ou lithographie optique est la technique de base permettant la fabrication de systèmes à l'échelle micrométrique. Elle permet principalement de transférer l'image d'un masque sur un substrat grâce à des résines photosensibles déposées préalablement par enduction centrifuge sur la surface des substrats. Les principales étapes du procédé photolithographique sont résumées dans la Figure 2.4.

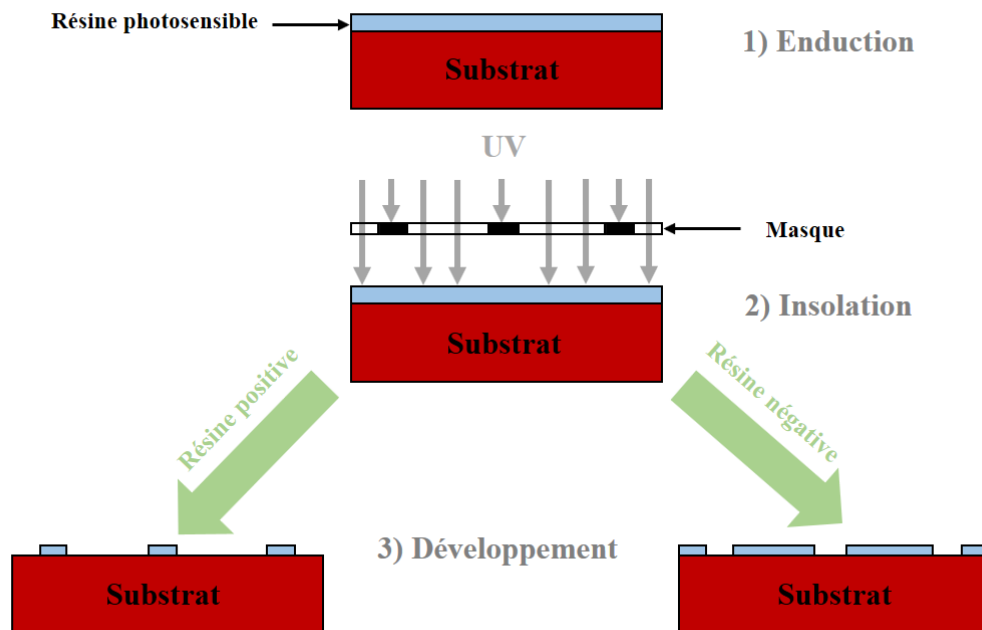


Figure 2.4 : Schéma récapitulatif des différentes étapes du procédé photolithographique

3.2.1. L'enduction

L'enduction consiste à étaler la résine photosensible à l'aide d'une tournette. Dans ce travail, nous avons utilisé le modèle de type RC5 fabriqué par Süss qui permet d'étaler des résines sur des substrats de taille maximale de 4 pouces et atteindre une vitesse de rotation maximale de 5000 rpm (Figure 2.5).



Figure 2.5 : Dispositif de dépôt de résine : tournette de type RC5 (Süss)

La réalisation, avec une tournette, de films minces et uniformes de résines photosensibles dépend de plusieurs paramètres dont la vitesse de rotation, l'accélération et le temps du dépôt. Trois types de résines photosensibles sont généralement utilisées :

- Les résines négatives pour lesquelles les zones exposées aux rayonnements ultraviolets (UV) demeurent, tandis que les parties non insolées partent dans la solution de révélation (Résines SU-8, AZ 125nXT, KMPR...).
- Les résines positives pour lesquelles les zones exposées aux rayonnements ultraviolets (UV) se solubilisent dans le révélateur, alors que les parties non exposées restent insolubles (résines AZ 111 XFS, S1813, AZ 9260...).
- Les résines inversibles, qui sont des résines positives qui peuvent modifier leur polarité et inverser l'image du masque suite à une étape de recuit d'inversion et une étape d'insolation (exposition aux rayonnements UV) sans masque (résines AZ5209E, AZ 5214E, TI09XR, ...).

Quel que soit la nature de la résine photosensible, une première étape de recuit, sur une plaque, chauffante est nécessaire après l'étalement sur un substrat. Le but étant d'évaporer les solvants avant insolation.

3.2.2. L'insolation

Un aligneur de masque est généralement utilisé pour aligner le substrat par rapport au masque, et l'exposer ensuite aux rayonnements UV, indispensables pour la réticulation de la résine photosensible. Cette modification locale va rendre la résine soluble (ou l'inverse) lors de l'étape ultérieure de développement. Une photo de l'aligneur MA6/BA6 utilisé dans le cadre de ce travail est présentée dans la Figure 2.6.



Figure 2.6 : Photographie de l'aligneur de masques MA6/BA6

Un des paramètres importants qui conditionne la réussite de l'étape de photolithographie par contact est le plaquage « parfait » entre le masque et le substrat. C'est au cours de cette étape qu'il sera possible de transférer le motif en chrome sur la résine. Il faudrait aussi veiller ce qu'il n'y ait pas d'air résiduel emprisonné entre la résine et le masque.

La photolithographie par contact est une technique simple et peu coûteuse par rapport aux autres types (par proximité ou par projection), mais elle engendre parfois, de par la nature du contact, des imperfections et des défauts, aussi bien sur le masque que sur le substrat. Ces défauts augmentent avec le nombre d'utilisation. Enfin, et selon le type de résine, un liquide développeur permet de révéler les motifs ou les structures créés à la surface du substrat.

Le paragraphe suivant est dédié à la présentation des masques utilisés dans les procédés de photolithographie.

Un masque photolithographique est généralement réalisé sur une plaque en quartz ou en Sodalime (matériaux transparents aux UV) sur laquelle a été déposée des motifs opaques en chrome (qui empêchent le passage des UV). La taille d'un masque est généralement supérieure à celle du substrat à réaliser (par exemple : un masque de 5 pouces pour wafer de 4 pouces). Le dessin des masques peut être effectué à l'aide de différents logiciels tels que CADENCE, Layout Editor, MEMS Pro - SoftMEMS, CleWin, Tanner etc... Le GDS II est le format de Layout standard quasi-universel, ce qui permet aux équipes, travaillant dans le domaine, d'échanger leurs fichiers lors de la conception et de la vérification physique avant l'envoi des dessins physiques de masques à la fabrication.

Une photographie du masque de nos dispositifs SAW, réalisé au centre de LAAS-CNRS Toulouse, est présentée dans la Figure 2.7.

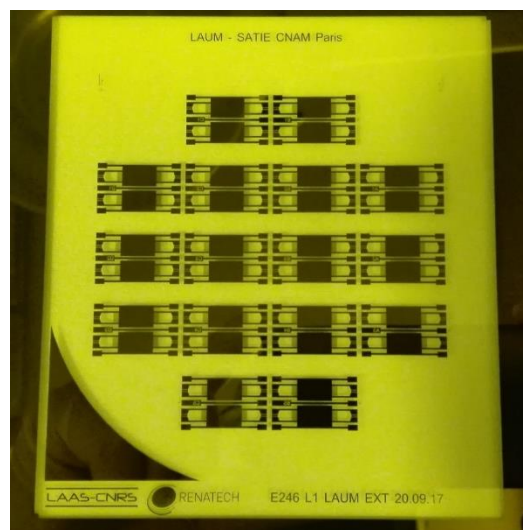


Figure 2.7 : Photographie du masque sur sodalime de dispositifs SAW

3.3. Techniques de caractérisation morphologique

3.3.1. La profilométrie mécanique

La profilométrie mécanique ou à contact est une technique de caractérisation qui permet de mesurer les épaisseurs de divers types de matériaux et de déterminer les irrégularités de la surface. Elle consiste à créer une marche sur la surface d'un échantillon, entre deux zones, et venir la mesurer avec un stylet à pointe diamantée sensible (Figure 2.8). Cette pointe peut aussi balayer la surface d'un échantillon et « analyser » ses irrégularités.

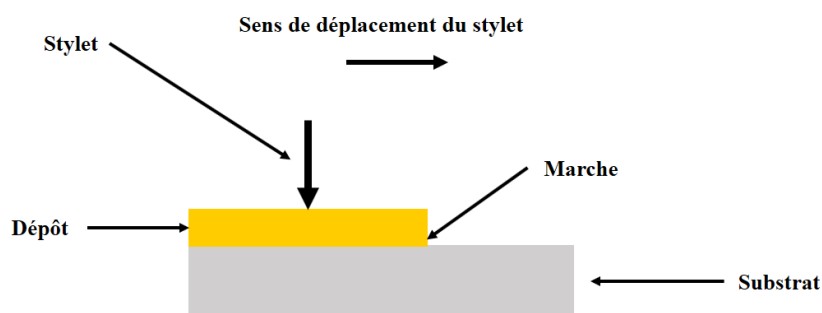


Figure 2.8 : Schéma du principe de mesure d'une épaisseur par profilomètre

Le profilomètre utilisé dans le cadre de ces travaux est un Dektak 8 commercialisé par la société Veeco. Il peut mesurer des épaisseurs de couches minces allant de quelques nm à 1 mm avec une pointe de 12,5 μm de longueur, capable d'exercer une force de 1 à 15 mg. Il est muni de deux caméras CCD (pour Charge Coupled Device) d'agrandissements différents. Une photographie du Dektak 8 est présentée dans la Figure 2.9.



Figure 2.9 : Photographie du profilomètre Dektak 8

3.3.2. La microscopie optique

Le microscope optique est utilisé en salle blanche pour « voir » l'état de surface et les structures 2D et 3D d'un échantillon donné, ce qui permet de repérer leurs défauts et imperfections. Dans notre cas, nous avons utilisé deux microscopes optiques avec caméra CCD : un Zeiss OrthoPlan, qui possède des objectifs échangeables (10x, 40x, 70x) avec une caméra d'acquisition d'images, et un Leica M165C présentant un grossissement 960× et une plage de zoom 7.3x-120x (Figure. 2.10).

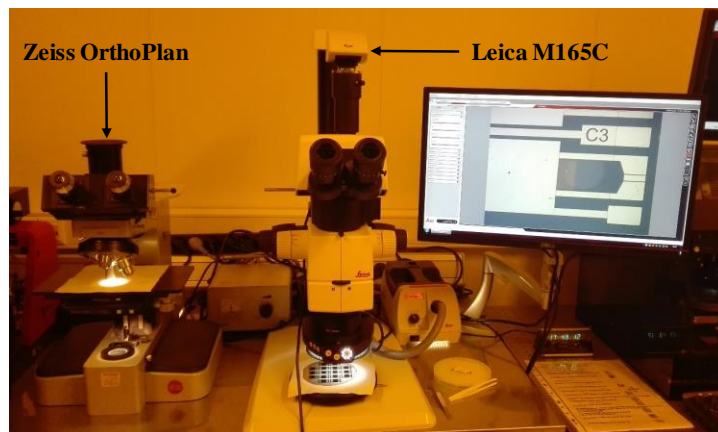


Figure 2.10 : Microscopes optiques disponibles en salle blanche du LAUM

4. Caractérisation électrique des dispositifs SAW

Un analyseur de réseau a été utilisé pour mesurer les paramètres S de l'ensemble des capteurs SAW réalisés dans le cadre de cette thèse. Deux types de paramètres ont été systématiquement enregistrés : le paramètre S₂₁, qui représente la puissance transférée du transducteur émetteur vers le transducteur récepteur, et le paramètre S₁₁, qui représente le coefficient de réflexion au niveau du transducteur émetteur. L'analyseur de réseau HP8711C que nous avons utilisé tout au long de ce travail est de type vectoriel interfacé (Figure 2.11). Il permet d'effectuer une analyse fréquentielle de 300 kHz jusqu'à 1,3 GHz.

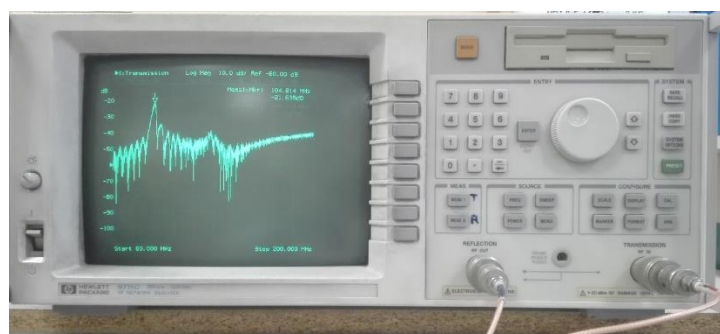


Figure 2.11 : Photographie de l'analyseur de réseau de type HP8711C

5. Géométrie et dessin de masque du dispositif SAW

La géométrie des dispositifs SAW, utilisée dans cette étude, est représenté sur la Figure 2.12 : deux transducteurs (émetteur et récepteur) sous forme de peignes interdigités (IDTs pour Interdigital Transducers) sont déposés sur un substrat piézoélectrique en tantalate de lithium (LiTaO_3 36° rot). Ils permettent de générer une onde acoustique de surface à cisaillement horizontale (SH-SAW pour Shear Horizontal SAW). Ces peignes sont en effet structurés en couches métalliques fines : 20 nm de chrome (couche d'accroche) et 80 nm d'or. Ici, la périodicité spatiale des peignes, qui définit la longueur d'onde (λ) du dispositif est de $40 \mu\text{m}$. Par ailleurs et afin de minimiser les interférences de type triple transit, nous avons fait le choix de réaliser des structures en double doigts [9]. Chaque transducteur est donc composé de 30 paires de doubles doigts, de largeur $\lambda/8$ et espacés de $\lambda/8$ [10]. Le trajet acoustique (distance entre les transducteurs d'entrée et de sortie) est de 200λ ($8010 \mu\text{m}$), la distance centre à centre (L_{cc}) des IDTs est de 237λ ($9500 \mu\text{m}$) et l'ouverture du doigt (W) est de 50λ ($2000 \mu\text{m}$). L'ensemble de ces caractéristiques est présenté dans la Figure. 2.12a. L'adaptation et la schématisation des masques des dispositifs SAWs ont été faites par la suite avec le logiciel MEMS Pro-softMEMS. Une vue détaillée de la double ligne à retard est présentée dans la Figure 2.12b.

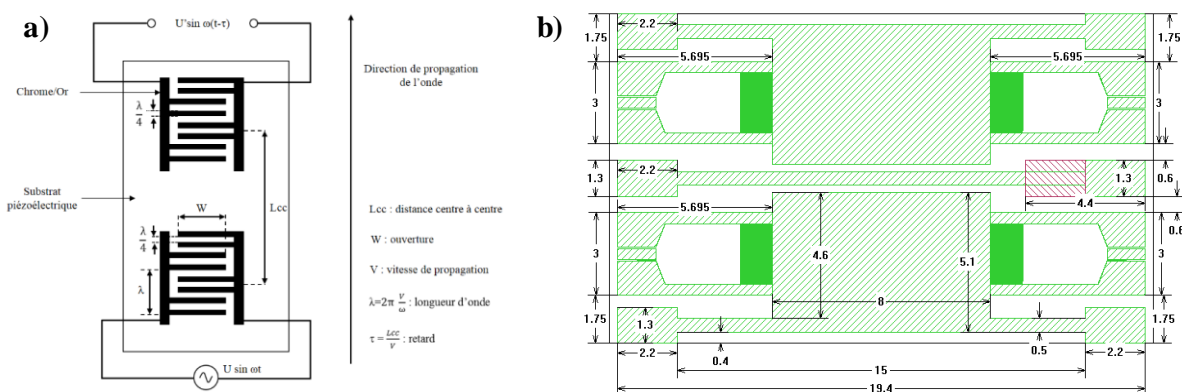


Figure 2.12 : a) Caractéristiques de la géométrie de notre dispositif SAW ; b) Vue détaillée de la double ligne à retard

6. Optimisation du procédé de fabrication : description des étapes technologiques et caractérisation des capteurs SAW

Les premières réalisations du dispositif SAW sur un substrat piézoélectrique en tantalate de lithium ont été faites à la salle blanche du LAUM en utilisant le masque réalisé au centre du LAAS-CNRS (Largeur du doigt $w = 5 \mu\text{m}$, $f_0 = 104 \text{ MHz}$).

Notre première démarche consistait à cerner les difficultés afin d'optimiser le processus de fabrication, et ce en termes de :

- Durées de recuit, d'insolation et de développement de la résine
- Paramètres de dépôt des couches métalliques et caractérisation des couches métalliques

Signalons à ce niveau qu'avant d'aboutir à un process de fabrication reproductible, nous avons rencontré plusieurs difficultés inhérentes aux réalisations microtechnologiques et à la nature même du substrat en tantalate de lithium, très fragile et translucide. Nous n'aborderons dans la partie que les étapes optimisées du process de fabrication.

6.1. Nettoyage du substrat

Le nettoyage du substrat est une étape primordiale de la photolithographie. Elle a pour but de nettoyer en profondeur la surface des wafers afin d'enlever le maximum d'impuretés qui y sont déposées. En effet, la présence de poussière pourrait entraîner la croissance de défauts lors de l'enrésinement et donc des trous ou un court-circuit après les étapes de métallisation.

Les wafers de tantalate de lithium utilisés dans le cadre de cette thèse, de 100 mm (4 pouces) de diamètre et 500 μm d'épaisseur d'environ, ont été tout d'abord nettoyés avec l'acétone et l'alcool isopropylique (IPA) puis rincés à l'eau déionisée. Ils ont été ensuite séchés à l'aide d'un flux d'azote (N_2) et déposés finalement dans un four sous vide ($P = 400 \text{ mbar}$) à une température 120°C pendant 30 minutes pour déshydrater la surface des plaquettes.

6.2. Enrésinement

La résine photosensible AZ5214 (résine inversible) a été utilisée pour la réalisation des motifs du capteur SAW. Préalablement à l'enrésinement, nous avons déposé l'hexaméthylsilazane (HMDS) sur la surface du wafer afin d'améliorer l'adhérence de la résine sur le substrat en tantalate de lithium [11,12]. Quelques millilitres de la résine AZ5214 ont été ensuite déposées sur le wafer, placé lui-même sur le plateau de la tournette (Figure. 2.13).

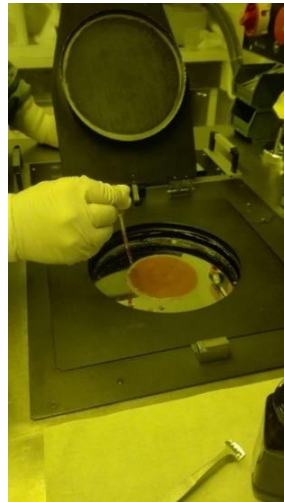


Figure 2.13 : Dépôt de résine AZ5214 sur la surface du substrat à l'aide de la tournette

Un choix judicieux des paramètres de la tournette (vitesse de rotation, accélération, temps du dépôt) doit être fait afin de déposer une couche mince et uniforme de la résine avec une épaisseur contrôlée. L'épaisseur de la couche de résine dépendra principalement de la viscosité de celle-ci, de la vitesse de rotation de la tournette et de la taille du substrat. Dans notre cas, nous avons opté pour une vitesse de rotation de 2000 tr/min, une accélération de 500 rpm/s et un temps d'enduction de 8 secondes). Nous avons obtenu une couche uniforme de AZ5214 d'épaisseur de l'ordre de 1,6 μm , comme l'illustre le profil obtenu à partir du profilomètre (Dektak 8) présenté dans la Figure 2.14.

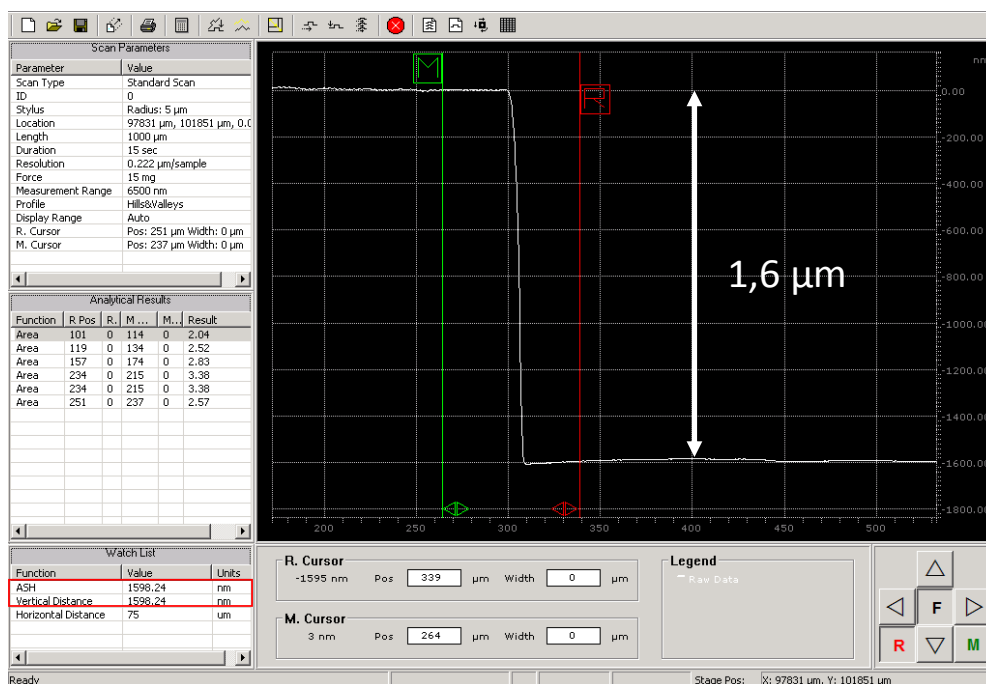


Figure 2.14 : Mesure de l'épaisseur de la résine AZ5214 à l'aide du profilomètre

Le substrat de tantalate est ensuite déposé sur une plaque chauffante électrique à 90°C pendant 1 min pour évaporer les solvants contenus dans la résine et permettre sa prépolymérisation.

6.3. Exposition aux rayonnements UV

Le substrat du tantalate de lithium a été ensuite exposé aux rayonnements UV par l'intermédiaire d'un aligneur de masque (avec une lampe de mercure). La durée d'insolation optimisée est de 3 s avec une énergie 30 mJ/cm². L'insolation a été effectuée avec la machine MA6/BA6 (Figure 2.15) qui permet le masquage par contact.



Figure 2.15 : Insolation de la résine à travers le masque à l'aide de MA6/BA6

6.4. Recuit d'inversion

Une fois l'étape d'insolation terminée, un deuxième recuit est effectué à 110°C pendant environ 45 s afin de permettre de stabiliser, durcir et réticuler complètement la résine insolée. Cette dernière est ensuite inversée par insolation sans masque pendant 20 s.

6.5. Développement de la résine

La dernière étape consiste à développer la résine insolée et à révéler les zones non exposées aux UV en utilisant un développeur compatible. La durée de développement dépend du temps d'insolation et de l'épaisseur de résine. Dans notre cas, nous avons utilisé un développeur de

type AZ726MIF avec un temps de développement de 25 secondes. Au cours de cette étape, le substrat est rincé verticalement dans une cuve en verre, avec un mouvement de va et vient, afin d'obtenir un développement relativement homogène (Figure 2.16).

Le développement de la résine est arrêté par un rinçage abondant à l'eau déionisée pendant environ 30 secondes. Le substrat est ensuite séché avec une soufflette d'azote sec. L'échantillon est alors prêt pour la métallisation.

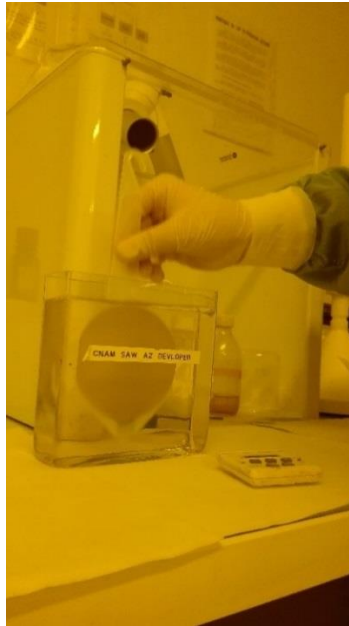


Figure 2.16 : Développement de la résine

6.6. Dépôt des couches métalliques (Cr/Au) par pulvérisation cathodique (Sputtering)

Les transducteurs interdigités sont généralement réalisés à partir d'une couche d'aluminium ou de deux couches en chrome/or ou en titane/or. Les couches de chrome ou de titane permettent en effet de favoriser l'adhérence de l'or sur un substrat donné [13,14]. Dans le cadre de ce travail, nous avons préféré utiliser l'or pour éviter l'oxydation des peignes et préserver la zone sensible lors de détections en milieu liquide. Les dépôts métalliques (Cr/Au) ont été effectués par pulvérisation cathodique (RF pour le chrome et DC pour l'or). Cette technique permet en effet d'obtenir des dépôts de matériaux conducteurs de faibles épaisseurs. Nous avons déposé une première couche de 20 nm de chrome puis une couche d'or (Au) de 80 nm (Figure 2.17).

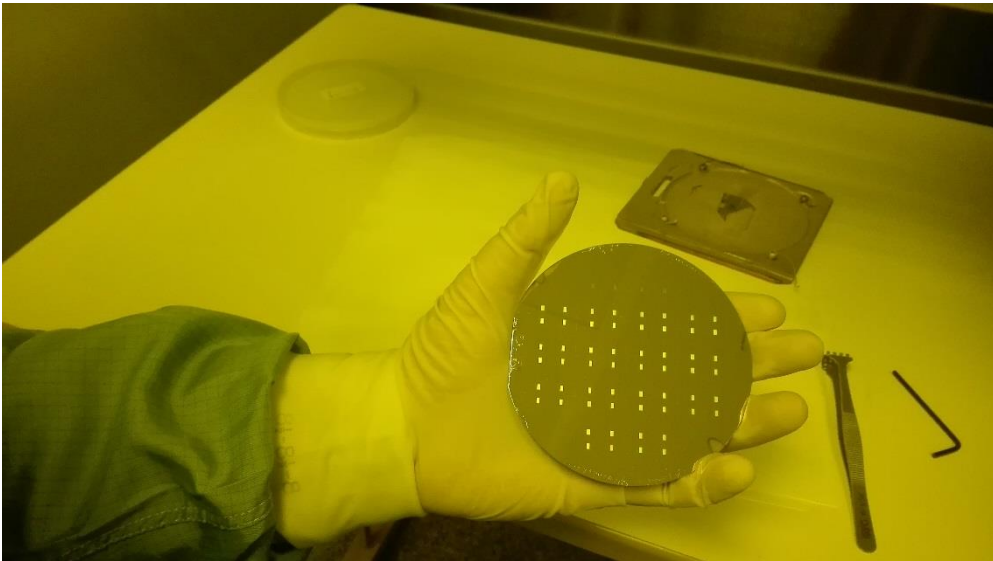


Figure 2.17 : Photographie de la plaquette du tantalate après le dépôt métallique

Le substrat est ensuite immergé dans un bain d'acétone, pendant une dizaine de minutes, afin de dissoudre la résine restante, et donc révéler les puces (Figure 2.18). Une fois cette opération terminée, on rince l'échantillon à l'eau déionisée et on le sèche à l'azote sec.

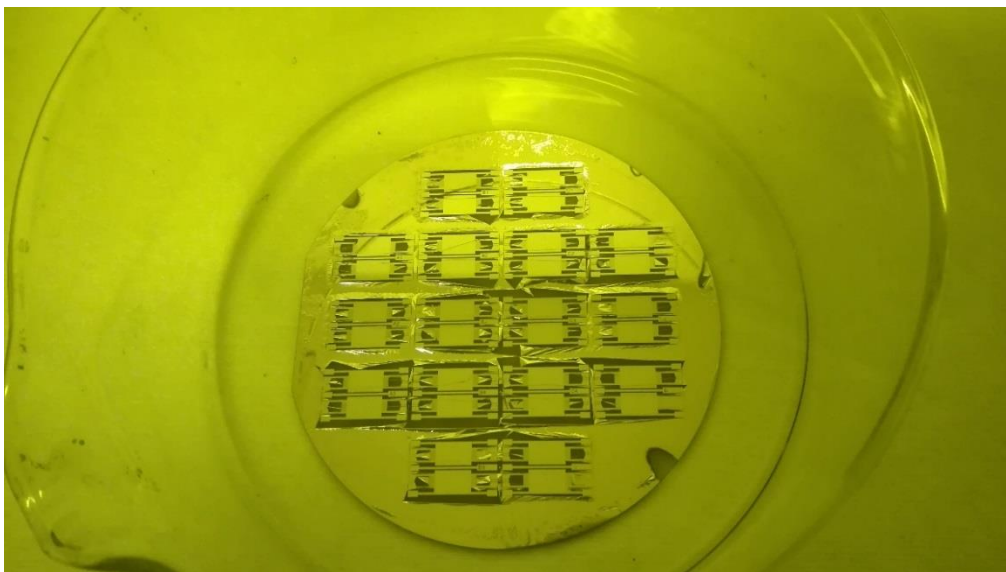


Figure 2.18 : Enlèvement de la résine dans un bain d'acétone et obtention des dispositifs SAW

La Figure 2.19 représente les dispositifs SAW sur le wafer avant la découpe. Le substrat contient 16 capteurs, formés de deux lignes à retard identiques, ce qui permet, par la suite, d'effectuer des mesures en mode différentiel afin d'éliminer les effets de la température, la pression et la viscosité.

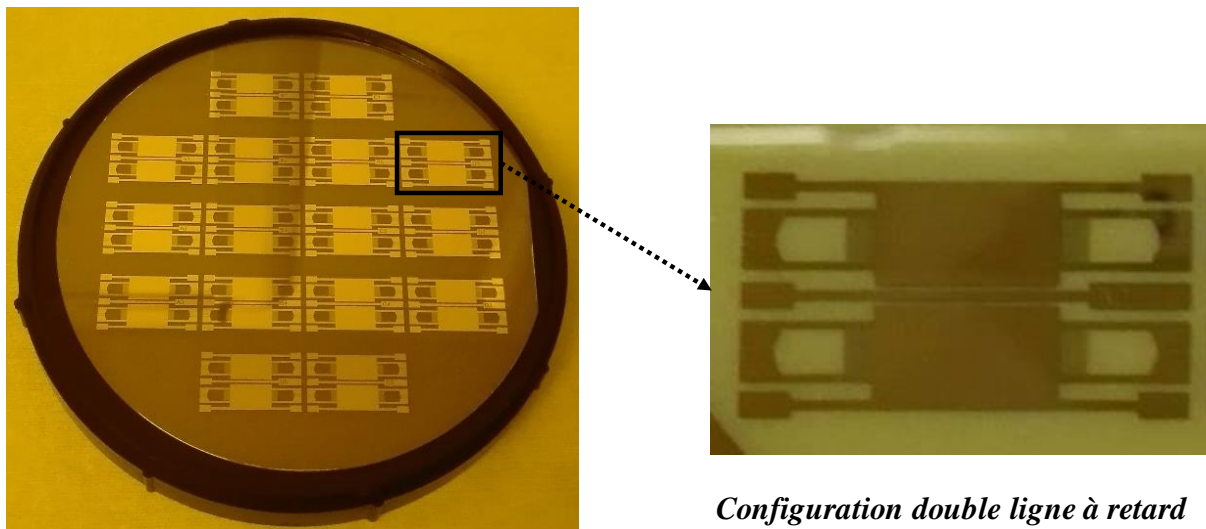


Figure 2.19 : Photographie des capteurs SAW réalisés sur un substrat en LiTaO_3 dans la salle blanche du LAUM

Une représentation schématique des étapes de réalisation des capteurs SAWs est illustrée dans la Figure 2. 20.

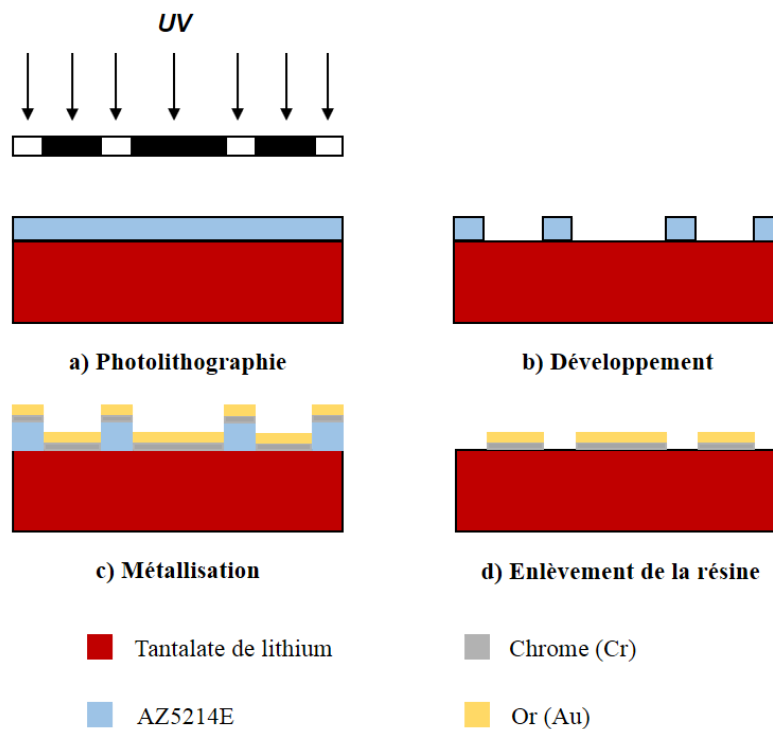


Figure 2.20 : Schémas représentatifs des procédés de fabrication des capteurs SAW

Les transducteurs interdigités, les peignes et la zone sensible sont validés à l'aide du microscope optique Leica M165C.

Des photos, représentant le dispositif SAW et des zooms sur les peignes et les contacts, sont présentées dans la Figure 2.21.

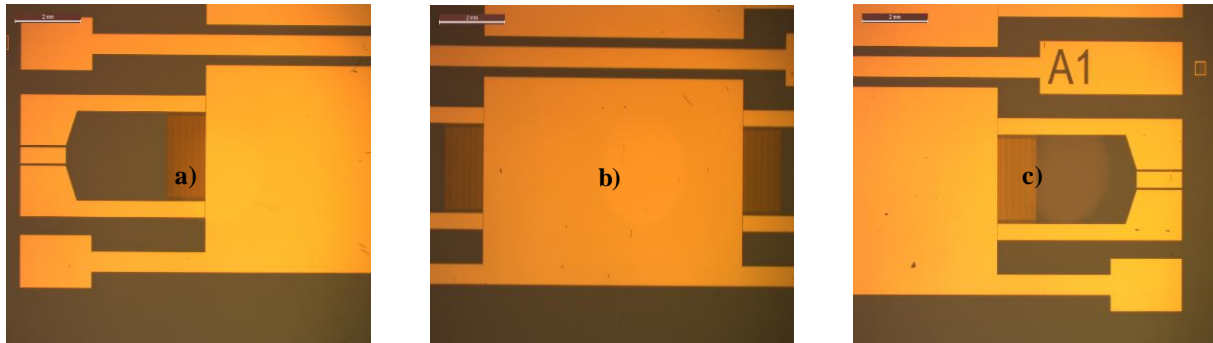


Figure 2.21 : Zooms sur une ligne à retard : transducteur émetteur (a), zone sensible (b) et transducteur récepteur (c)

Une fois le capteur validé, nous avons effectué la mesure des épaisseurs à l'aide du profilomètre mécanique Dektak 8. L'épaisseur mesurée, des couches métalliques, était de l'ordre de 100 nm.

7. Réalisation des capteurs à ondes de Love avec SU-8

7.1. Choix du matériau de la couche de guidage

Comme indiqué dans le chapitre 1, la configuration à ondes de Love nécessite le dépôt d'une couche guidante sur le substrat piézoélectrique, et ce afin de confiner l'énergie en surface. Le matériau qui doit être choisi pour la couche de guidage doit donc répondre à différents critères dont une densité, une élasticité et une vitesse d'onde inférieure à celle du substrat. La clé de la réussite de ces dispositifs étant un choix judicieux des épaisseurs de la couche de Love.

Notre choix s'est porté sur la SU-8, une résine photosensible époxy négative à contraste élevée et qui possède un module d'Young élevé de l'ordre de 4 GPa. Son principal inconvénient est lié à la qualité de l'adhérence sur la surface d'un substrat pauvre en oxygène comme le tantalate de lithium (LiTaO_3).

7.2. Description de dessin du masque de SU-8 (niveau2)

La Figure 2.22.a représente le dessin de masque du deuxième niveau, celui de la SU-8 (en mauve) superposé avec le premier niveau (qui contient les dispositifs SAWs). La SU-8 a été déposée sur la totalité de la surface du capteur à l'exception des plots de contact. Les dimensions de chaque puce en mm sont présentées dans la Figure 2.22.b.

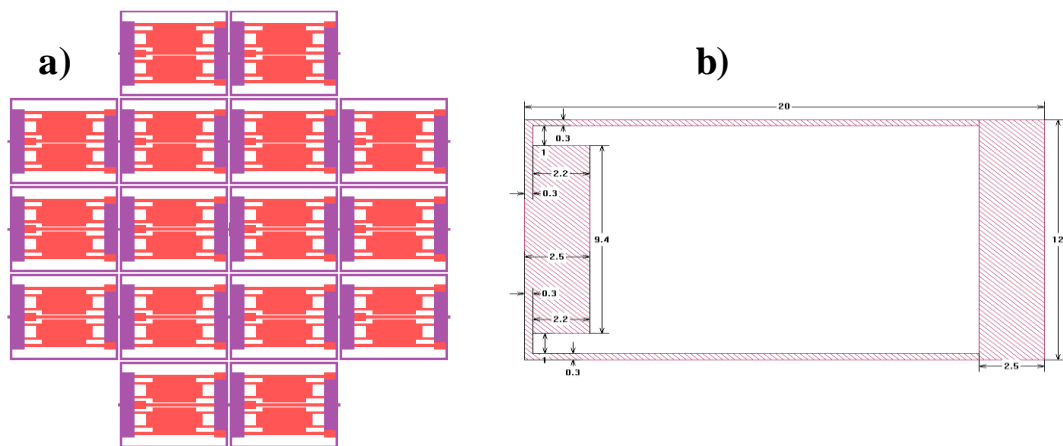


Figure 2.22 : a) Dessin de masque de niveau 2 (SU-8) superposé avec le niveau 1 (dispositifs SAWs), b) Dimensions du deuxième niveau de masque

7.3. Processus du dépôt de SU-8

Une fois les capteurs SAW réalisés, la SU-8 a été déposée sur la totalité de la surface des capteurs avec une tournette. Le wafer enrésiné avec la SU-8 est ensuite posé sur une plaque chauffante électrique à 65°C pendant 5 min puis à 95°C pendant 10 min (Recuit doux : soft bake) pour évaporer les solvants contenus dans la résine, la durcir et permettre sa prépolymérisation.

Une fois l'échantillon refroidi, nous avons procédé à la photolithographie des plots de contact en utilisant le masque approprié, afin de n'exposer que les plages « voulues » aux rayonnements ultraviolets. Le substrat est donc positionné avec précision par rapport aux motifs de masque grâce à un microscope (via les motifs d'alignement), et une fois l'alignement confirmé, le wafer est plaqué contre le masque et il est insolé pendant une durée de 25 s. Cette étape d'insolation est suivie par un deuxième recuit (post exposure bake PEB) effectué à 65°C pendant environ 5 min puis à 10 min à 95°C, pour stabiliser, durcir et réticuler la résine insolée.

Une fois toutes ces étapes faites, nous avons procédé au développement de la résine insolée afin de révéler les zones non exposées aux UV. La durée de développement dépend en effet de la nature et de l'épaisseur de la résine utilisés. Dans notre cas, nous avons utilisé le développeur SU-8 de Gersteltec. Ci-après les différentes étapes de développement : i) rinçage de l'échantillon avec le développeur SU-8 dans un cristalliseur avec une forte agitation pour homogénéiser l'ensemble, ii) rinçage dans une solution d'alcool isopropylique (IPA), et iii) séchage à la soufflette d'azote sec.

Cette étape de développement a été suivie par un traitement thermique (Hard-bake) à 130°C pendant au moins 1 heure dans un four sous vide afin d'améliorer la polymérisation et éviter toute éventuelle déformation lors du dépôt des couches suivantes [15]. L'ensemble des précédentes étapes est schématisé dans la Figure 2.23.

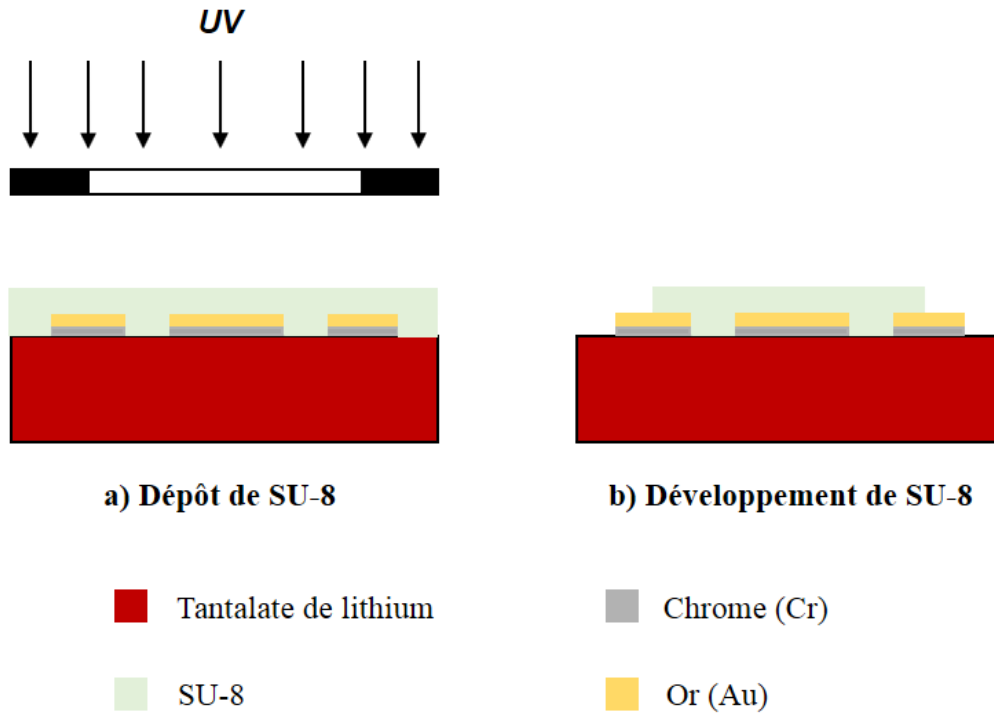


Figure 2.23 : Procédé du dépôt de SU-8

Là aussi, nous avons procédé de manière systématique à la mesure de l'épaisseur de la couche de SU-8 à l'aide du profilomètre mécanique Dektak 8.

7.4. Métallisation de la zone sensible

La dernière étape de ce processus consiste à métalliser la zone sensible du capteur SAW. On utilise dans ce cas le niveau 3 (en gris) représenté sur la Figure.2.24a. Les dimensions de chaque puce (en mm) sont présentées sur la Figure 2.24b.

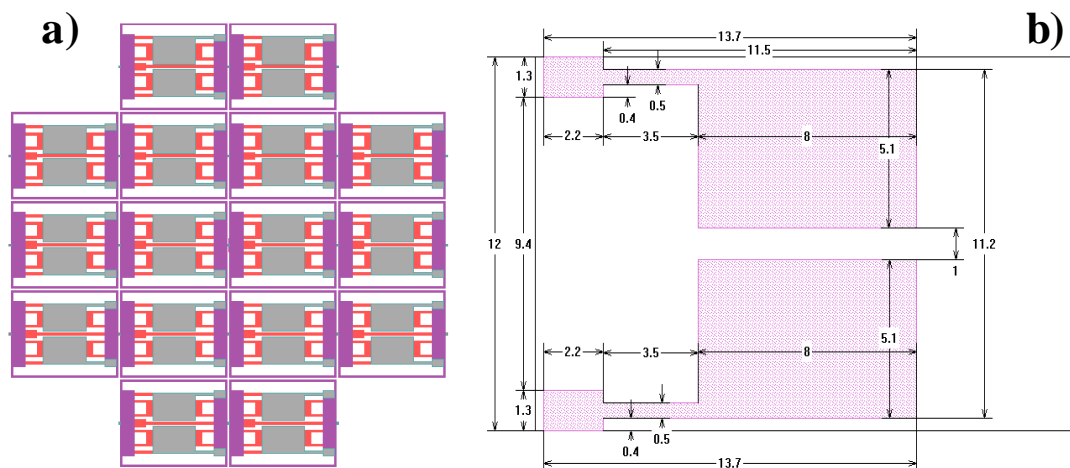


Figure 2.24 : a) Dessin du masque du troisième niveau superposé aux niveaux 1 et 2 ; b) Dimensions du troisième niveau de masque

Le dispositif est structuré avec le troisième masque par le procédé lift-off (c'est le même procédé que celui qui a été utilisé pour la réalisation du premier niveau des dispositifs SAW). Les différentes étapes de ce procédé sont illustrées sur la Figure 2.25.

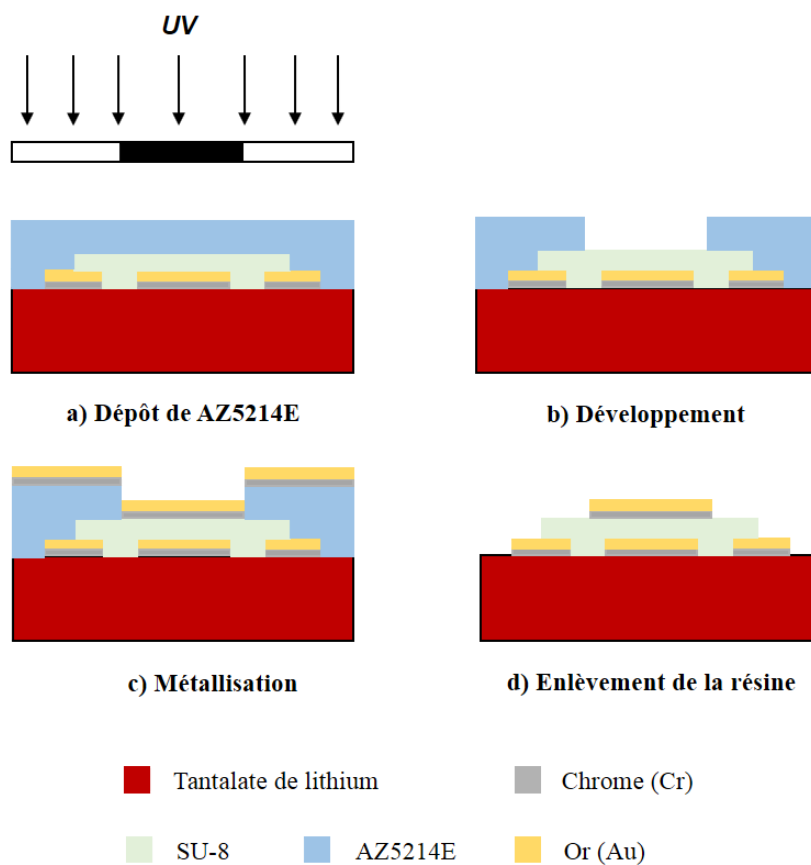


Figure 2.25 : Procédé de réalisation de la zone sensible

Cette métallisation rend plus aisée les étapes futures de fonctionnalisation du capteur SAW pour la détection en milieu liquide des analytes d'intérêts.

8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté tout d'abord les différents outils nécessaires à la fabrication et à la caractérisation des capteurs SAWs. Ensuite, nous avons exposé les détails des différentes étapes du processus de fabrication du capteur sur un substrat en tantalate de lithium. Nous avons réussi à établir un protocole reproductible qui nous a permis de réaliser des capteurs SAW en salle blanche du LAUM avec un taux de réussite qui avoisine les 100%. Pour avoir ce taux, il a fallu optimiser divers paramètres allant des temps de recuits, d'insolation, de développement et les températures de recuit au type du plaquage des masques sur les wafers et aux énergies d'insolation.

Références bibliographiques du chapitre 2

- [1] P. MILLET, Liquides alimentaires – Conditionnement et stabilisation en emballages primaires, Techniques de l'Ingénieur, 2016.
- [2] W. R. Grove, "VII. On the electro-chemical polarity of gases", Philos. Trans. R. Soc. Lond, vol. 142, p. 87–101, 1852.
- [3] C. Manasterski, "La pulvérisation cathodique industrielle", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (PPUR), 2005, ISBN 2-88074-624-8.
- [4] Géraldine Huertas, "Etude de nouveaux matériaux d'électrode positive et d'électrolyte solide vitreux sous forme de couches minces pour des micro batteries au lithium", Thèse de doctorat en physico-chimie de la matière condensée, Université Bordeaux I (France), décembre 2006.
- [5] A. Richard, et A.-M. Durand, "Le vide, les couches minces, les couches dures", In Fine, Paris, 1994, ISBN 2-8404-6030-0.
- [6] A. Richardt, et A.-M. Durand, "La pratique du vide et des dépôts de couches minces", Paris, France : In Fine, 1995, ISBN 2-8404-6038-6.
- [7] Audrey Chapelle, "Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO₂", Thèse de doctorat, l'université Toulouse III – Paul Sabatier (France), 2012.
- [8] Fatima HADJERSI, "Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF ; Effet du recuit", mémoire de mastère, Université Ferhat Abbas de Sétif (Algérie), 2011.
- [9] D. P. Morgan, "Surface-wave devices for signal processing". Amsterdam; New York: Elsevier, 1985, ISBN 044442511X.
- [10] Y. Bergaoui, C. Zerrouki, N. Fourati, J. M. Fournion, et A. Abdelghani, "Antigen-antibody selective recognition using LiTaO₃ SH-SAW sensors: investigations on macromolecules effects on binding kinetic constants", Eur. Phys. J. - Appl. Phys., vol. 56, n° 1, 2011.
- [11] Z.-H. Yang, C.-Y. Chiu, J.-T. Yang, et J. A. Yeh, "Investigation and application of an ultrahydrophobic hybrid-structured surface with anti-sticking character", J. Micromechanics Microengineering, vol. 19, n° 8, p. 085022, 2009.

- [12] M. Ashraf, S. V. Sundararajan, et G. Greci, "Low-power, low-pressure reactive-ion etching process for silicon etching with vertical and smooth walls for mechanobiology application", *J. MicroNanolithography MEMS MOEMS*, vol. 16, n° 3, p. 034501, 2017.
- [13] J. C. Hoogvliet et W. P. van Bennekom, "Gold thin-film electrodes: an EQCM study of the influence of chromium and titanium adhesion layers on the response", *Electrochimica Acta*, vol. 47, n° 4, p. 599-611, 2001.
- [14] J. Pan, R. M. Pafchek, F. F. Judd, et J. B. Baxter, "Effect of Chromium–Gold and Titanium–Titanium Nitride–Platinum–Gold Metallization on Wire/Ribbon Bondability", *IEEE Trans. Adv. Packag.*, vol. 29, n° 4, p. 707-713, 2006.
- [15] A. Olziersky, P. Barquinha, A. Vilà, L. Pereira, G. Gonçalves, E. Fortunato, R. Martins, et J. R. Morante, "Insight on the SU-8 resist as passivation layer for transparent Ga₂O₃–In₂O₃–ZnO thin-film transistors", *J. Appl. Phys.*, vol. 108, n° 6, p. 064505, 2010.

**Chapitre 3 : Modélisation analytique et
simulation par éléments finis : outils
d'optimisations pour améliorer la sensibilité
des capteurs SAW confrontation
calculs/expériences**

1. Introduction

La simulation par la méthode des éléments finis (MEF) est un outil informatique largement utilisé dans de nombreux domaines tels que la physique, la mécanique, la thermique ou encore l'électricité. D'autres techniques de modélisation, telles que MathCAD [1], SPICE [2], VHDL [3] et MATLAB [4], ont également été utilisées pour obtenir des résultats plus rapidement que la modélisation par MEF. Toutes ces méthodes citées offrent un gain substantiel à la fois en temps et en argent, et permettent d'optimiser la conception de systèmes tels que des lignes à retard, des filtres ou des résonateurs, avant leur réalisation en salle blanche [5,6]. Dans le domaine des capteurs plus particulièrement, ces outils ont largement prouvé, et continuent encore, leur utilité pour la conception de dispositifs de détection de plus en plus sensibles, afin de répondre à l'évolution actuelle des normes environnementales et de santé publique. Plusieurs stratégies ont été adoptées, principalement l'augmentation de la fréquence de fonctionnement (jusqu'à quelques GHz) [7] ou le confinement de l'énergie acoustique près de la surface. Dans le premier cas, cela passe par la diminution de la périodicité des peignes interdigités alors que le second nécessite le dépôt d'une couche de guidage sur la zone de détection des dispositifs SAW [8-11]. Dans cette étude, nous avons opté pour la première voie pour augmenter la sensibilité de nos capteurs. MATLAB et COMSOL Multiphysics ont été utilisés pour la modélisation analytique et la simulation par MEF des dispositifs SAW respectivement.

Plusieurs modèles peuvent être mis en œuvre pour les calculs MATLAB : le modèle de circuit équivalent à champ croisé, le modèle de couplage de modes ou celui à réponse impulsionnelle [12], que nous avons choisi pour mener nos investigations. La simulation par éléments finis via COMSOL Multiphysique permet, quant à elle, de prendre en compte plusieurs paramètres physiques, tels que la densité des matériaux, le déplacement des particules et le potentiel électrique, lorsque les ondes acoustiques de surface se propagent le long de la surface d'un matériau piézoélectrique donné. Nous avons tout d'abord commencé par des calculs et simulations sur une structure existante, un capteur SAW fonctionnant à 104 MHz, afin de confronter calculs (simulations) et expériences. Différentes configurations ont été testées et seule celle qui était en parfait accord avec les résultats expérimentaux a été prise en compte. Cette phase d'optimisation est cruciale car elle permet d'estimer la précision des simulations et de valider le modèle et la méthode avant leur utilisation pour simuler les réponses en fréquence des nouvelles structures que l'on souhaite concevoir.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons brièvement le logiciel de simulation COMSOL Multiphysics, basé sur la méthode des éléments finis. Ensuite, nous présentons une comparaison entre la simulation numérique par élément finis, la modélisation analytique par MATLAB et les résultats expérimentaux relatifs à une structure ligne à retard d'un dispositif SAW. Cela nous permettra de définir un modèle capable de prendre en compte, et de prédire le comportement électrique de tous les transducteurs SAW pour les futures optimisations. Les structures optimisées seront ensuite réalisées et testées pour confronter les résultats expérimentaux aux calculs théoriques.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la mise en évidence de la dépendance de la sensibilité du dispositif SAW à la fréquence de fonctionnement. Pour cela, nous avons conçu deux modèles de capteurs SAW, fonctionnant à 104 MHz pour l'un et 208 MHz pour l'autre. Une couche en polyisobutylène (PIB), sensible au dichlorométhane (DCM), a été adjointe à ces deux structures réalisant de la sorte deux capteurs SAW de gaz. Les résultats numériques permettent de comparer les performances de deux configurations en termes de décalage en fréquence et donc de sensibilité. Sur la base des résultats de ces calculs, la nouvelle structure optimisée a été conçue en salle blanche, puis testée en tant que capteur chimique pour la détection des ions zincs.

2. Modélisation, réalisation : étude comparée

2.1. Matériaux et méthodes : Outils numériques

2.1.1. Modélisation physique par éléments finis

La modélisation par élément finis (FEM) est un outil mathématique qui a été très utilisé dans les simulations des microsystèmes de plusieurs domaines multi-physiques, thermique, électrique, et notamment mécanique pour calculer les déformations ainsi que les contraintes des structures complexes [13]. L'analyse aux éléments finis est très utilisée pour la conception des microstructures, d'où le principe qui consiste à faire un découpage de structure et à rechercher une solution approchée de la solution exacte de la répartition d'une quantité physique sur un domaine donné. Dans cette méthode, le domaine est divisé en plusieurs sous-domaines que l'on appelle élément. Cette opération s'appelle une discrétisation de type éléments finis. Cela revient à fractionner un problème complexe en plusieurs problèmes simples à résoudre [14]. Les éléments sont composés d'un ensemble géométrique des points appelés nœuds qui comprennent un graphique mathématique des échanges d'énergies dans l'élément et à travers ses nœuds. Le champ global évalué (calculé) est alors défini par un

nombre limité de valeurs du champ sur les nœuds. Les inconnues en chacun des nœuds sont nommées variables nodales ou degrés de liberté.

La modélisation par éléments finis se compose en plusieurs étapes :

- Le choix du domaine d'énergie qui permet de fixer la nature des variables (degrés de libertés).
- La discrétisation du domaine étudié en un grand nombre de petits éléments et des nœuds. Cette opération s'appelle maillage [14,15].
- La résolution du système d'équations global.
- Le calcul des grandeurs associées aux degrés de libertés.

La méthode par éléments finis permet donc d'obtenir un affichage de graphiques assez précis en 3D du comportement de la structure, mais cette méthode a le défaut d'avoir un temps de calcul long. En effet, certaines structures et géométries complexes nécessitent beaucoup de temps : plusieurs heures voire plusieurs jours de calculs et de simulations. Il est donc difficile de considérer des études paramétriques à l'aide de cette approche aux éléments finis. On illustrera cette approche dans ce chapitre en utilisant le logiciel de modélisation COMSOL Multiphysics® afin de résoudre les problèmes multi-physiques, comme notamment l'étude des comportements piézoélectriques d'une ligne à retard d'un dispositif SAW.

D'autres types de modélisation appelées « analytiques » ont aussi été menées afin de résoudre ce problème en termes de temps et de ressources en calcul. Ce type de modélisation utilise des équations mathématiques (implémentées sous un logiciel) qui représentent les comportements des systèmes multi-physiques. Des logiciels de résolution mathématiques, comme notamment MATLAB® ont été utilisés pour résoudre ces équations [16-18]. La modélisation analytique permet d'obtenir beaucoup plus rapidement des résultats, par rapport à la modélisation par éléments finis. Dans le cadre de mon travail de thèse, nous avons utilisé cette approche avec un capteur SAW (ligne à retard), afin d'effectuer une étude paramétrique qui nous permet d'optimiser nos structures avant de passer à l'étape de fabrication des capteurs.

2.1.2. Présentation du logiciel COMSOL Multiphysics

COMSOL Multiphysics est un logiciel dédié à la modélisation par éléments finis et à la simulation numérique de phénomènes multi-physiques décrits par des systèmes d'équations

aux dérivées partielles (EDP). C'est un logiciel multiplateforme : Windows, Mac, et GNU-Linux. Il a une interface graphique et interactive permettant à l'utilisateur de concevoir son modèle en 1D, 2D ou 3D. C'est un outil avancé et puissant qui contient des solveurs performants permettant de traiter et de résoudre des problèmes de physique, de mécanique et de génie des procédés tout en se dirigeant rapidement vers le résultat. COMSOL permet d'optimiser des solutions, de coupler et résoudre simultanément des équations provenant de domaines multi-physiques. Un avantage très important de COMSOL Multiphysics est qu'il offre à l'utilisateur l'opportunité de se concentrer sur le modèle et de ne pas consacrer de temps à résoudre les équations mathématiques qui nécessitent l'écriture de plusieurs lignes de programmation. Les étapes du processus de modélisation sur ce logiciel, dont une vue de l'interface graphique est présentée sur la Figure 3.1, se déroulent de la manière suivante :

- ✓ Choisir la dimension de la géométrie du modèle (1D, 2D et 3D).
- ✓ Choisir le domaine physique de l'étude (AC/DC, acoustique, mécanique des structures, transfert de chaleur...).
- ✓ Choisir le type d'étude pour le calcul (fréquentielle, temporelle, stationnaire, ...).
- ✓ Construire le modèle géométrique du dispositif à étudier.
- ✓ Définir les propriétés physiques des matériaux et les conditions aux limites.
- ✓ Construire le maillage de la structure.
- ✓ Résoudre et afficher les résultats : Analyse des résultats et post traitement.

Notons que ce logiciel permet de simuler plusieurs domaines physiques en même temps et pour la même étude [19,20]. De plus, il offre la possibilité de traiter des applications spécifiques via ses différents modules complémentaires (Figure 3.2) [21].

Chapitre 3 : Modélisation analytique et simulation par éléments finis : outils d'optimisations pour améliorer la sensibilité des capteurs SAW confrontation calculs/expériences

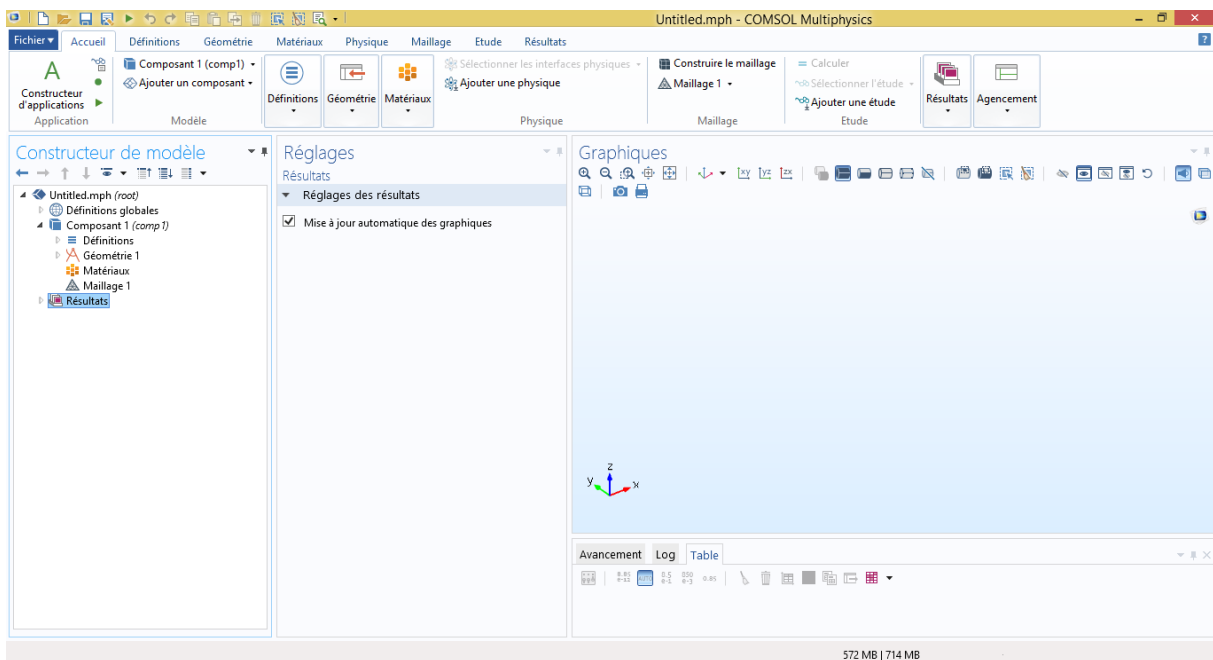


Figure 3.1 : Interface du logiciel COMSOL Multiphysics

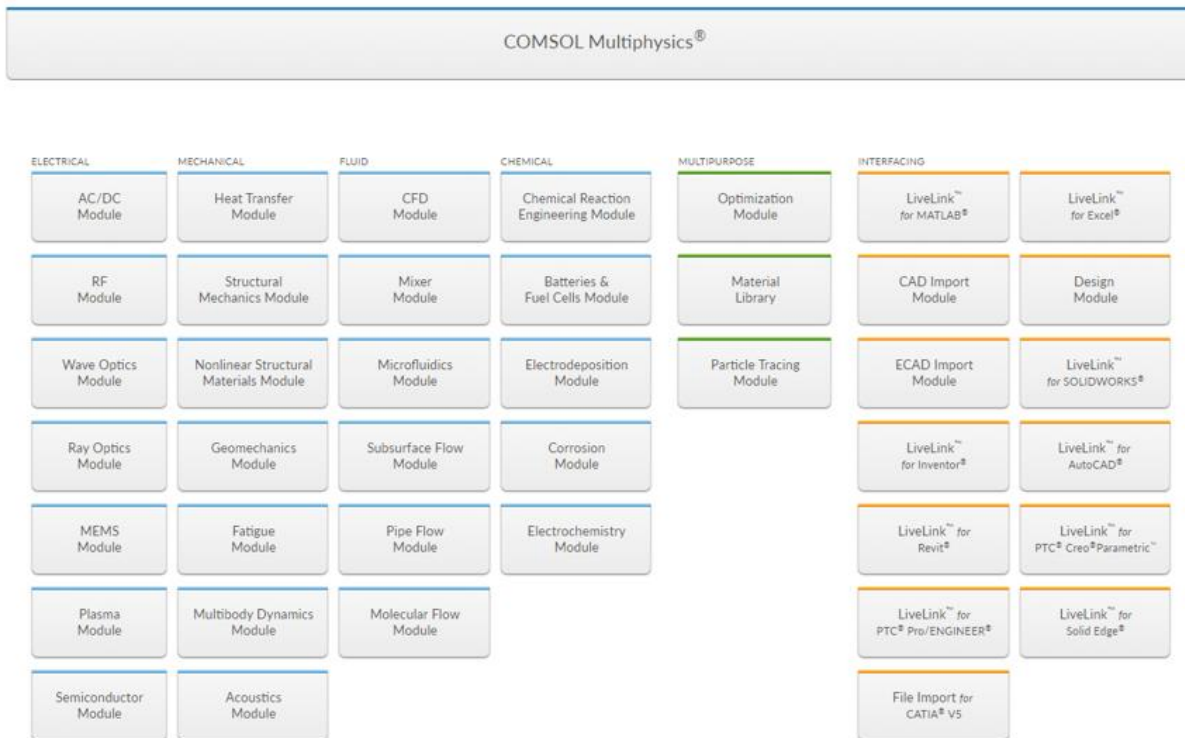


Figure 3.2 : Les modules complémentaires pour COMSOL Multiphysics

Dans la suite de ce manuscrit, nous présenterons tout d'abord une modélisation analytique des dispositifs SH-SAW en utilisant les logiciels MATLAB puis COMSOL Multiphysics. Les

résultats obtenus seront confrontés à ceux obtenus à partir des mesures expérimentales [5]. Cela nous permettra de définir un modèle capable de prendre en compte, et de prédire le comportement électrique de tous les transducteurs SAW pour les étapes ultérieures d'optimisations.

2.2. Résultats des calculs et discussion

2.2.1. Modélisation analytique par MATLAB

L'intérêt de MATLAB est de pouvoir simuler rapidement le comportement mathématique du dispositif SAW, en termes de fonction de transfert, en considérant un circuit électrique équivalent élémentaire, dans lequel la fréquence de fonctionnement est liée à la propagation de l'onde acoustique de surface. Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode de réponse impulsionnelle (développée par Hartmann, Bell et Rosenfeld [22]) pour modéliser la ligne à retard du dispositif SAW. Le circuit équivalent de Masson est souvent utilisé pour représenter le comportement électrique des transducteurs interdigités (IDT). Le circuit électrique équivalent d'un IDT de base est illustré dans la Figure 3.3.

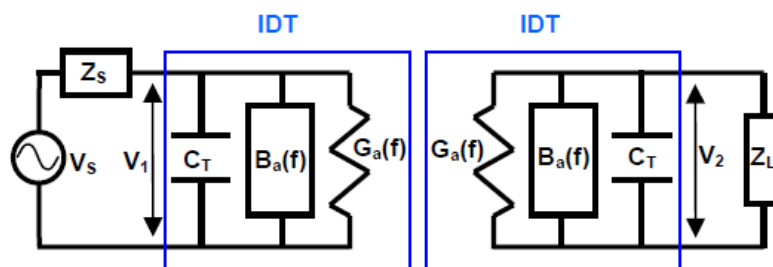


Figure 3.3 : Vue schématique d'un circuit équivalent d'un transducteur IDT, qui prend en compte les ondes acoustiques de surface [23]

Le circuit équivalent d'un IDT est constitué d'une capacité totale (C_T) et d'une admittance de rayonnement exprimant l'émission d'ondes de surface.

$$Y_a(f) = G_a(f) + j \times B_a(f) \quad (\text{Éq 3.1})$$

Ici la partie réelle $G_a(f)$ représente la conductance du rayonnement, alors que $B_a(f)$ exprime la susceptance acoustique. Cette dernière représente la partie imaginaire du circuit et se détermine à partir de la transformée de Hilbert de la partie réelle [22]. Ce modèle simple était sélectionné pour effectuer une analyse du domaine fréquentiel. Le code Matlab a été écrit et

vérifié avec succès pour effectuer l'analyse requise. De plus, ce modèle élémentaire de circuit électrique (conductance et susceptance de rayonnement, admittance...) permet la mise en œuvre des équations mathématiques décrivant le dispositif SAW et d'extraire quasi-instantanément la réponse en fréquence du système.

Nous avons considéré, dans cette étude de modélisation analytique, une structure d'un dispositif SAW constitué de 30 paires de doubles doigts fonctionnant à une fréquence de l'ordre de 104 MHz.

La méthode de réponse impulsionnelle a été employée pour coder le programme. L'organigramme et les paramètres d'entrée implémentés dans le code MATLAB (de cette ligne à retard SAW) sont présentés dans la Figure 3.4 et le Tableau 3-1 respectivement.

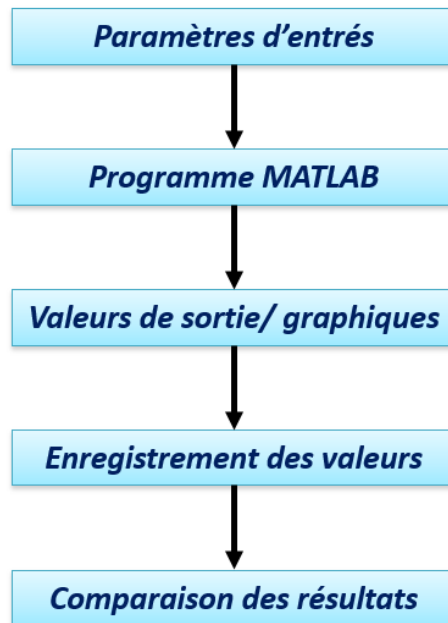


Figure 3.4 : Organigramme de la stratégie de modélisation

Tableau 3-1 : Paramètres d'entrée pour la modélisation du dispositif SAW réalisé sur un substrat piézoélectrique en tantalate de lithium

Paramètres	Valeurs
Coefficient de couplage électromécanique (K^2)	0.047
Vitesse de l'onde de surface	4160 m/s

Fréquence de fonctionnement (f_0)	104 MHz
Nombre des paires de doigts (N_p)	30
Ouverture du doigt (W_a)	2000 μm
Gap entre deux IDTs (D)	8010 μm
Impédance de la source et de la charge (Z_s et Z_L)	50 Ω
Capacité par unité de longueur pour une paire de doigts (C_s)	50 pF/m
Capacité totale (C_T)	6.04 pF

Les représentations des spectres S_{21} (réponses fréquentielles) calculée et mesurée (avec l'analyseur de réseaux HP8711C), sont portées sur la Figure 3.5. Il en ressort que les spectres sont quasi comparables en termes de perte d'insertion ($IL_{S_{21}}(\text{mesurée}) = -18 \text{ dB}$ et $IL_{S_{21}}(\text{calculée}) = -17 \text{ dB}$). Cette simulation ne tient cependant pas de plusieurs autres paramètres tel que les réflexions entre les paires de doigts, le triple transit et les réflexions sur les bords du substrat.

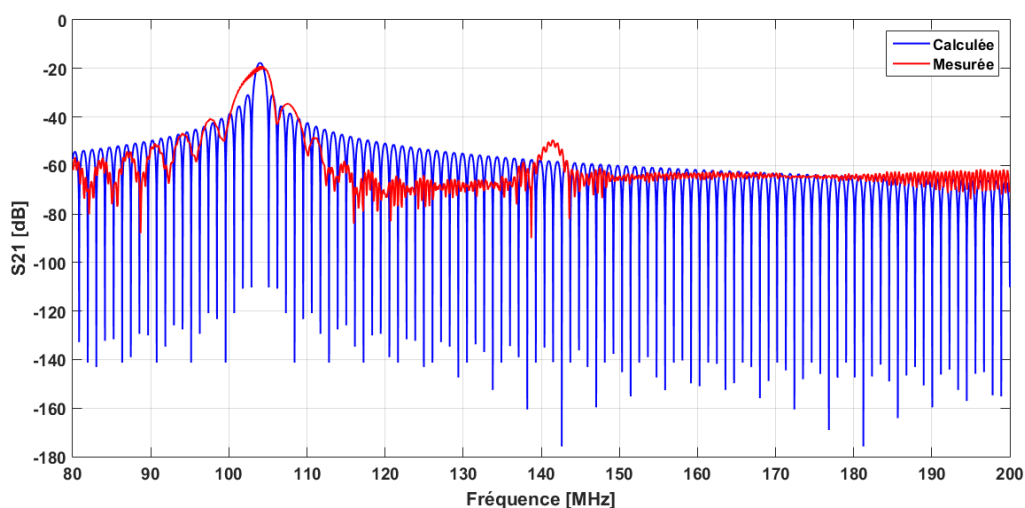


Figure 3.5 : Spectres S_{21} mesuré, par analyseur de réseaux, et calculé, par MATLAB, de la ligne à retard en fonction de la fréquence

Ce que nous pouvons remarquer, c'est que ce calcul par MATLAB ne permet de mettre en évidence l'existence des ondes de volume. Pour y remédier et permettre un meilleur

ajustement des mesures expérimentales, nous avons proposé un deuxième circuit parallèle identique au premier circuit comme le montre la Figure 3.6.

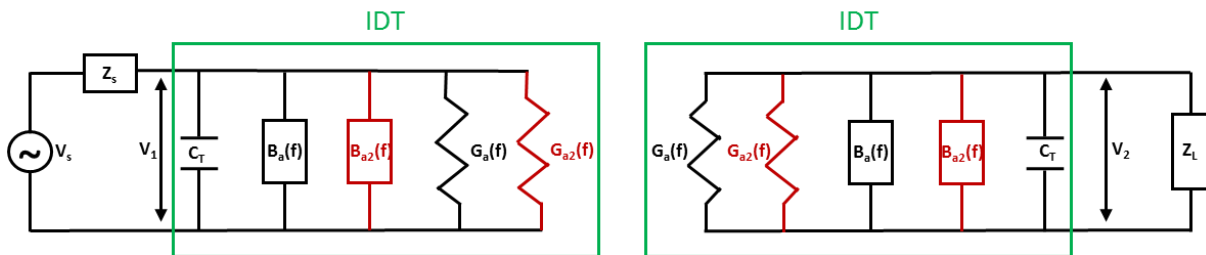


Figure 3.6 : Vue schématique d'un circuit équivalent d'un transducteur IDT, qui prend en compte les ondes acoustiques de volume

Pour évaluer la validité de ce modèle simplifié, un calcul a été effectué sur une configuration de ligne à retard proche du véritable dispositif SAW. Les réponses fréquentielles obtenues par calcul (MATLAB) et expérimentalement sont représentées dans la Figure 3.7. Les résultats montrent un relatif bon accord entre calcul et expérience, et ce en termes de valeurs de perte d'insertion et de « forme attendue » pour le spectre S21 autour de la fréquence de fonctionnement des SAW ($f_0 \approx 104$ MHz) et autour de la fréquence caractéristique des ondes de volume ($f_1 \approx 140$ MHz). Cependant, la largeur de bande est légèrement plus grande pour le spectre mesuré en comparaison à celui calculé. Pour la valeur de la fréquence des ondes de volume, le calcul peut être ajusté pour correspondre étroitement à la valeur expérimentale, mais à ce stade, ce n'est pas primordial car notre objectif principal est axé sur les SAW.

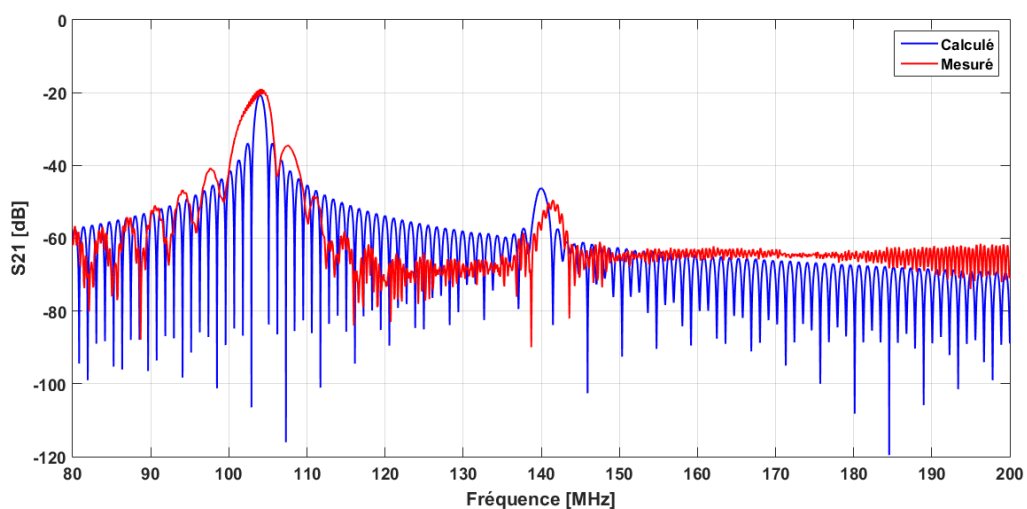


Figure 3.7 : Fonctions de transfert mesurée et calculée de la ligne à retard du dispositif SAW avec prise en compte des ondes de volume

Nous avons clairement montré que le logiciel MATLAB peut être utilisé comme première approche pour simuler avec précision le comportement électrique d'une ligne à retard SAW. Néanmoins, cette simulation ne prend pas en compte plusieurs autres paramètres tels que les réflexions entre les paires de doigts, le triple transit et les réflexions sur les bords du substrat. Évidemment, chacun de ces paramètres peut être pris en compte dans les calculs, mais cela rendrait le modèle très complexe. Pour surmonter ces « limitations », nous avons envisagé une méthode de modélisation par éléments finis qui permet de prendre en compte les propriétés physiques et électriques de la structure envisagée.

2.2.2. Simulation numérique par COMSOL

2.2.2.1. Modèles 3D

Cette partie de l'étude concerne la modélisation 3D par la méthode des éléments finis du capteur SAW en utilisant le logiciel COMSOL Multiphysics. Le capteur SAW objet de cette thèse est une ligne à retard déposée sur un substrat piézoélectrique en tantalate de lithium (LiTaO_3 36° rot) et fonctionnant à une fréquence $f_0 = 104$ MHz. Les électrodes se présentent sous la forme de peignes interdigités (émetteur et récepteur) en doubles doigts, séparés par une zone sensible métallisée de $80 \mu\text{m}$ de long (Figure 3.8.a). Les peignes et la zone sensible sont constitués d'une couche de 20 nm de chrome (couche d'accroche) et d'une couche de 80 nm d'or. La périodicité des doigts est égale à $40 \mu\text{m}$; la largeur de chaque doigt est égale à $5 \mu\text{m}$ [24]. Des éléments triangulaires extra fins et maillage par extrusion ont été utilisés pour mailler la géométrie de notre ligne à retard, comme illustré sur la Figure 3.8.b.

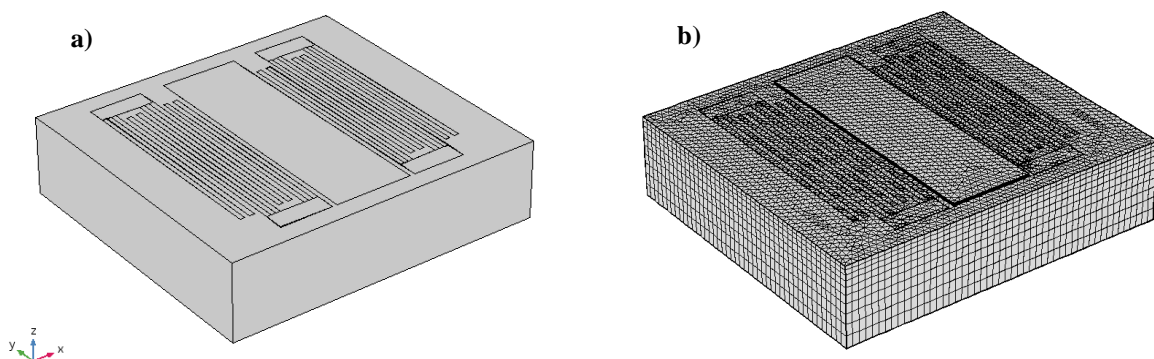


Figure 3.8 : a) Géométrie 3D du dispositif SAW ; b) : Maillage pour la simulation numérique

Après avoir défini les potentiels électriques V_{in} , V_{out} et la masse de la structure, nous avons appliqué une tension de 1 V au niveau du transducteur émetteur. L'étude fréquentielle a été menée sur la gamme 80 MHz - 200 MHz, avec un pas de 100 kHz.

Les résultats de la simulation numérique (Figure 3.9) montrent que la fréquence caractéristique de la ligne à retard se situe aux alentours de 104 MHz comme prévu. En revanche, la forme ainsi que les valeurs maximales du gain sont différentes : -55 dB pour le calcul (Figure 3.9) contre -18 dB pour l'expérimentation (Figure 3.10). Cela est dû en grande partie au fait qu'en modélisation, seules deux paires en doubles doigts ont été utilisées pour les IDTs émetteur et récepteur, contre 30 paires pour le dispositif SAW réel.

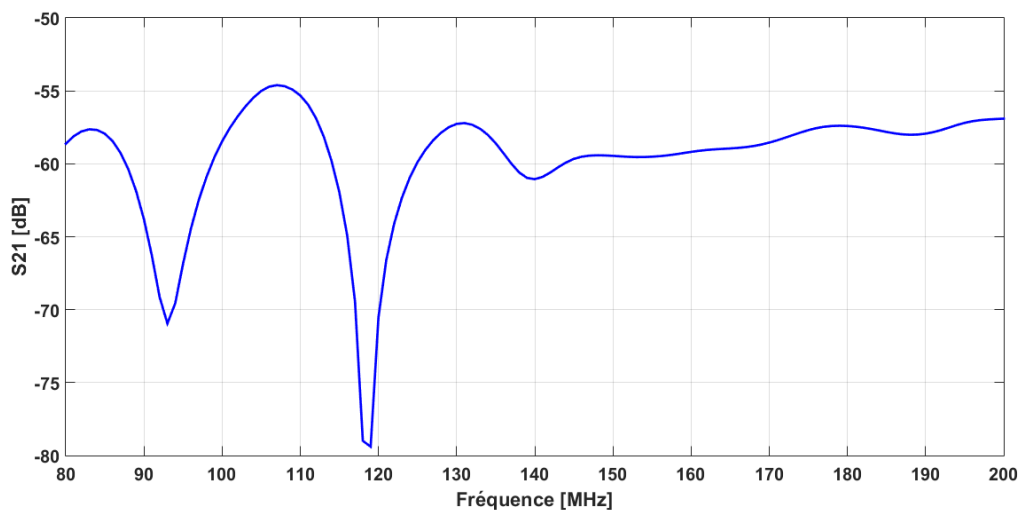


Figure 3.9 : Spectre S21 simulé (modèle 3D COMSOL) avec 2 paires en doubles doigts

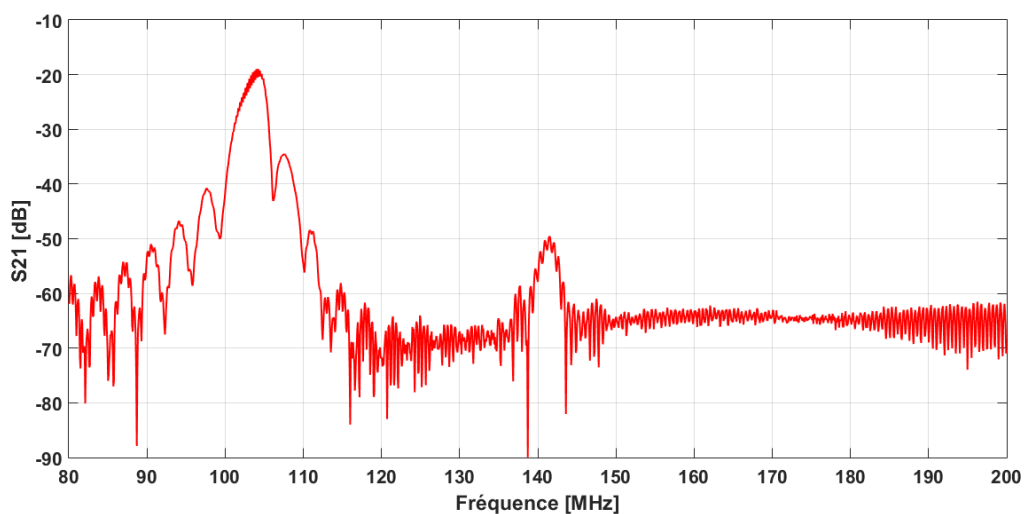


Figure 3.10 : Spectre S21 expérimental du capteur SAW réel avec 30 paires en doubles doigts

En dépit d'une durée du calcul relativement longue, de l'ordre de 48 h, nous avons décidé d'augmenter le nombre de paires de doubles doigts jusqu'à 30 identiquement au SAW réel, pour une nouvelle modélisation 3D (Figure 3.11).

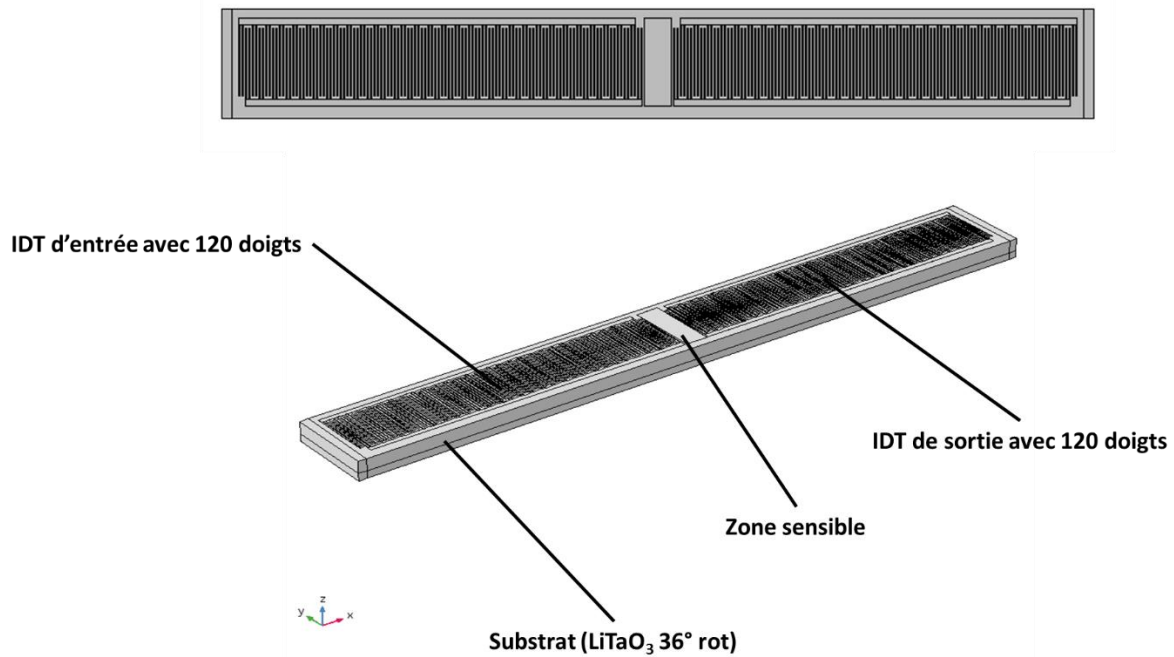


Figure 3.11 : Géométrie 3D du dispositif SAW modélisée par COMSOL (configuration ligne à retard avec 30 paires en doubles doigts)

Après la construction de la géométrie souhaitée et la réalisation du maillage, des conditions aux limites ont été appliquées afin de minimiser les réflexions des ondes élastiques (ondes de pression et de cisaillement) et pour minimiser les pertes. La simulation a été exécutée entre 80 MHz et 200 MHz avec un pas de 100 kHz. Les résultats obtenus, présentés sur la Figure 3.12, montrent un très bon accord entre le calcul et l'expérience ; et ce aussi bien en termes de gain et de bande passante autour de la fréquence caractéristique des SAW ($f_0=104$ MHz) que de la présence des ondes rapides de volume autour de la fréquence $f_1 \approx 140$ MHz.

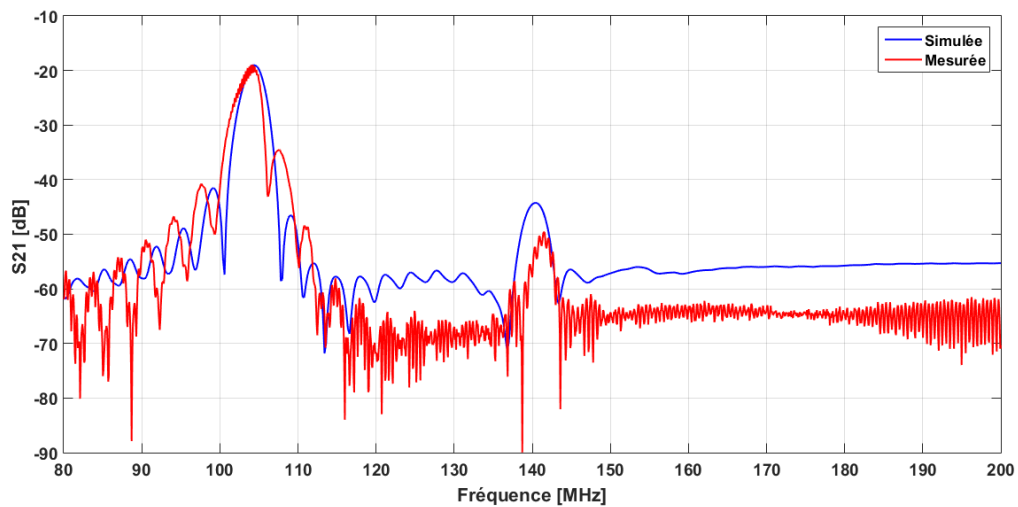


Figure 3.12 : Spectres S21 simulé (modèle 3D COMSOL : 30 paires en doubles doigts avec une zone sensible de 80 μm de long) et mesuré de la ligne à retard

Ce modèle reste cependant très chronophage, le temps de calcul étant d'environ six semaines. Cette durée excessivement longue annule tout l'intérêt d'une telle modélisation malgré la très bonne concordance calcul/expérience. C'est ce qui nous a amené à considérer la modélisation 2D, avec comme visée un gain de temps sans perte d'information et de précision au niveau des fonctions de transfert simulées.

2.2.2.1. Modèles 2D

Dans un premier temps, nous avons mené une étude comparée, 2D / 3D, sur une même structure avec 2 puis 3 paires de doubles doigts. Une fois que nous nous sommes assurés de la concordance des résultats 2D et 3D, nous avons simulé une structure 2D à 30 paires en doubles doigts, avec une zone sensible de 80 μm de long. La géométrie 2D du dispositif SAW est présentée dans la Figure 3.13.

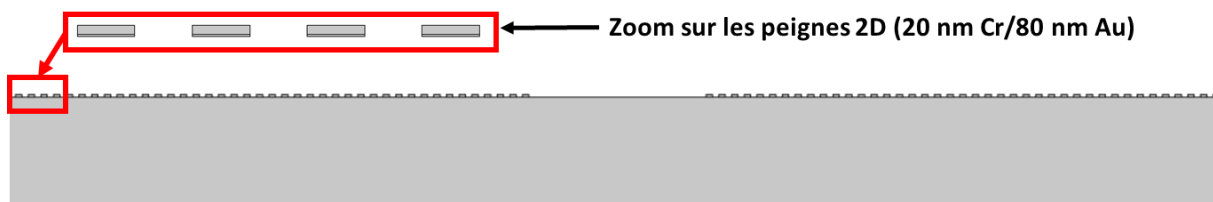


Figure 3.13 : Géométrie 2D du dispositif SAW modélisée par COMSOL

Les simulations, exécutées entre 80 MHz et 200 MHz avec un pas de 100 kHz, n'ont duré cette fois-ci que quelques heures. La fonction de transfert (illustrée sur la Figure 3.14) présente une forme globale proche de l'allure du spectre expérimental, avec un gain maximal de l'ordre de -22 dB et la présence des ondes rapides de volume identifiées autour de 140 MHz.

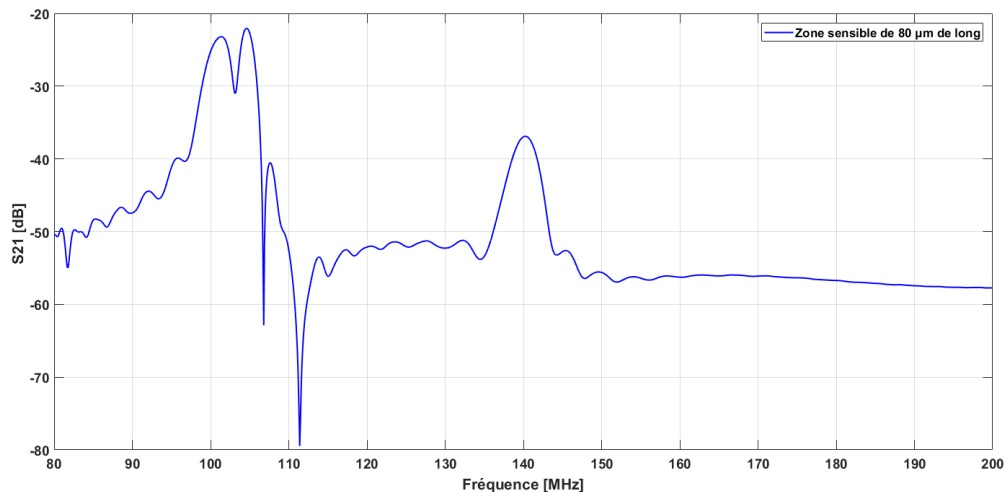


Figure 3.14 : Spectre S21 simulé par COMSOL (modèle 2D, 30 paires en doubles doigts avec une zone sensible de 80 µm de long)

La qualité du résultat obtenu n'est pas satisfaisante, notamment à cause du dédoublement du pic autour de la fréquence de travail (à 102 MHz et 104 MHz). L'existence de plusieurs ondes qui se propagent dans le substrat piézoélectrique pourrait (comme les Leaky SAW et les Surface Skimming Bulk Wave), être à l'origine de ce dédoublement. En effet, même si nous avons imposé dans les conditions aux limites une réduction des réflexions, celles-ci peuvent avoir lieu. La longueur de la zone sensible de 80 µm (contre 8 mm pour le dispositif réel) seulement rend probablement les calculs plus sensibles aux réflexions malgré leur atténuation. Nous avons donc procédé à l'étude de l'effet de la longueur de la zone centrale. En plus de la longueur de 80 µm nous avons considéré les valeurs de 800 µm et de 8 mm, qui correspond à la taille réelle de la zone centrale sur nos capteurs SAW. Les résultats obtenus sont regroupés sur la Figure 3.15. Celle-ci montre que le dédoublement observé pour 80 µm disparaît à 800 µm, confirmant nos hypothèses sur les possibles réflexions qui ne sont pas suffisamment atténuées et qui sont visible à cause de la dimension réduite de la structure. Lorsque la longueur de la structure simulée est égale à celle du dispositif réel, on constate une parfaite

concordance entre les spectres modélisés et expérimentaux, comme on peut le constater sur la Figure 3.16.

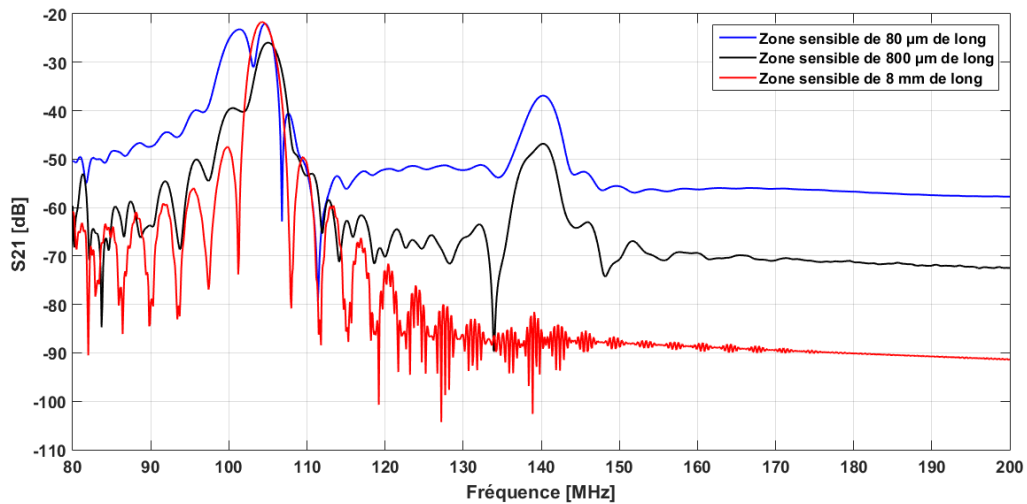


Figure 3.15 : Spectres S21 simulés pour différentes largeurs de la zone centrale

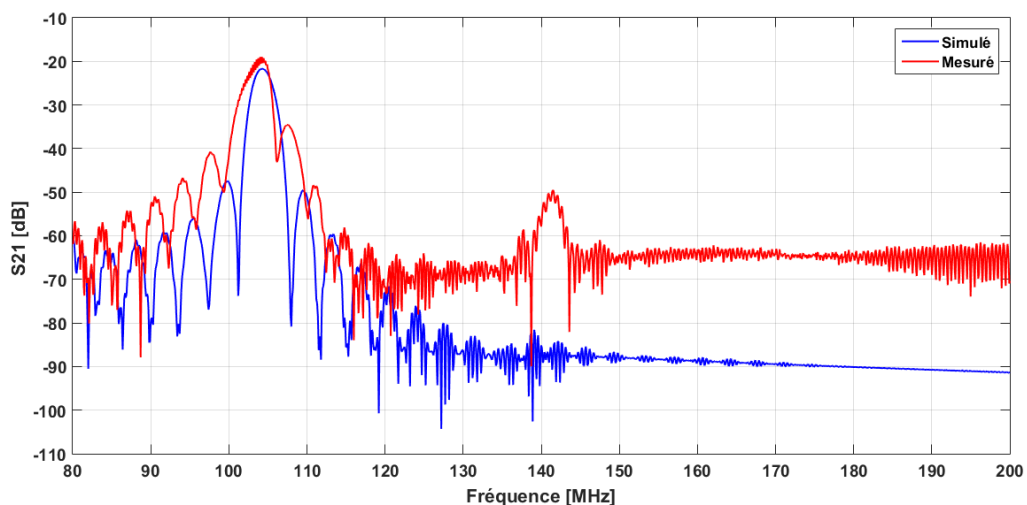


Figure 3.16 : Spectres S21 simulé (modèle 2D COMSOL : 30 paires en doubles doigts avec une zone sensible de 8 mm de long) et mesuré de la ligne à retard

La différence majeure entre les deux spectres concerne les ondes de volumes qui confirme là aussi que la longueur de la structure affecte uniquement les ondes dont la transmission n'est pas directe mais via des réflexions. Cette différence est toutefois sans importance dans la mesure où elle ne concerne pas les ondes de surface, seules exploitées dans nos applications capteurs. Sur la base de cette approche de calcul, nous pouvons recourir à une modélisation

2D, mais à condition de ne pas réduire la longueur de la zone sensible, pour toute étape d'optimisation. C'est donc ce modèle que nous adopterons pour les calculs destinés à optimiser une structure fonctionnant à 208 MHz avant d'envisager sa réalisation et son utilisation expérimentale.

2.2.3. Dépendance de la sensibilité du dispositif SAW à la fréquence de fonctionnement

Sur la base des différents résultats obtenus pour une structure SAW à 104 MHz, nous avons mené des simulations pour une nouvelle structure avec une fréquence de fonctionnement de 208 MHz. Nous avons donc modélisé en 2D une autre ligne à retard déposée sur le même substrat piézoélectrique en tantalate de lithium (LiTaO_3 36° rot), dans le but de tester l'augmentation effective de la sensibilité avec la fréquence. La même géométrie que la structure SAW-104MHz est conservée : les électrodes émettrice et réceptrice en forme de peignes interdigités, une zone sensible métallisée de 8 mm de long, une métallisation (peignes et zone sensible) sont constituée d'une couche de 20 nm de chrome (couche d'accroche) et d'une couche de 80 nm d'or. La différence concerne évidemment la périodicité des doigts qui vaut dans ce cas $20 \mu\text{m}$; ainsi que la largeur de chaque doigt qui est égale à $2,5 \mu\text{m}$. Les simulations ont été exécutées entre 140 MHz et 260 MHz avec un pas de 100 kHz. Le spectre S_{21} simulé correspondant est présenté sur la Figure 3.17.

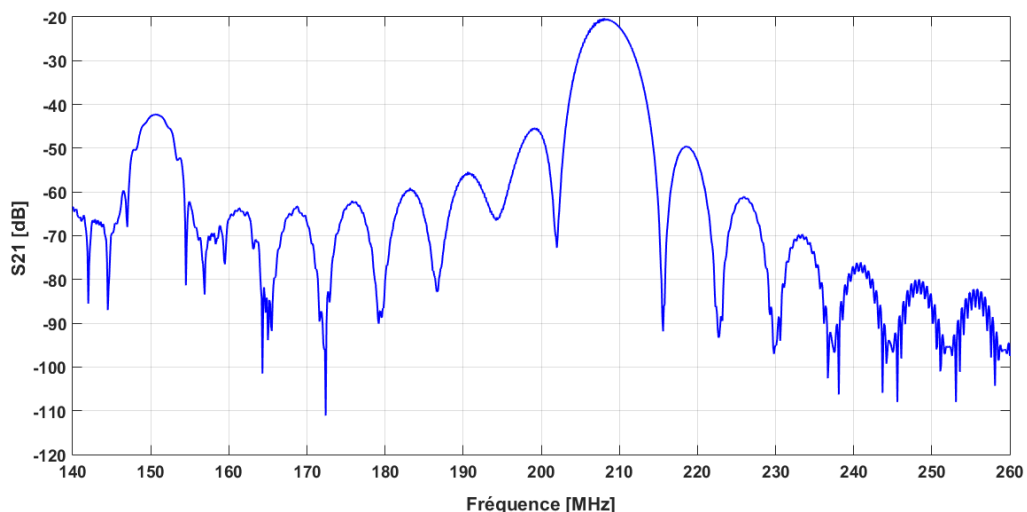


Figure 3.17 : Spectre S_{21} simulé de la ligne à retard SAW

Par la suite, Le résultat obtenu montre clairement l'allure attendue pour la fonction de transfert, avec un gain maximum pour une fréquence autour de 208 MHz. Mais avant de

passer à la réalisation de dispositifs fonctionnant à 208 MHz, nous avons cherché à nous assurer que cela se traduira par une augmentation de sensibilité en comparaison au SAW 104 MHz. A cet effet, nous avons implémenté sous COMSOL un modèle de capteur de gaz sur la base de deux SAW 104 et 208 MHz (Figure 3.18). Une couche de reconnaissance en polyisobutylène (PIB), sensible au gaz dichlorométhane (DCM), a été déposée sur la surface de chacun des deux dispositifs SAW pour simuler deux capteurs de gaz.

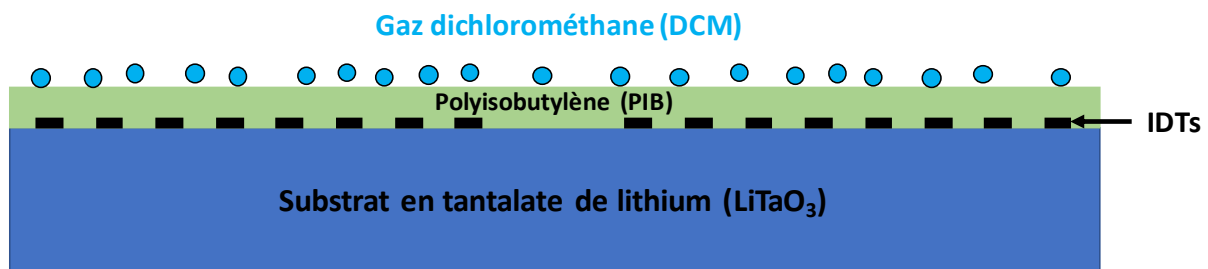


Figure 3.18 : Structure du dispositif SAW pour la détection du dichlorométhane

Ces deux capteurs ont été exposés à différentes concentrations de DCM (de 10 à 1000 parties par million (ppm), sans effet de température ni de pression). La reconnaissance du DCM par le PIB est modélisée par une variation de la densité de ce dernier [25, 26], avec pour conséquence une diminution de la fréquence de résonance. Ce décalage en fréquence (par rapport au cas sans gaz DCM) est ainsi relié à la concentration de gaz adsorbé. Le relevé de ce décalage de fréquence en fonction de la concentration de DCM, pour chacune des deux structures, permet ensuite de déterminer leur sensibilité. Celle-ci est définie comme étant le rapport du décalage en fréquence à la concentration du gaz DCM. Dans cette étude, tous les autres effets de l'adsorption du DCM sur les propriétés du matériau PIB, exceptée la densité, ont été négligés.

La réponse en fréquence des structures SAW 104 et 208 MHz à l'adsorption du DCM sur la couche de PIB, est illustrée sur la Figure 3.19. Les courbes obtenues étant linéaires, la sensibilité se déduit de la pente : 38 mHz/ppm pour la structure de 104 MHz et 152 mHz/ppm pour la structure de 208 MHz soit une augmentation de la sensibilité d'un facteur 4 en doublant la fréquence de travail.

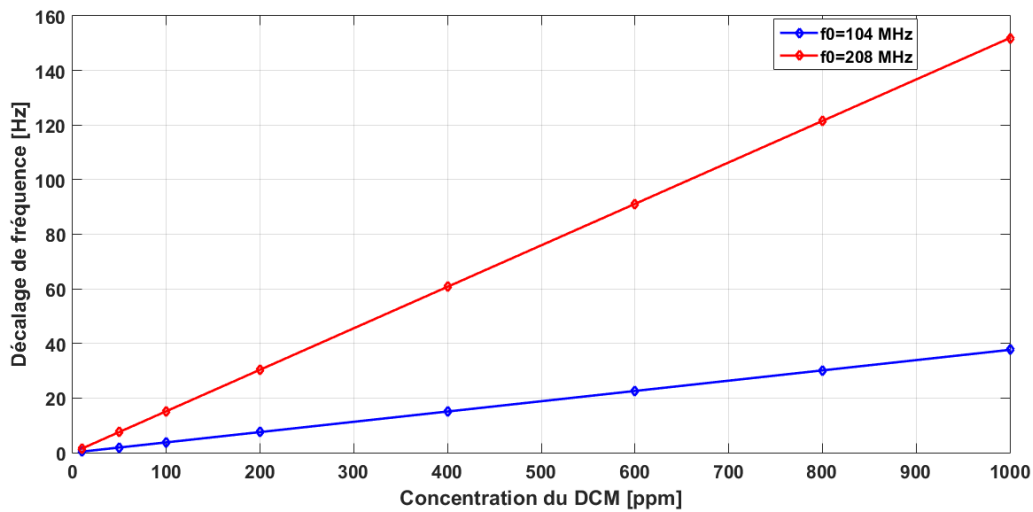


Figure 3.19 : Courbes de sensibilité pour les structures SAW (104 MHz et 208 MHz) en tant qu'un capteur du gaz

Cette amélioration de la sensibilité d'un facteur 4, conforme à la théorie, nous encourage à envisager la conception et la construction de capteurs à 208 MHz. Un nouveau dispositif SAW 200 MHz a ainsi été réalisé et caractérisé à l'aide d'un analyseur de réseaux. Le spectre S21 mesuré a été comparé à celui obtenu par simulation numérique (Figure 3.20). On peut noter la bonne concordance entre les réponses du capteur, numérique et expérimentale avec une valeur de gain maximale de l'ordre de -20 dB pour la simulation et -21 dB pour l'expérience.

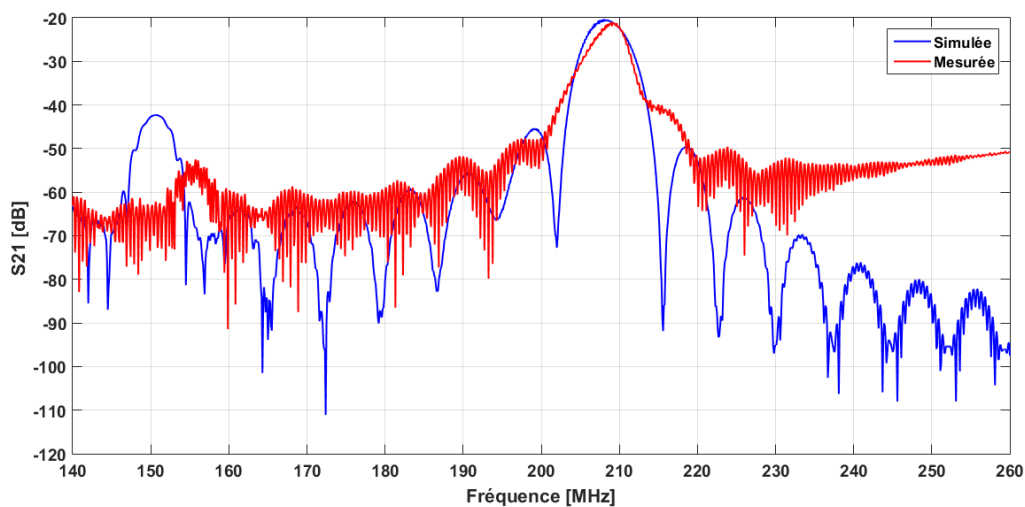


Figure 3.20 : Spectres S21 simulé et mesuré de la ligne à retard SAW

Sur la base de ces résultats, la nouvelle structure de 208 MHz sera fonctionnalisée pour être testée en tant que capteur chimique hautement sensible pour la détection des ions zinc dans un milieu liquide. Ceci fera l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

2.2.4. Le mode de Love, l'autre voie d'amélioration de la sensibilité du dispositif SAW

2.2.4.1. Optimisation de l'épaisseur de la couche de Love

Comme nous l'avons signalé, la deuxième voie souvent envisagée pour augmenter la sensibilité d'un dispositif SAW est le passage en mode Love. Une couche guide d'onde doit ainsi être déposée sur la zone sensible (zone séparant les peignes interdigités) ou sur la totalité de la surface du dispositif SAW, afin de confiner l'énergie proche de la surface. Parmi les polymères pouvant être utilisés en tant que couche de guidage, nous avons retenu la SU-8, une résine époxy photosensible qui offre la possibilité d'obtenir des films homogènes. De plus, c'est un des polymères qui possède le plus grand module de Young (4 GPa). Au début de nos investigations, nous avons choisi de travailler avec la configuration « 30 paires en doubles doigts + zone sensible de 8 mm de long », et de déposer la couche de SU-8 sur la totalité de la surface du capteur. Mais cette configuration s'est avérée extrêmement lourde en dépit de la puissance de la station de calcul utilisée. Une autre limitation s'est dressée devant nous, celle de ne pas pouvoir considérer des épaisseurs de SU-8 inférieures à 1 μm . Après plusieurs essais infructueux, nous nous sommes décidés à réduire la longueur de la zone sensible, même si cela peut favoriser les réflexions des différents types d'ondes, comme nous l'avons montré auparavant. Avec une longueur de 80 μm , nous avons réussi à faire varier l'épaisseur de la couche de SU-8 déposée sur la totalité de la surface du capteur, entre 0.3 μm et 6 μm . Pour chacune des épaisseurs considérées, une étude fréquentielle a été menée dans l'intervalle 80 MHz - 120 MHz, avec un pas de 100 kHz.

Les résultats obtenus au bout de quelques heures de calcul, nous ont permis d'extraire les différences en termes de gain et de décalage de fréquence, en fonction de l'épaisseur. Cette étape nous permet de déterminer la fréquence caractéristique avec précision, afin d'estimer, par la suite, l'effet de la SU-8 sur la sensibilité.

Nous avons utilisé la même méthode que dans le cas de la monté en fréquence. Pour chacune des épaisseurs de SU-8 considérées dans cette étude, nous avons implémenté un modèle 2D fonctionnant à 104 MHz (30 paires en doubles doigts + zone sensible de 80 μm de long), avec une couche de polyisobutylène (PIB) comme illustrée sur la Figure 3.21. Nous pouvons ainsi relever le décalage de fréquence occasionné par l'adsorption du dichlorométhane (DCM). Ce

faisant, nous pouvons relever pour chacune des épaisseurs de SU-8 la sensibilité et la comparer au cas du SAW sans couche de Love. Le travail effectué auparavant a pu être capitalisé dans la mesure où les domaines fréquentiels de simulation ont été restreints à la bande passante, ramenant le temps de calcul à quelques minutes pour chaque configuration.

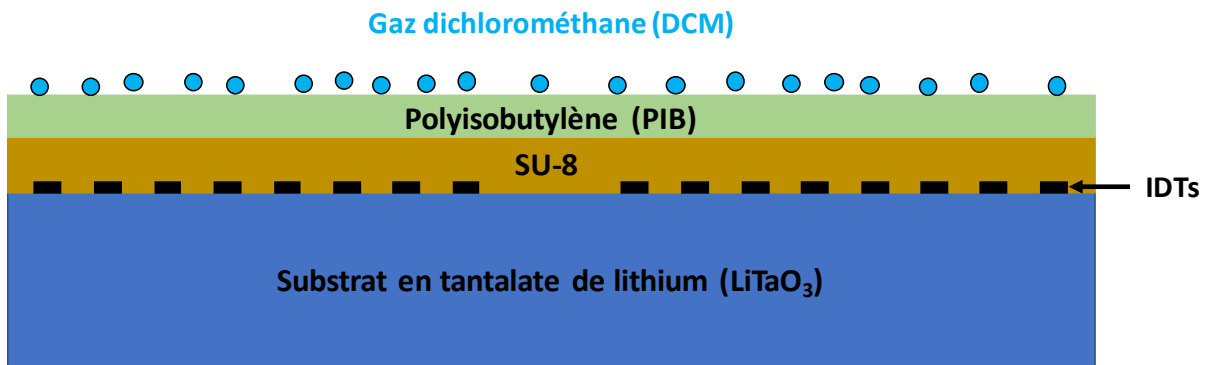


Figure 3.21 : Structure du dispositif à ondes de Love pour la détection du dichlorométhane

Les valeurs des sensibilités, estimées à partir des résultats des simulations sont représentées sur la Figure 3.22, en fonction de l'épaisseur de la couche de Love.

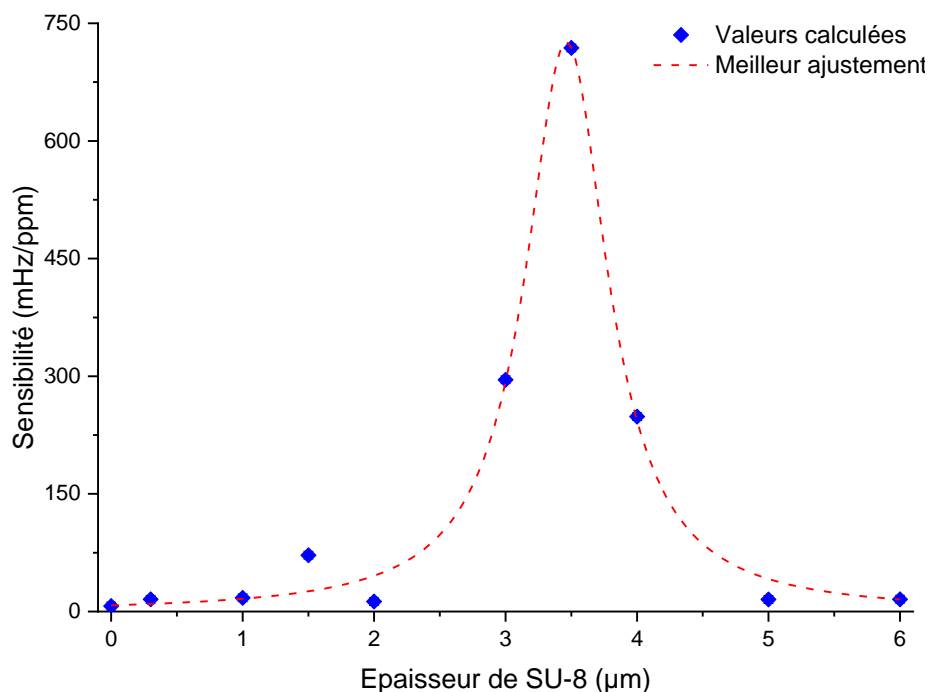


Figure 3.22 : Variation de la sensibilité du capteur SU8-SAW, en fonction de l'épaisseur de la couche de Love

Ces résultats numériques indiquent clairement que le passage en mode de Love induit une augmentation de la sensibilité. Cette dernière présente un optimum de l'ordre de 720 mHz/ppm, pour une épaisseur autour de 3,5 μm . Un gain de près de 20 par rapport au cas des sans couche de Love, encourage pleinement à poursuivre sur cette voie.

Comme indiqué précédemment, des simulations avec des longueurs de la zone sensibles de 8 mm auraient été plus appropriées. Pour pouvoir considérer une telle longueur tout en étant sûrs que les calculs puissent aboutir, nous avons adopté une autre stratégie : déposer la couche de Love uniquement sur la zone sensible et non sur la totalité de la structure comme avant. Notons que cette configuration existe dans la littérature, où on trouve des travaux qui font état des deux conformations : couche guide d'onde limitée à la zone sensible ou déposée sur la totalité du dispositif.

Nous avons alors repris la configuration complexe du modèle 2D (30 paires en doubles doigts + zone sensible de 8 mm de long) que nous avons optimisée auparavant, et y avons adjoint une couche de SU-8 sur la zone sensible uniquement. Le premier test ayant convergé, nous avons donc considéré cette structure avec différentes épaisseurs de SU8, comprises entre 0.5 μm et 4 μm . Les spectres S21 de ces différentes lignes à retard, ont été simulés dans l'intervalle 80 MHz - 200 MHz avec un pas de 100 kHz, et regroupés sur la Figure 3.23. Le temps de calcul pour chaque spectre S21 était de l'ordre de 24h, ce qui reste acceptable. Ces résultats montrent clairement l'effet de guidage de la couche en SU-8, pour une épaisseur optimale de 3,5 μm , avec une augmentation de gain de 16 dB associée à un décalage en fréquence de 1,6 MHz. Cette augmentation du gain pour une couche de SU-8 déposée sur la zone sensible uniquement, est parfaitement en phase avec l'augmentation de sensibilité estimée pour la même épaisseur de la couche de Love, déposée sur la totalité de la ligne à retard.

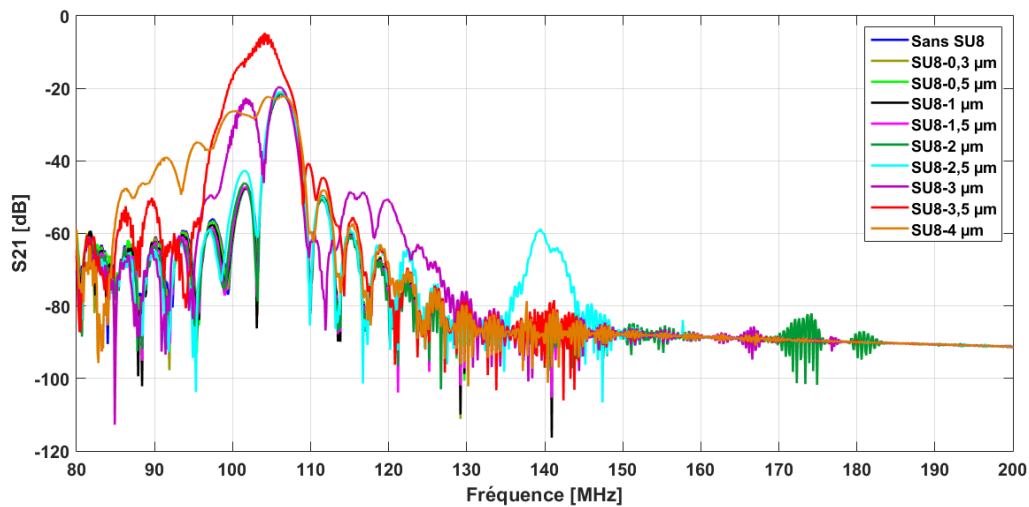


Figure 3.23 : Spectres S21 simulés pour le capteur SAW nu et les capteurs SAWs revêtus de couches en SU-8 (déposée uniquement sur la zone sensible (de 8 mm de long) du capteur SAW)

Ces résultats confirment qu'il est avantageux de travailler en mode de Love avec une amélioration escomptée de sensibilité relativement importante. Il convient toutefois de valider expérimentalement ces calculs. Nous avons donc procédé au dépôt, dans la salle blanche du LAUM, de la résine SU-8 sur les capteurs SAW préalablement réalisés.

2.2.4.2. Caractérisation électrique des dispositifs réalisés avec SU-8

Les dispositifs SAW (avec et sans couche de Love) ont été réalisés dans la salle blanche du LAUM. Les mesures électriques, quant à elles, ont été effectuées au CNAM Paris. Les spectres S21 pour différentes épaisseurs de la couche de SU-8 sont représentés à la Figure 3.24. On constate que les mesures expérimentales ne sont pas en phase avec les calculs. En effet, ces derniers n'ont pas montré de diminution de la perte d'insertion (pour des épaisseurs de la couche de Love allant jusqu'à 6 μm), alors qu'expérimentalement, on remarque qu'il devient impossible d'utiliser les lignes à retard dès que l'épaisseur atteint 2,5 μm . On voit là tout l'intérêt de la confrontation théorie/expérience, dans la mesure où les paramètres pris en compte dans les calculs ne sauraient être exhaustifs. Des paramètres tels que la rugosité de surface et interfaciale (du substrat comme des couches déposées), ou encore l'homogénéité des couches de SU-8, ne sont pas considérés dans les simulations, alors qu'ils peuvent induire des pertes non négligeables au niveau des spectres expérimentaux. Notons toutefois que le spectre S21 relatif à l'épaisseur de 1,5 μm montre un décalage en fréquence de 1,5 MHz avec

une légère diminution du gain. C'est également cette épaisseur qui se distingue localement au niveau de la courbe de sensibilité calculée (Figure 3.22), avec une légère augmentation de la sensibilité d'un facteur 2. Il serait très intéressant de continuer les investigations sur cette partie en intégrant la rugosité de surface (interfaciale) ainsi que la densité effective des couches déposées pour que les simulations soient plus proches des expérimentations.

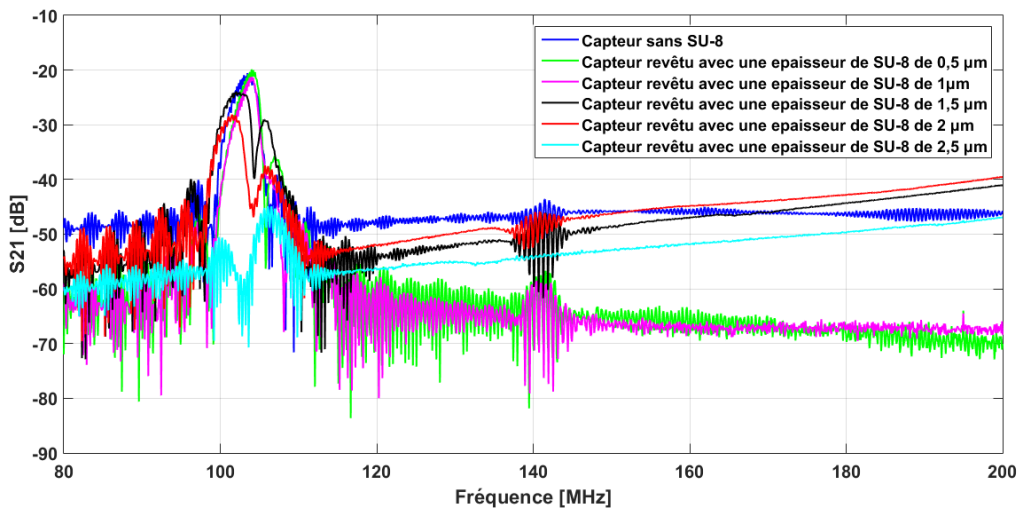


Figure 3.24 : Variation des spectres S21 en fonction de l'épaisseur de la couche de SU-8

Dans une suite logique, l'étape suivante devrait être la métallisation des zones sensibles, sur la couche de Love. Mais cette étape a accentué la chute de la perte d'insertion, surtout pour les capteurs SU8-SAW avec les épaisseurs de 1,5 et 2 µm, rendant leur utilisation impossible.

3. Validation expérimentale des structures réalisées en tant que capteurs chimiques

Dans cette dernière partie de ce travail de thèse, nous avons cherché à démontrer expérimentalement que la montée en fréquence s'accompagne par une amélioration de la sensibilité. Pour cela nous avons fonctionnalisé les deux capteurs SAW, opérant à 104 et 208 MHz, pour qu'ils puissent être utilisés en tant que capteurs chimiques. La cible visée est l'ion zinc en solution (Zn^{2+}) et la couche de reconnaissance est constituée d'une molécule possédant deux anthracènes comme groupements terminaux. Cette molécule organique a été synthétisée au Laboratoire des Interfaces et Matériaux avancés (LIMA, Monastir - Tunisie), justement pour tester son potentiel de reconnaissance des ions lourds en général et les ions zinc plus particulièrement.

Ce travail a été effectué au Laboratoire SATIE (site Cnam-Paris) où j'ai pu bénéficier des facilités d'accès à la plateforme dédiée à la recherche sur les capteurs chimiques et les biocapteurs. Dans un premier temps, nous décrirons les différentes étapes de fonctionnalisation des capteurs SAWs. Puis, nous présenterons les résultats expérimentaux de façon comparée, en termes de limite de détection (L.O.D), de constante de dissociation (K_d) et de sensibilité.

3.1. Matériaux et méthodes

3.1.1. Cellule pour les mesures gravimétriques

Les détections en milieux liquides nécessitent l'utilisation d'une cellule de mesure adéquate intégrant les parties fluidiques ou micro-fluidiques selon les applications souhaitées. Le montage fluidique utilisé dans notre cas pour les mesures gravimétriques est constitué 1) d'une cellule en Kalrez® (un polymère perfluoré biocompatible) de 1 mm d'épaisseur déposée sur la zone de détection pour délimiter le volume d'analyse, 2) d'un couvercle en PMMA, contenant des entrées et des sorties, qui permet de supporter les tubulures en téflon et 3) d'un support métallique qui permet de consolider l'ensemble d'assurer l'étanchéité de la cellule d'analyse. Lors des mesures, les tuyaux en téflon sont connectés à une pompe péristaltique de type Gilson 3 (pour assurer un débit continu de fluide de l'ordre de 190 $\mu\text{l}/\text{min}$), qui permet d'acheminer les différentes solutions chimiques vers la zone sensible du capteur (Figure 3.25). Cette cellule de mesure est associée à un élément Pelletier, permettant de maintenir la température à la valeur souhaitée, et l'ensemble est disposé dans un boîtier métallique garantissant un blindage électromécanique (Figure 3.25).

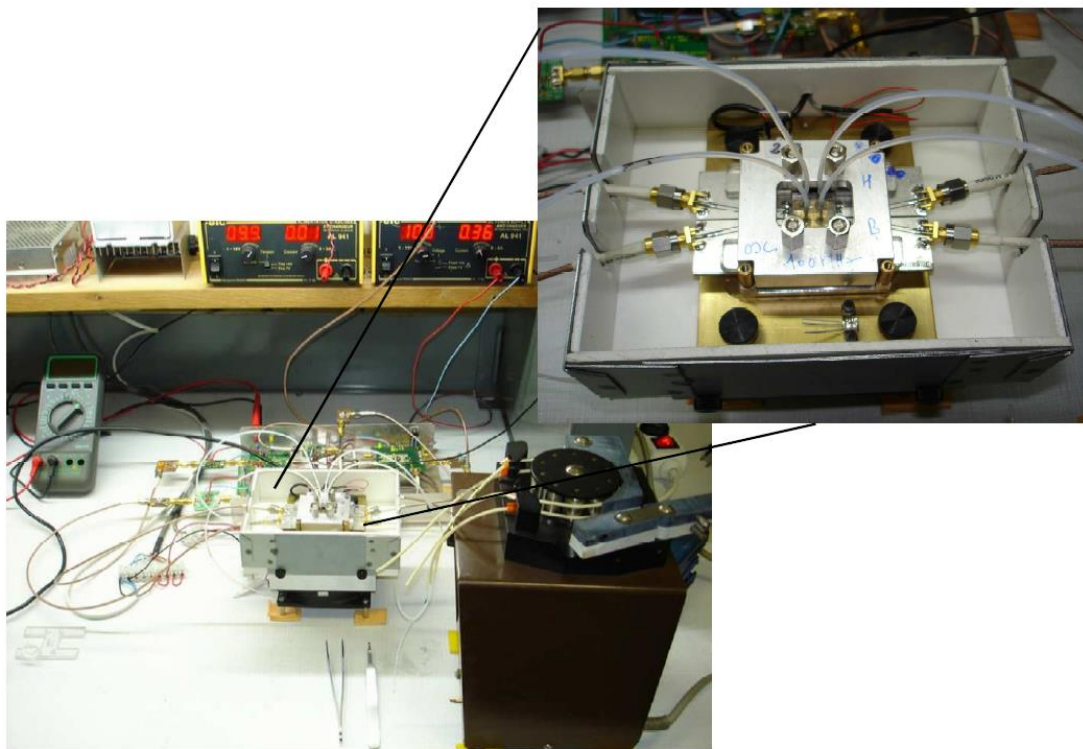


Figure 3.25 : Vue d'ensemble des différentes parties du système d'intégration du capteur SAW : le support mécanique, le circuit fluide et la pompe péristaltique

Les contacts électriques au niveau des entrées et sorties des capteurs SAW sont assurés par un circuit imprimé, qui est intégré dans une instrumentation développée spécialement ou, dans notre cas, relié directement à un analyseur de réseau (HP8711C, présenté dans le chapitre 2). Nous pouvons ainsi suivre les variations en fonction du temps, de la phase et du module du signal de sortie, à une fréquence fixe.

3.1.2. Fonctionnalisation des surfaces de capteurs à ondes acoustiques de surface SAW

La fonctionnalisation des capteurs est l'élément clé qui conditionne la réussite de leur utilisation pour des applications chimiques ou biologiques. La première étape est le nettoyage des surfaces en or des zones sensibles. C'est une étape essentielle qui doit éliminer toute contamination afin de s'assurer de la bonne adhérence des couches de reconnaissance (film, membrane...) sur la surface d'or.

Dans notre cas, nous avons commencé le protocole de nettoyage par un rinçage du capteur SAW dans un bain d'acétone pendant dix minutes pour éliminer le reste de la couche de la résine de protection, suivi par un bain d'éthanol pour éliminer les contaminants organiques (poussières, impuretés, etc...). La zone sensible du capteur SAW est ensuite activée avec

une solution piranha (98% H₂SO₄ / 30% H₂O₂ 2 :1, v/v) fraîchement préparée pendant 20 minutes. Elle est enfin rincée abondamment à l'eau ultra pure, puis à l'éthanol pendant 10 min, avant d'être séchée à l'air ambiant.

Après avoir obtenu une surface active propre, il devient possible de déposer/greffer la couche de reconnaissance via une méthodologie appropriée (spin coating, drop coating, greffage covalent...), adaptée à la couche de reconnaissance. Cette dernière est dans notre cas constituée d'une nouvelle molécule dérivée d'anthracène : 9-[[4-([4-(9-anthrylmethoxy)phenyl]sulfanyl)methyl]methyl]anthracene (TDP-AN). Cette molécule, dont la structure chimique est présentée en annexe 3, possède une bonne solubilité dans le chloroforme. Ce qui facilite son dépôt à la surface des capteurs. Après avoir solubilisé le TDP-AN dans le chloroforme pour obtenir une solution de concentration 10⁻³ M, nous avons prélevé une goutte de 30 µl de cette solution que nous avons déposée ensuite sur la zone sensible du capteur SAW.

Le dispositif SAW est ensuite placé dans l'étuve pendant 15 min, à une température de 60 °C, jusqu'à évaporation du solvant laissant ainsi un film de TDP-AN sur la surface sensible du capteur.

Ces opérations sont reproduites à l'identique pour les deux dispositifs : SAW-104 MHz et SAW-208-MHz. Comme nous l'avons signalé avant, c'est la réussite de cette étape de fonctionnalisation qui conditionne celle des opérations de détection qui sont envisagées. Il convient donc de s'assurer de son succès avant d'utiliser les capteurs chimiques ainsi réalisés. Pour notre part, ce contrôle qui peut se faire par différents moyens, a été réalisé via le relevé des fonctions de transfert (spectre S₂₁) avant et après fonctionnalisation, pour chacun des deux capteurs.

Les Figures 3.26 et 3.27 illustrent les relevés des réponses fréquentielles S₂₁ mesurées avant et après la fonctionnalisation de la zone sensible des capteurs SAW-104 et SAW-208 respectivement. Dans les deux cas, nous observons une diminution de l'amplitude de la réponse fréquentielle, de l'ordre de 3,5 dB et 3,9 dB, aux alentours de la fréquence de travail 104 MHz et 208 MHz respectivement, signe du dépôt de la couche de TDP-AN sur la zone sensible des capteurs SAW. À la suite de cette fonctionnalisation réussie, nous pouvons envisager les tests de détection des ions zinc en solution.

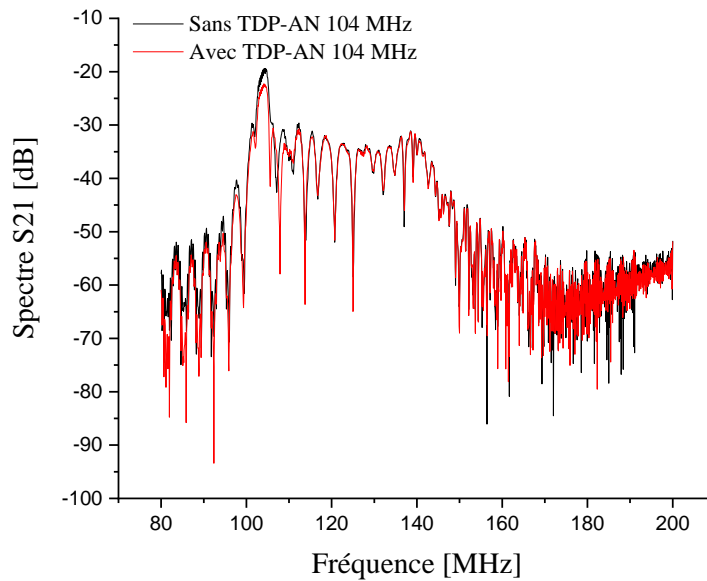


Figure 3.26 : Variations fréquentielles du module de la fonction de transfert du capteur SAW-104 MHz nu et fonctionnalisé par la molécule d'anthracène

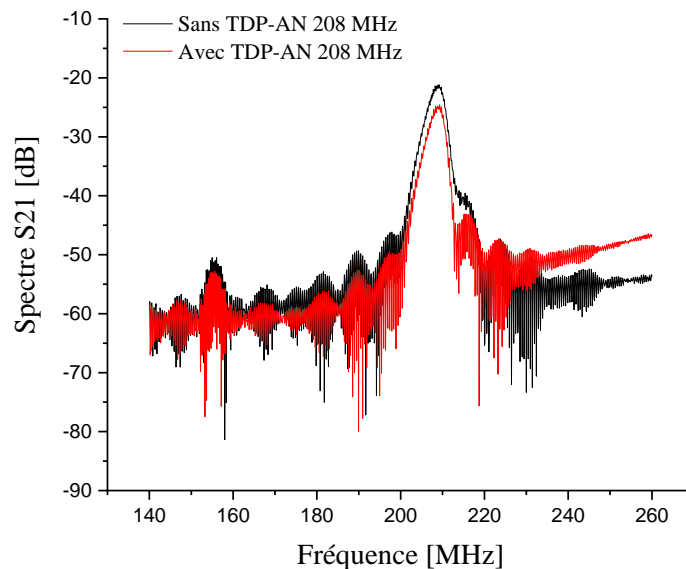


Figure 3.27 : Variations fréquentielles du module de la fonction de transfert du capteur SAW-208 MHz nu et fonctionnalisé par la molécule d'anthracène

3.2. Détection des ions zinc

3.2.1. Suivi de complexation de zinc

Nous avons commencé tout d'abord par suivre les variations temporelles de la phase et de l'amplitude du signal de sortie du capteur réalisé, à l'aide d'un analyseur réseaux. Les dispositifs sont insérés dans le système fluide, avec une circulation d'eau ultrapure en circuit fermé. Les injections des solutions d'ions zinc (à une concentration donnée) sont faites une fois le signal de sortie des capteurs stable. La reconnaissance entre la couche de TDP-AN et les ions Zn^{2+} se traduit par la suite par des variations de la phase, comme illustré dans la Figure 3.28 (a). Cette dernière représente une courbe typique en réponse à l'injection d'une solution contenant des ions de zinc (ici de concentration 10^{-6} M). La reconnaissance TDP-AN/ Zn^{2+} a provoqué une diminution de la valeur de la phase de l'ordre de 0.15° , suivant une allure exponentielle décroissante. Un ajustement permet d'estimer la constante de temps correspondante à (157 ± 3) s.

La même expérience est renouvelée successivement pour différentes concentrations d'ions zinc, en commençant par la plus faible (10^{-10} M) jusqu'à la plus forte concentration (10^{-3} M). Cela permet d'obtenir une courbe de calibration phase/concentration, en traçant la variation cumulative de la phase en fonction de la concentration. Une allure typique de cette courbe de calibration (jusqu'à la saturation du capteur) est illustrée par la Figure 3.28 (b), qui est obtenue en moyennant trois expérimentations différentes.

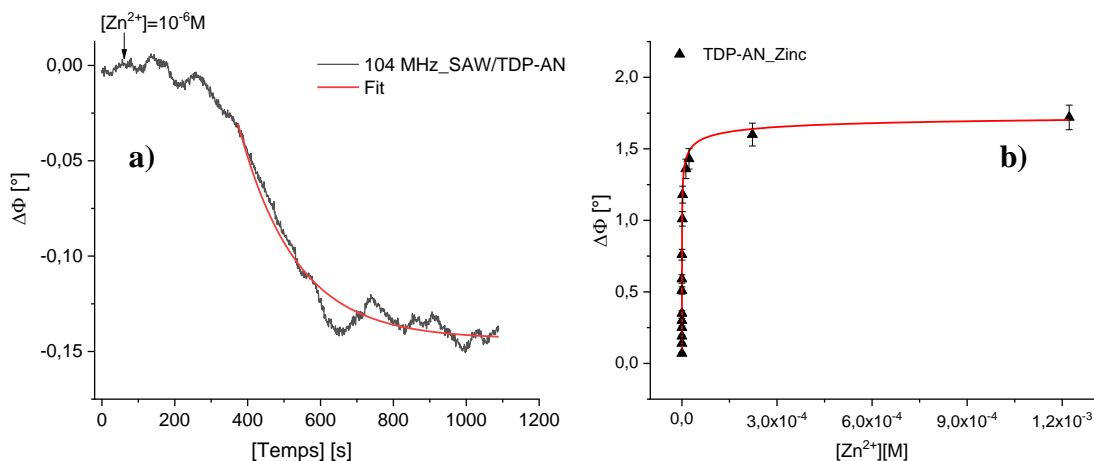


Figure 3.28 : a) Suivi temporel de la variation de la phase de capteur SAW 104 MHz fonctionnalisé par la molécule TDP-AN, en réponse à la détection des ions de zinc d'une solution à 10^{-6} M ; b) Variations de phase cumulatives à la suite de détections successives des ions de zinc

Les mêmes expériences ont été reproduites pour le capteur SAW-208-MHz, avec exactement les mêmes conditions. Un exemple de l'allure typique de la reconnaissance TDP-AN / Zn^{2+} est présenté sur la Figure 3.29.a. La variation de la phase en fonction du temps, en réponse à l'injection d'une solution à 10^{-6} M de Zn^{2+} , suit également une allure exponentielle décroissante. La constante de temps correspondante est estimée à (69 ± 3) s. Une première différence avec le capteur SAW-104-MHz, concerne la cinétique qui est près de deux fois plus rapide. La deuxième différence, plus prévisible, s'est manifestée au niveau de la valeur de la variation de phase de l'ordre de 0.2° , soit un peu plus élevée pour ce capteur.

En faisant des injections successives de solutions aqueuses de Zn^{2+} , avec des concentrations allant de 10^{-10} M jusqu'à 10^{-3} M, nous avons construit la calibration phase/concentration, portée sur la Figure 3.29.b. Là aussi, la courbe de calibration est une moyenne de trois expérimentations différentes.

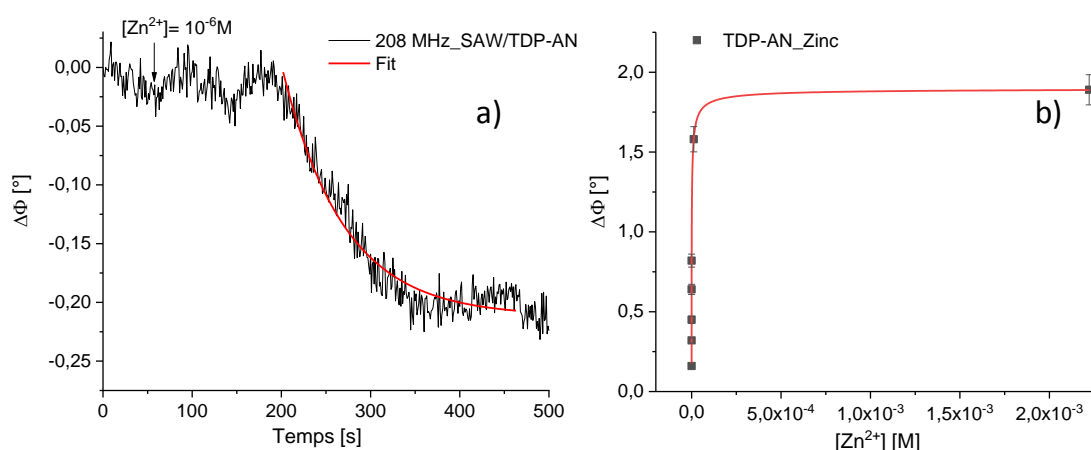


Figure 3.29 : a) Suivi temporel de la variation de la phase de capteur SAW 208 MHz fonctionnalisé par la molécule TDP-AN à la suite de l'injection des ions de zinc d'une concentration de 10^{-6} M ; b) Variations de phase cumulative vis-à-vis les ions de zinc

Pour une comparaison directe des deux capteurs, nous avons porté sur un même graphique les deux courbes de calibration (Figure 3.30).

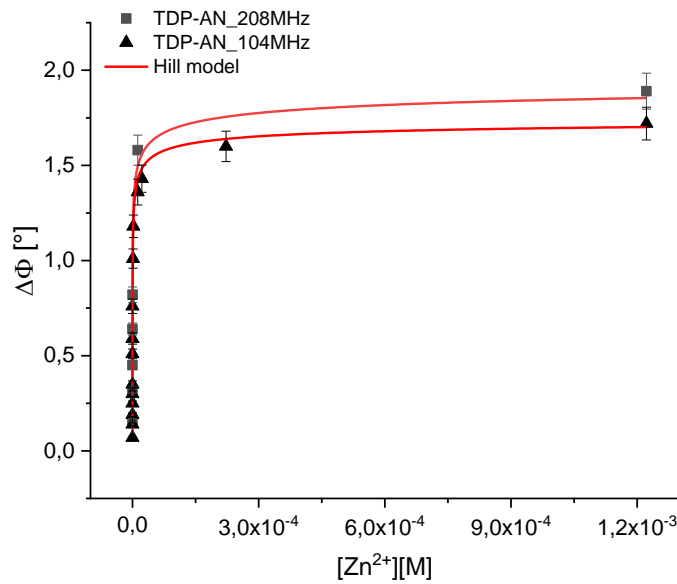


Figure 3.30 : Variations cumulatives de la phase pour les deux capteurs TDP-AN/SAW 104 et 208 MHz, en fonction de la concentration des ions Zn²⁺

Ces deux courbes montrent une similitude de comportement. Les réponses comparables pour ces deux capteurs étaient prévisibles dans la mesure où ce sont les mêmes couches de reconnaissance qui sont utilisées. Les deux capteurs présentent des valeurs de saturation assez proches, de l'ordre de 10⁻³ M.

Nous avons par la suite déterminé la limite de détection (LOD) de chaque capteur réalisé. La LOD est généralement calculée à partir du rapport signal/bruit. Ici, cette valeur est définie comme la plus faible concentration détectée par les capteurs fonctionnalisés par le TDP-AN. Les valeurs obtenues, rassemblées dans le Tableau 3-2, indiquent que les limites de détection (LOD) des deux capteurs sont de l'ordre de 0,1 nM, inférieures à la valeur recommandée par l'Organisation Mondiale pour la Santé OMS qui est de l'ordre de 3 mg/l (46 μM) pour le zinc [27].

Tableau 3-2 : Valeurs de limite de détection LOD de capteurs TDP-AN/SAWs

	LOD (nM)
TDP-AN/SAW (104 MHz)	0,1
TDP-AN/SAW (208 MHz)	0,1

3.2.2. Estimation des paramètres représentatifs de la reconnaissance

La constante de dissociation est un paramètre important qui renseigne sur l'affinité entre l'analyte et la couche de reconnaissance. Cette constante est obtenue à partir d'un ajustement de la courbe de variation de la phase en fonction de concentration de l'analyte. L'une des principales difficultés de cette approche est liée au fait que le « modèle d'ajustement choisi » doit avoir une signification « physique réelle » (et non purement mathématique). Dans notre cas, la reconnaissance TDP-AN/Zn²⁺ ne fait pas appel à un site de reconnaissance spécifique. Il n'est donc pas possible d'envisager un modèle avec un ou deux sites, généralement utilisé pour les reconnaissances spécifiques. Le modèle de Hill est un modèle qui s'apparente aux modèles de Langmuir, où il n'y a pas de spécificité. Mais par rapport à ce dernier, il offre la possibilité d'estimer un paramètre que l'on peut considérer comme une constante de dissociation « apparente ». C'est d'ailleurs celui qui approche le mieux les valeurs expérimentales, et donc celui qui peut le mieux décrire les mécanismes impliqués dans la réaction de reconnaissance mise en jeu. Le modèle de « Hill » est décrit dans l'équation suivante :

$$\Delta(\Phi)(C) = \frac{A \times C^\alpha}{K_d^\alpha + C^\alpha} \quad (\text{Éq 3.2})$$

$\Delta(\Phi)(C)$ correspond aux variations de phase pour une concentration d'ions Zn²⁺ (C) donnée ; K_d est la constante de dissociation ; A est une constante empirique, qui est égale à la valeur de saturation du capteur, et α est le coefficient de Hill. Ce coefficient α permet de renseigner sur la nature coopérative ($\alpha > 1$) ou anti-coopérative ($\alpha < 1$) de l'interaction entre l'analyte et le récepteur [28]. Les valeurs de constantes de dissociation, estimées à partir de la courbe $\Delta\Phi = f([Zn^{2+}])$, et des coefficients de Hill sont présentées dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3 : Valeurs de constantes de dissociation et de coefficients de Hill de capteurs SAW TDP-AN/Zn²⁺

	K_d [M]	α
TDP-AN/ SAW (104 MHz)	$(2.8 \pm 1.0) \times 10^{-7}$	0.37 ± 0.02
TDP-AN/ SAW (208 MHz)	$(3.4 \pm 2,7) \times 10^{-7}$	0.28 ± 0.04

Les résultats, présentés dans le tableau 3-3, montrent que les valeurs de K_d sont comparables pour les deux capteurs, ce qui indique que l'augmentation de la fréquence de fonctionnement de 104 MHz à 208 MHz n'a aucun impact sur la valeur de la constante de dissociation (K_d). Cette dernière ne dépend donc pas de la fréquence de fonctionnement du capteur SAW, mais elle est liée à l'interaction entre la molécule TDP-AN et les ions Zn^{2+} . Ces faibles valeurs de K_d confirment l'aptitude de capteurs réalisés à détecter les ions Zn^{2+} . Les valeurs du coefficient de Hill α , qui sont trouvées de l'ordre de 0.37 et 0.28 respectivement pour TDP-AN/ SAW (104 MHz) et TDP-AN/ SAW (208 MHz), sont relativement proches. Ces valeurs de $\alpha < 1$ indiquent des interactions coopératives négatives (ou anti-coopératives) [29] entre les ions zinc et les sites de liaison.

3.2.3. Estimation de la sensibilité

L'estimation de la sensibilité des capteurs réalisés est l'objectif premier de cette étude comparative. Du fait de la réponse non linéaire des deux capteurs, nous avons déterminé les valeurs de sensibilité à partir de la pente à l'origine de la courbe de calibration phase/concentration, de chaque capteur réalisé (Figure 3.31).

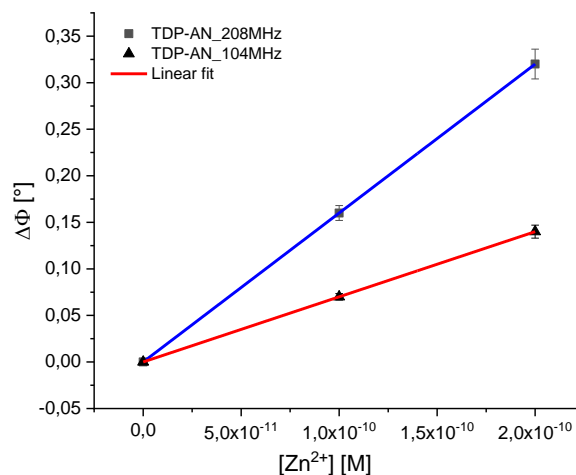


Figure 3.31 : Pente à l'origine des courbes phase/concentration pour les capteurs SAW 104 et 208 MHz

Les tracés de la Figure 3.31 montrent clairement que le TDP-AN/SAW (208) est plus sensible que le TDP-AN/SAW (104). Les valeurs de sensibilité sont trouvées de l'ordre de $[7.0 \pm 2.8] \times 10^8$ et $[16.0 \pm 7.6] \times 10^8$ [°/M], pour les capteurs 104 MHz et 208 MHz respectivement.

L'augmentation de la sensibilité avec la fréquence de travail s'est faite dans un rapport 2,3 ($S_{208\text{ MHz}}/S_{104\text{ MHz}}$). Même si cette valeur est inférieure à celle attendue (théoriquement l'augmentation est égale au rapport des fréquences au carré [30]), elle reste intéressante et pourrait être améliorée. Les raisons derrière cette différence théorie/expérience sont probablement à chercher dans les différences éventuelles entre les couches de reconnaissance. Une maîtrise de leur qualité, en termes d'homogénéité, d'épaisseur et de reproductibilité, devrait permettre un gain en sensibilité plus proche de la théorie.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons implémenté un modèle analytique, sur la base du circuit équivalent de Masson, à l'aide du logiciel MATLAB afin de déterminer la réponse fréquentielle (spectre S21) du dispositif SAW dans un délai relativement court. Le bon accord calcul/expérience montre la robustesse du modèle utilisé, qui a été adapté pour tenir compte des ondes de volumes, en plus de celles de surface. Néanmoins, une prise en compte d'effets de second ordre peut très vite rendre la programmation ardue, rendant l'utilisation de la méthode d'éléments finis (MEF) via des logiciels comme COMSOL Multiphysics plus intéressante. Nous l'avons ainsi utilisée pour concevoir et optimiser la géométrie d'une ligne à retard SAW et en déterminer la fonction de transfert (spectre S21). Les premières simulations 3D ont été réalisées sur une structure existante pour tester la robustesse du calcul en le comparant à l'expérience. Ensuite, et dans un souci d'économie de temps de calcul, nous avons mené une étude comparative 3D/2D pour optimiser les structures mises en place, afin d'obtenir tous les paramètres pertinents sans perte d'information, indépendamment du modèle. Ce faisant, la simulation 2D a ainsi pu être utilisée dans toutes les investigations ultérieures, avant les étapes de réalisation. Des simulations ont ainsi montré qu'il était possible d'améliorer la sensibilité des lignes à retard en augmentant la fréquence de fonctionnement. Sur la base de ces résultats, un nouveau capteur SAW 208 MHz a été réalisé et testé (les fonctions de transfert calculée et mesurée ont été trouvées en bon accord) en vue d'une utilisation en tant que capteur chimique.

Nous avons également exploré la seconde voie d'amélioration de la sensibilité : la configuration en mode de Love avec l'adjonction d'une couche guide d'onde. Plusieurs épaisseurs d'une résine époxyde (SU-8) ont été considérées avec deux approches, le cas où la couche de Love est déposée sur l'ensemble de la structure et celui où elle est restreinte à la seule zone sensible (entre les peignes interdigités). Les simulations ont montré qu'il était ainsi

possible d'augmenter la sensibilité des dispositifs SAW de façon importante. En revanche, les épaisseurs optimales étaient différentes selon le cas considéré 3,5 μm pour un guide d'onde limité à la zone centrale et de l'ordre de 1,5 μm quand la couche de SU8 recouvrait toute la surface du capteur. La réalisation effective d'une structure à onde de Love (avec une couche déposée sur la surface entière du capteur) a été conduite. Les tests effectués ont cependant montré un désaccord entre les calculs et l'expérience, du fait d'une chute importante de la perte d'insertion, en raison de l'ajout de la couche de SU-8. Malgré ce résultat non conforme à nos attentes, le mode de Love reste théoriquement très prometteur. Les clés du succès de son utilisation passent néanmoins par la maîtrise de différents paramètres expérimentaux tels que les rugosités de surface et interfaciale et l'homogénéité des couches en termes de densité notamment.

Dans la dernière partie de ce chapitre, le capteur SAW existant (104 MHz) et le nouveau capteur SAW (208 MHz) ont été utilisés en tant que capteurs chimiques pour la détection des ions zincs (Zn^{2+}) en milieu liquide. Les zones sensibles de deux capteurs SAW ont été fonctionnalisées avec une molécule de dérivé d'anthracène (TDP-AN), en tant que couche de reconnaissance. Les résultats expérimentaux montrent que la limite de détection pour chaque capteur était de l'ordre de 0,1 nM, inférieure à la valeur recommandée par l'OMS dans l'eau potable. Les constantes de dissociation (K_d) ont été estimées à partir de l'ajustement de la variation de phase en fonction de la concentration de Zn^{2+} , en se basant sur un modèle de Hill. Les valeurs estimées de K_d étaient comparables : $(2,8 \pm 1,0) \times 10^{-7}$ M et $(3,4 \pm 2,7) \times 10^{-7}$ M pour les capteurs SAW-104 MHz et SAW-208 MHz respectivement. Les résultats indiquent également que l'augmentation de la fréquence de fonctionnement, de 104 MHz à 208 MHz, a permis d'augmenter la sensibilité d'un facteur 2,3. En dépit de l'écart par rapport au gain attendu, un facteur 4, cette augmentation est encourageante et permet de poursuivre sur cette voie, notamment pour les applications nécessitant des sensibilités accrues.

Références bibliographiques du chapitre 3

- [1] W. C. Wilson et G. M. Atkinson, "1st Order Modeling of a SAW Delay Line using MathCAD", IEEE SoutheastCon 2007; Richmond, VA; United States, 2007.
- [2] A. B. Bhattacharyya, S. Tuli, et S. Majumdar, "SPICE Simulation of Surface Acoustic Wave Interdigital Transducers", IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, And Frequency Control, vol. 42, n° 4, 1995.
- [3] W. C. Wilson et G. M. Atkinson, "Mixed Modeling of a SAW Delay Line using VHDL", 2006 IEEE International Behavioral Modeling and Simulation Workshop, p. 34-39, San Jose, CA, USA, 2006.
- [4] J. Mendes, M. Fernandes, D. Mukherjee, D.M. Santos, "Simulation of acoustic wave devices using Matlab", Przegląd Elektrotechniczny, vol. 88, p.155–158, 2012.
- [5] B. Achour, N. Aloui, N. Fourati, C. Zerrouki, N. Yaakoubi, "Modelling and simulation of SAW delay line sensors with COMSOL Multiphysics", Proceedings MOL2NET 2018, International Conference on Multidisciplinary Sciences, 4th édition, Paris, France, 2018.
- [6] N. Aloui, N. Joly, C. Zerrouki, N. Fourati and N. Yaakoubi, "Novel approach for modeling an ionic imprinted polymer-based SAW sensor with COMSOL Multiphysics", Eurosensors 2018 Conference, Graz, Austria, September 9-12, 2018.
- [7] P. Kirsch, M. B. Assouar, O. Elmazria, V. Mortet, et P. Alnot, "5GHz surface acoustic wave devices based on aluminum nitride/diamond layered structure realized using electron beam lithography", Applied Physics Letters, vol. 88, n° 22, p. 223504, 2006.
- [8] P. Roach, S. Atherton, N. Doy, G. McHale, et M. I. Newton, "SU-8 Guiding Layer for Love Wave Devices", Sensors, vol. 7, n° 11, p. 2539-2547, 2007.
- [9] H. Wu, X. Xiong, H. Zu, J. H.-C. Wang, et Q.-M. Wang, "Theoretical analysis of a Love wave biosensor in liquid with a viscoelastic wave guiding layer", Journal of Applied Physics, vol. 121, n° 5, p. 054501, 2017.
- [10] N. Moll, D. H. Dinh, E. Pascal, C. Déjous, J.-P. Pillot, B. Bennetau, D. Rebière, D. Moynet, Y. Mas, et J. Pistré, "Enhancement of Antibody Binding on SiO₂ Love Wave Sensor Surface using (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane", MRS Online Proceedings Library Archive, vol. 915, 2006.
- [11] R.-C. Chang, S.-Y. Chu, C.-S. Hong, et Y.-T. Chuang, "A study of Love wave devices in ZnO/Quartz and ZnO/LiTaO₃ structures", Thin Solid Films, vol. 498, n° 1–2, p. 146–151, 2006.

- [12] V. Thirumal, B. Raju, P. Gandhi, et H. M. Pandya, "Comparative Modelling Studies of 400 MHz ST-X Quartz SAW Delay Lines for Potential Gas Sensing Applications", Archives of Acoustics, vol. 43, n° 2, 2018.
- [13] www.comsol.com
- [14] M.J. Fagan, "Finite Element Analysis: Theory and Practice", Longman Scientific and Technical, 1992.
- [15] C.A. Brebbia, J.C.F. Telles, et L.C. Wrobel, "Boundary Element Techniques, Theory and Applications in Engineering ", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984.
- [16] M. Matmat, M. Al Ahmad, et J.Y. Fourniols, "Perspectives of Thermo-electro-mechanical Micro actuators for micro switch Applications: Design and Simulation", COMSOL Conference, Grenoble, France, 2007.
- [17] D. Bonkougou, Z. Koalaga, et D. Njomo, "Modelling and Simulation of photovoltaic module considering single-diode equivalent circuit model in MATLAB", International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, vol. 3, n° 3, p. 493–502, 2013.
- [18] J. C. Mendes, M. Fernandes, D. Mukherjee, et D. M. Santos, "Simulation of acoustic wave devices using Matlab", Electrical Review Telecommunications Institute, Aveiro, Portugal, 2012.
- [19] A. Venkatachalam, W. T. James, et S. Graham, "Electro-thermo-mechanical modeling of GaN-based HFETs and MOSHFETs", Semiconductor Science and Technology, vol. 26, n° 8, p. 085027, 2011.
- [20] M. Matmat, M. Al Ahmad, C. Escriba, S. Soulimane, A. Marty, et J. Y. Fourniols, "Thermo-electro-mechanical V-shaped actuator design and simulations", in EuroSimE 2008-9th International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Micro-Systems, p. 1-4, Freiburg im Breisgau, Germany , 2008.
- [21] F. Mechighel, B. Pateyron, M. El Ganaoui, et M. Kadja, "Study of thermo-electrical and mechanical coupling during densification of a polycrystalline material using COMSOL", Proceedings of the European COMSOL Conference, p. 4-6, Hannover, Germany, 2008.
- [22] C. S. Hartmann, D. T. Bell, et R. C. Rosenfeld, "Impulse Model Design of Acoustic Surface-Wave Filters", in IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, vol. 21, n° 4, p. 162-175, 1973.

- [23] W. C. A. Wilson, "Rapid SAW Sensor Development Tools", presented at the CANEUS/NASA Workshop on Fly-by-Wireless for Aerospace Vehicles, Grapevine, TX, United States, p.7, 2007.
- [24] N. Fourati, J.M. Fougion, L. Rousseau, P. Lepeut, O. Français, P. Boutin, C. Vederine, J.J. Bonnet, B. Mercier, et C. Pernelle, "Surface Acoustic Love Waves Sensor For Chemical And Electrochemical Detection", Proceedings of ESDA 2006: 8th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis, Torino, Italy, 2006.
- [25] A. Gupta, P. Kumar, et S. Pandey, "Analysis of multilayered SAW based gas sensor", in 2017 International Conference on Trends in Electronics and Informatics (ICEI), p. 239–242, Tirunelveli, India, 2017.
- [26] D. Mishra et A. Singh, "Sensitivity of a surface acoustic wave based gas sensor: Design and simulation", in 2015 International Conference on Soft Computing Techniques and Implementations (ICSCTI), p. 1–5, Faridabad, India, 2015,
- [27] Normes de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) 2006 sur la qualité de l'eau potable. Disponible en ligne : <https://www.lenntech.fr/applications/potable/normes/normes-oms-eau-potable.htm> (consulté le 2 mai 2020).
- [28] S. Goutelle, M. Maurin, F. Rougier, X. Barbaut, L. Bourguignon, M. Ducher, et P. Maire, "The Hill equation: a review of its capabilities in pharmacological modelling", *Fundam Clin Pharmacol*, vol. 22, n° 6, p. 633–648, 2008.
- [29] B. I Kurganov, A. V. Lobanov, I. A. Borisov, et A. N. Reshetilov, "Criterion for Hill equation validity for description of biosensor calibration curves", *Analytica Chimica Acta*, vol. 427, n° 1, p. 11-19, 2001.
- [30] M. Penza, R. Rossi, M. Alvisi, P. Aversa, G. Cassano, D. Suriano, M. Benetti, D. Cannata, F. Di Pietrantonio, et E. Verona, "SAW Gas Sensors with Carbon Nanotubes Films", In Proceedings of the 2008 IEEE Ultrasonics Symposium, pp. 1850–1853, Beijing, China 2008.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité des travaux conjoints des laboratoires SATIE et LAUM sur les applications chimiques de capteurs à ondes acoustiques de surface (SAW). Il se positionne également comme une contribution modeste à l'effort général de concevoir des dispositifs de plus en plus sensibles, afin de répondre aux exigences environnementales et de santé publique en évolution constante. Dans cet objectif, nous avons dans un premier temps commencé par une modélisation analytique en utilisant le logiciel MATLAB, pour simuler rapidement le comportement électrique des dispositifs SAW, en termes de fonction de transfert (réponse fréquentielle ou spectre S_{21}). Nous avons ainsi utilisé un modèle à réponse impulsionnelle, qui considère un circuit électrique équivalent élémentaire, pour estimer le spectre S_{21} et le comparer au spectre expérimental. Nous avons ensuite dupliqué le modèle pour l'adapter à une réponse intégrant les ondes de volume, et obtenir un accord calcul/expérience satisfaisant sur un large domaine fréquentiel. Le bon accord entre le calcul théorique et la mesure expérimentale met en évidence le fait que la programmation sous MATLAB peut être utile lors de l'examen d'un modèle simple. Néanmoins, et en dépit de l'avantage d'un temps de calcul court, nous n'avons pas poursuivi sur cette voie. Nous nous sommes aperçus que le programme à mettre en œuvre devient très vite complexe, lorsqu'on souhaite prendre en compte les changements de propriétés des matériaux (densité, déplacement, potentiel électrique local, propagation...), ainsi que les effets de second ordre pour atteindre une réponse complète. Notre choix s'est alors tourné vers la simulation par la méthode des éléments finis (MEF), à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysique. Les premières simulations que nous avons réalisées avec COMSOL, ont concerné un capteur SAW fonctionnant à 104 MHz, un dispositif existant développé par le Laboratoire SATIE. Les résultats des simulations 3D ont été comparés aux expérimentales et ont montré la robustesse du modèle que nous avons mis en œuvre. Néanmoins, le temps de calcul, trop long, était incompatible avec les exigences des nombreuses étapes d'optimisation. Nous avons alors envisagé la simulation 2D, en commençant tout d'abord par une étude comparative 3D/2D pour optimiser les structures mises en place, jusqu'à ce que les paramètres pertinents soient obtenus sans perte d'information, indépendamment du modèle utilisé. Nous avons ainsi pu valider le recours aux simulations 2D, qui permettent un gain de temps considérable comparées aux modèles 3D, dans toutes les investigations qui ont précédé les étapes de

réalisation. Sur cette base, nous avons développé un modèle 2D capable de prendre en compte, et de prédire le comportement électrique des transducteurs SAW fonctionnant à 208 MHz. De là, nous nous sommes intéressés à la mise en évidence par simulation, de la dépendance de la sensibilité des dispositifs SAW à leur fréquence de fonctionnement. Les deux structures réalisées, SAW-104 MHz et SAW-208 MHz, ont été converties en capteurs chimiques de gaz, en déposant sur leur zone sensible (zone séparant les peignes d'entrée et de sortie) une couche en polyisobutylène (PIB), sensible au gaz dichlorométhane (DCM). Les calculs nous ont permis de montrer que la valeur de sensibilité était multipliée par 4 pour une fréquence de 208 MHz (comparée à celle relative à un SAW-104 MHz), conformément à la théorie. Ce résultat nous conforté dans notre choix de développer une ligne à retard fonctionnant à 208 MHz, en plus de celle dont nous disposions fonctionnant à 104 MHz.

Toujours dans le but d'augmenter la sensibilité de nos capteurs, nous avons également, envisagé la configuration en mode de Love avec l'adjonction d'une couche guide d'onde au SAW-104 MHz. Nous avons ainsi testé plusieurs configurations avec différentes épaisseurs d'une résine époxyde (SU-8), en considérant les deux cas : 1) la couche de Love est déposée sur l'ensemble de la structure et 2) elle est restreinte à la seule zone sensible (entre les peignes interdigités). Les simulations ont montré qu'il était ainsi possible d'augmenter la sensibilité des dispositifs SAW de façon importante en mode de Love. En revanche, les épaisseurs optimales étaient différentes selon le cas considéré : de l'ordre de 1,5 μm quand la couche de SU-8 recouvrait toute la surface du capteur (cas 1), et de 3,5 μm pour un guide d'onde limité à la zone centrale (cas 2).

Forts des résultats trouvés par simulation, nous avons envisagé la réalisation effective de ces différentes structures optimisées, en salle blanche du LAUM. Mais avant cela, nous avons tout d'abord optimisé toutes les phases de fabrication en utilisant un substrat en Kapton (un polymère flexible et à faible coût), pour pouvoir cerner les difficultés inhérentes aux process de *lift-off* et de sputtering : nettoyage du substrat, temps de recuits, d'insolation et de développement de la résine photosensible, énergies d'insolation UV...

Par la suite, nous sommes passés à la réalisation effective des dispositifs SAW sur un substrat piézoélectrique en tantalate de lithium. Bien évidemment une adaptation et une nouvelle optimisation ont été nécessaires pour atteindre un taux de réussite qui avoisine les 100%, sur un wafer de tantalate de lithium, malgré son caractère translucide.

Par la suite, nous avons réalisé une structure à onde de Love, avec une couche de SU-8 déposée sur la surface entière du capteur. Les tests effectués n'ont cependant pas permis de

confronter calcul et expérience, du fait d'une chute importante de la perte d'insertion après ajout de la couche de SU-8. Contrairement à la montée en fréquence où le paramètre clé à maîtriser est la périodicité des peignes (facile à contrôler après réalisation), dans le cas de la couche de Love plusieurs paramètres non considérés en simulation (rugosité, densité...) sont difficilement maîtrisables expérimentalement. En dépit de ce résultat non conforme à nos attentes, le mode de Love reste très prometteur, une fois maîtrisés les paramètres expérimentaux tels que les rugosités de surface et interfaciale et l'homogénéité des couches en termes de densité notamment.

C'est donc tout naturellement que nous avons focalisé nos objectifs sur la structure SAW-208 MHz afin de montrer que la montée en fréquence s'accompagnait effectivement d'une amélioration de la sensibilité par rapport au SAW-104 MHz.

Nous avons donc fonctionnalisé ces deux SAW avec une molécule à base d'anthracène (TDP-AN), pour détecter des ions zinc en milieu liquide. Les résultats gravimétriques ont montré une similitude entre les deux capteurs pour ce qui est des valeurs des limites de détection (LOD), de l'ordre de 0,1 nM, et en termes d'affinité vis-à-vis des ions Zn^{2+} , avec une constante de dissociation apparente de l'ordre de 3×10^{-7} M. Quant à la sensibilité, nous avons trouvé expérimentalement une augmentation d'un facteur 2,3, soit un peu moins que ce qui était attendu. Ce résultat reste tout de même encourageant dans la mesure où il permet déjà d'envisager plusieurs applications chimiques et/ou biologiques.

Ces travaux ouvrent plusieurs voies de poursuite possibles. Tout d'abord une application directe avec l'utilisation de ces capteurs en réseau pour la détection des ions lourds métalliques dans des milieux complexes, comme les rivières et les eaux usées, et plus particulièrement le zinc dans la rivière Sarthe. L'intégration de l'interrogation à distance, avec la transformation de ces capteurs SAW en dispositifs sans fils, permettrait en plus un contrôle in situ en continu, avec une possibilité d'agir très rapidement en cas de pics de pollution.

Enfin, une étude plus poussée sur la couche de Love, qui intègre des paramètres de rugosité et de variation locale de densité dans les modèles de simulations tout en les contrôlant davantage expérimentalement, permettrait d'asseoir les conditions optimales d'un accord calcul/expérience et par conséquent celles de la réalisation de capteurs à onde de Love très sensibles.

Annexe

Annexe 1 : État de l'art sur les dispositifs à ondes de Love

Comme précisé dans le chapitre 1, les dispositifs à ondes de Love sont apparus au début des années 90. Depuis, plusieurs capteurs ont été développés pour comprendre la sensibilité à la masse, étudier l'effet de la viscosité des liquides en contact avec le capteur et surtout la détection d'éléments chimiques et biologiques, principalement en milieu liquide. Des exemples de ces différentes applications sont présentés ci-après.

Étude de la sensibilité à l'effet de masse

G. Kovacs *et al* [1] ont développé un dispositif à ondes de Love réalisé sur un substrat ST-quartz avec une couche guidante en SiO₂ afin d'estimer la sensibilité à l'effet de masse. McMullan *et al*, [2] ont décrit un modèle théorique permettant d'évaluer la sensibilité à l'effet de masse de dispositifs à ondes de Love réalisés sur un substrat 42.5° Y-quartz et revêtus d'une couche de silice. Ils ont fait varier l'épaisseur de la couche de guidage, et calculer la sensibilité S_m^f à partir de la relation :

$$S_m^f = \frac{1}{f_0} \lim_{h \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta f}{[h\rho]} \right)$$

Δf représente le changement de fréquence par rapport à la fréquence de référence f_0 [Hz], h indique l'épaisseur de la couche de guidage et ρ sa masse volumique. Leurs résultats ont montré que la sensibilité à l'effet de masse augmentait avec l'épaisseur de la couche de SiO₂ jusqu'à une épaisseur de 6,4 μm et qu'elle dépendait de la viscosité du liquide en contact avec le capteur. C. Zimmermann *et al* [3] ont développé un modèle théorique, basé sur la résolution analytique des équations de mouvement, pour décrire la propagation des ondes de Love, concevoir des structures optimisées et étudier leurs comportements vis-à-vis à l'effet de masse. Deux dispositifs à ondes de Love, opérant à 115 et 111 MHz, ont été par la suite réalisés sur un substrat AT-quartz recouvert par une couche de SiO₂ et leurs performances métrologiques comparés à un capteur SH-SAW. Roach *et al* [4] ont étudié la sensibilité à l'effet de masse avec un capteur à couche de guidage en SU-8. Les auteurs ont fait varier aussi bien l'épaisseur de la SU-8 que l'épaisseur d'une couche d'or déposée sur cette couche guidante. La sensibilité maximale à l'effet de masse, de l'ordre de 350 Hz/ng/mm², a été obtenue avec une couche de 2 μm de SU-8.

Études en relation avec la viscosité et de la masse volumique des liquides

Kim *et al* [5] ont effectué une étude théorique portant sur les effets de la viscosité et de la densité d'un fluide visqueux sur les caractéristiques des ondes de Love qui se propagent à la surface de dispositifs multicouches. Les travaux d'Herrmann *et al* [6] ont concerné l'étude de la masse volumique et de la viscosité des liquides. Leurs dispositifs ont été revêtus d'une couche de guidage en SiO₂ d'épaisseur 2,2 µm. Des sillons ont été par la suite gravés directement dans le film en SiO₂ afin de piéger le liquide en surface. Les résultats de cette étude ont montré que la viscosité peut masquer le signal de densité et que la présence de sillon dans la couche de Love modifiait la valeur de la TCF (Temperature Coefficient of Frequency TCF).

Jakoby *et al* [7] ont étudié, théoriquement et expérimentalement, l'effet de la viscosité sur la propagation de l'onde de Love. Une couche guidante en SiO₂ d'épaisseur 3.4 µm a été ainsi déposée sur un substrat ST-quartz. Les résultats expérimentaux étaient en concordance avec les modèles théoriques, de Newton et Maxwell, pour les solutions aqueuses de glycérol dont la viscosité ne dépassait pas 0.03 Pa.s. Les écarts, théorie/expérience, pour des valeurs de viscosité supérieures à 0.03 Pa.s ont été attribués à la non connaissance des paramètres « exacts » de la couche de SiO₂ déposée par PCVD (tels que les constantes de rigidité), et à l'hypothèse selon laquelle le module de rigidité transverse était le même pour toutes les solutions aqueuses de glycérol. Les travaux de Raimbault *et al* [8] avaient pour but d'étudier les mécanismes d'interaction d'une onde de Love avec un environnement liquide très visqueux. Une puce microfluidique en polydiméthylsiloxane (PDMS) a été réalisée par lithographie souple, et ensuite collée sur la couche de guidage en SiO₂ du dispositif. Des solutions aqueuses de glycérols ont été utilisées pour tester le fonctionnement du dispositif.

Xia *et al* [9] ont réalisé un capteur à ondes de Love (36° rot LiTaO₃ – SU8) pour la « détection » de la constante diélectrique de deux liquides non visqueux (eau pure et alcool). Les résultats expérimentaux étaient conformes aux simulations numériques et ont montré que la constante diélectrique du liquide non visqueux pourrait être détectée par voie gravimétrique.

Étude de la nature de la couche guide d'onde

E. Gizeli *et al* [10] ont présenté une étude comparative entre deux guides d'onde : le SiO₂ et le PMMA. Leurs dispositifs à ondes de Love ont été fabriqués sur un substrat 42.5°Y-quartz avec des peignes interdigités en Cr/Au (10 nm/200 nm) de périodicité 45 µm. Ils ont montré que la couche de PMMA offrait une sensibilité à l'effet de masse plus élevée que celle de la

couche en SiO₂. Certains chercheurs se sont orientés vers le développement des dispositifs à deux couches pour combiner les avantages des couches élastiques et polymères. Du et al [11], ont ainsi réalisé des dispositifs basés sur une structure hybride à plusieurs couches (1,55 µm de PMMA /2,2 µm de SiO₂). Leurs résultats ont montré que cette structure permet d'obtenir une sensibilité gravimétrique (de l'ordre de 64 m²/kg) et une perte d'insertion (de 23 dB) toutes les supérieures à celles des dispositifs recouverts avec une seule couche de guidage qu' soit en SiO₂ ou en PMMA. Wessa *et al* [12] ont utilisé, quant à eux, un polyimide aromatique déposé sur un substrat piézoélectrique en tantalate de lithium (LiTaO₃). Ils ont montré que cette configuration améliorerait les caractéristiques du capteur en termes de sensibilité et de stabilité. Une autre étude expérimentale, menée par J. Zhao et al. [13], a montré que la sensibilité d'une structure [SU-8 / ST90 ° X-Quartz] est supérieure à celle de [SiO₂/ Quartz ST-90°X]. Les valeurs de sensibilités étaient de l'ordre de 800 m²/kg pour le capteur revêtu d'une couche de 2,32 µm de SU-8 contre une sensibilité maximale de 20.7 m²/kg pour une épaisseur de 5,7 µm de SiO₂. La publication de Wang *et al* [14] a concerné le développement d'un capteur à ondes de Love en PMMA/SiO₂/Quartz-ST. Une sensibilité à l'effet de masse maximale de 108 m²/kg a été observée pour une épaisseur de 2 µm pour le PMMA et de 3,2 µm pour le SiO₂. Cette valeur est meilleure que celles obtenues avec une structure en [PMMA/ Quartz-ST] et en [SiO₂/Quartz-ST] respectivement égales à 72 m²/kg et 30 m²/kg.

Capteurs à ondes de Love pour la détection d'éléments biologiques

L'équipe d'E. Gizeli [15] a réalisé un capteur à onde de Love sur du 42.5°Y-quartz avec une couche guidante en polymère « Novolac ». Le but était d'étudier l'adsorption et la désorption d'une couche lipidique sur la surface du dispositif en milieu liquide. Les résultats étaient en bon accord avec ceux obtenus à partir d'une transduction optique par SPR (Surface Plasmon Resonance).

Tamarin *et al* [16] ont développé un dispositif à ondes de Love dédié à la reconnaissance anticorps/antigène (bactériophage M13 et son anticorps AM13) en milieu liquide. Il s'agit de lignes à retard réalisées sur un substrat piézoélectrique en quartz avec des transducteurs interdigités en aluminium (50 paires de doigts, $\lambda = 52 \mu\text{m}$) et une couche guidante en SiO₂ de 6 µm d'épaisseur. Une approche théorique analytique a été tout d'abord effectuée pour estimer la vitesse de phase de l'onde de Love ainsi que la sensibilité gravimétrique du capteur. Le dispositif expérimental a été ensuite fabriqué et comparé à des travaux similaires en termes de sensibilité, sélectivité et limite de détection.

Moll et al [17], ont développé un immunocapteur à ondes de Love pour détecter les bactéries d'*Escherichia coli* (E. coli). Le dispositif développé a permis d'obtenir des variations de fréquence assez significatives et reproductibles. Lee et al [18] ont réalisé deux immunocapteurs pour suivre la reconnaissance antigène-anticorps (Ag/Ac) avec deux biocapteurs à ondes Love (quartz- SU-8) fonctionnant à 77 et 155 MHz et ont comparé leurs performances à un biocapteur à résonance des plasmons de surface (SPR). Les limites de détection de ces deux biocapteurs, de l'ordre de 2,5 et 1 $\mu\text{g} / \text{mL}$, étaient comparables à celle obtenue par SPR (1 $\mu\text{g} / \text{mL}$). La publication Lee *et al* [19] a rapporté la mise en œuvre d'un immunocapteur $36^\circ\text{YX-LiTaO}_3 - 5 \mu\text{m}$ de SiO_2 pour suivre la reconnaissance spécifique entre l'anticorps et l'antigène de l'hépatite B (HBs). Ce capteur à onde de Love avait une sensibilité de l'ordre de 0,74 Hz / ($\text{pg}/\mu\text{l}$) et une LOD de 10 $\text{pg}/\mu\text{l}$. L'étude de Tang *et al* [20] a été dédiée, quant à elle, à la réalisation d'un dispositif ST Quartz- SiO_2 fonctionnant à 160 MHz et fonctionnalisé avec des polymères à empreinte moléculaire (MIP) pour la détection de l'antigène membranaire spécifique de la prostate dans une plage de concentration allant de 0,01 à 100 ng mL^{-1} . La limite de détection du capteur développé était de l'ordre de 0,013 ng mL^{-1} . Un autre exemple concerne le développement d'un capteur $\text{LiTaO}_3 - \text{ZnO}$ fonctionnant à 52,5 MHz pour la détection de l'acide urique [21]. La plage de linéarité du capteur s'étendait de 0,02 jusqu'à 1 mM. La sensibilité était de l'ordre de 766 Hz/mM et une LOD de 5 μM . Le dernier exemple concerne des dispositifs à onde de Love réalisés un substrat piézoélectrique en tantalate de lithium avec une couche de guidage en parylène C [22]. Ce biocapteur a permis de surveiller le processus d'adhésion des cellules progénitrices dans les tendons. Ce travail a permis de montrer que le biocapteur à ondes de Love constitue une plateforme de détection très prometteuse pour l'étude des activités cellulaires dans de multiples conditions physiologiques.

Capteurs à ondes de Love pour la détection d'éléments chimiques

Les travaux de I. Gammoudi [23] ont porté sur le développement d'un capteur à ondes de Love, fonctionnalisé des *Escherichia coli*. Les effets des ions de métaux lourds sur le fonctionnement des cellules bactériennes ont été évalués, en comparant les réponses en temps réel du capteur lors de l'exposition à des concentrations croissantes de cadmium (Cd^{2+}) et de mercure (Hg^{2+}), dans la plage de 10^{-12} M à 10^{-3} M. La limite de détection était de l'ordre de 10^{-12} mol/l. La publication de Wang *et al* [24] a concerné le développement d'un capteur en tantalate de lithium ($36^\circ\text{YX-LiTaO}_3$) avec une couche de guidage en ZnO et une couche de détection en nanotiges de ZnO pour la détection de l'hydrogène. Un décalage en fréquence de

8 kHz a été obtenu avec 0.04% de H₂ dans l'air synthétique. Le travail de Halil *et al* [25] était dédié au développement d'un dispositif AT quartz – SiO₂, fonctionnalisé avec un polymère à empreinte moléculaire, pour la détection du toluène et de l'éthanol.

Matataguia *et al* [26] ont développé un réseau de dispositifs à ondes de Love à base de Quartz/SiO₂ pour la détection d'agents de guerre chimique. Ils ont pu détecter 0,04 ppm de méthylphosphonate de diméthyle (DMMP), 0,25 ppm de dipropylène glycolméthyl éther (DPGME), 15 ppm de diméthyle acétamide (DMA), 75 ppm de dichloroéthane (DCE), 125 ppm de dichlorométhane (DCM) et 5 ppm de dichloropentane (DCP). Une autre étude a été menée par Sayago *et al* [27] pour la détection de très faibles concentrations d'agents de guerre chimique avec un capteur fonctionnant à 164 MHz réalisé en ST-Quartz avec une couche de guidage en SiO₂ et une couche de reconnaissance en oxyde de graphène. Les LODs étaient de l'ordre de 9 ppb pour le diméthylméthylphosphonate (DMMP) et 40 ppb pour le dipropylène glycol monométhyl éther (DPGME). Les sensibilités des deux capteurs étaient de l'ordre de 3087 et 760 Hz/ppm.

Références bibliographiques :

- [1] G. Kovacs, G. W. Lubking, M. J. Vellekoop, et A. Venema, "Love waves for (bio)-chemical sensing in liquids", IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings, p. 281–285, Tucson, AZ, USA, 1992.
- [2] C. McMullan, H. Mehta, E. Gizeli, et C. R. Lowe, "Modelling of the mass sensitivity of the Love wave device in the presence of a viscous liquid", Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 33, n° 23, p. 3053-3059, 2000.
- [3] C. Zimmermann, D. Rebiere, C. Dejous, J. Pistre, E. Chastaing, et R. Planade, "A Love wave gas sensor coated with functionalized polysiloxane for sensing organophosphorus compounds", Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 76, n° 1–3, p.86-94, 2001.
- [4] P. Roach, S. Atherton, N. Doy, G. McHale, et M. I. Newton, "SU-8 Guiding Layer for Love Wave Devices", Sensors, vol. 7, n° 11, p.2539-2547, 2007.
- [5] J. O. Kim, "The effect of a viscous fluid on Love waves in a layered medium", The Journal of the Acoustical Society of America, vol. 91, n° 6, p. 3099–3103, 1992.
- [6] F. Herrmann, D. Hahn, et S. Büttgenbach, "Separate determination of liquid density and viscosity with sagittally corrugated Love-mode sensors", Sensors and Actuators A: Physical, vol. 78, n° 2-3, p. 99–107, 1999.

- [7] B. Jakoby et M. J. Vellekoop, "Viscosity sensing using a Love-wave device", *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 68, n° 1–3, p. 275–281, 1998.
- [8] V. Raimbault, D. Rebière, C. Déjous, M. Guirardel, et V. Conedera, "Acoustic Love wave platform with PDMS microfluidic chip", *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 142, n° 1, p. 160–165, 2008.
- [9] Q. Xia, Z. Chen, et M. Wang, "The system design of a Love wave sensor for measuring liquid dielectric constant", *IEEE International Ultrasonics Symposium*, Orlando, FL, USA, p. 2301–2304, 2011.
- [10] E. Gizeli, "Design considerations for the acoustic waveguide biosensor", *Smart Materials and Structures*, vol. 6, n° 6, p.700–706, 1997.
- [11] J. Du et G.L. Harding, "A multilayer structure for Love-mode acoustic sensors", *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 65, n° 2, p. 152–159, 1998.
- [12] T. Wessa, N. Barié, M. Rapp, et H. J. Ache, "Polyimide, a new shielding layer for sensor applications", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 53, n° 1–2, p. 63–68, 1998.
- [13] J. Zhao, C. Jiang, Y. Chen, H. Li, et S. He, "A study of Love wave sensors with SU-8 guiding layers", *IEEE Ultrasonics Symposium*, p. 1120–1123, Beijing, China, 2008.
- [14] W. Wang et S. He, "Sensitivity Evaluation of a Love Wave Sensor with Multi-guiding-layer Structure for Biochemical Application", *Sensors & Transducers Journal*, vol. 96, n° 9, p. 32-41, 2008.
- [15] E. Gizeli, C. R. Lowe, M. Liley, et H. Vogel, "Detection of supported lipid layers with the acoustic Love waveguide device: application to biosensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 34, n° 1–3, p. 295–300, 1996.
- [16] O. Tamarin, S. Comeau, C. Déjous, D. Moynet, D. Rebière, J. Bezian, J. Pistré, "Real time device for biosensing: design of a bacteriophage model using love acoustic waves", *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 18, n° 5-6, p. 755-763, 2003.
- [17] N. Moll, E. Pascal, D.H. Dinh, J-P. Pillot, B. Bennetau, D. Rebière, D. Moynet, Y. Mas, D. Mossalayi, J. Pistré, et C. Déjous, "A Love wave immunosensor for whole E. coli bacteria detection using an innovative two-step immobilisation approach", *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 22, n° 9-10, p. 2145-2150, 2007.
- [18] S. Lee, K.-B. Kim, et Y.-I. Kim, "Love wave SAW biosensors for detection of antigen-antibody binding and comparison with SPR biosensor", *Food Science and Biotechnology*, vol. 20, n° 5, p. 1413–1418, 2011.

- [19] H. J. Lee, K. Namkoong, E. C. Cho, C. Ko, J. C. Park, et S. S. Lee, "Surface acoustic wave immunosensor for real-time detection of hepatitis B surface antibodies in whole blood samples", *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 24, n° 10, p. 3120–3125, 2009.
- [20] P. Tang, Y. Wang, J. Huo, et X. Lin, "Love Wave Sensor for Prostate-Specific Membrane Antigen Detection Based on Hydrophilic Molecularly-Imprinted Polymer", *Polymers*, vol. 10, n° 5, p. 563, 2018.
- [21] L. Rana, R. Gupta, M. Tomar, et V. Gupta, "Highly sensitive Love wave acoustic biosensor for uric acid", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 261, p. 169-177, 2018.
- [22] H. Wu, H. Zu, J. H.-C. Wang, et Q.-M. Wang, "A study of Love wave acoustic biosensors monitoring the adhesion process of tendon stem cells (TSCs)", *European Biophysics Journal*, vol. 48, n° 3, p. 249–260, 2019.
- [23] I. Gammoudi, H. Tarbague, A. Othmane, D. Moynet, D. Rebière, R. Kalfat, et C. Dejous, "Love-wave bacteria-based sensor for the detection of heavy metal toxicity in liquid medium", *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 26, n° 4, p. 1723–1726, 2010.
- [24] Y. Wang, S. Zhang, F. Zhou, L. Fan, Y. Yang, et C. Wang, "Love wave hydrogen sensors based on ZnO nanorod film/36°YX-LiTaO₃ substrate structures operated at room temperature", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 158, n° 1, p. 97–103, 2011.
- [25] H. Hallil, N. Omar-Aouled, B. Plano, R. Delépée, L. A. Agrofoglio, C. Dejous, et D. Rebiere, "Love wave sensor based on thin film molecularly imprinted polymer: Study of VOCs adsorption", *Journal of Integrated Circuits and Systems*, Brazilian Microelectronics Society, vol. 9, n° 2, p. 118–122, 2014.
- [26] D. Matatagui, M.J. Fernández, J. Fontecha, J.P. Santos, I. Gràcia, C. Cané, et M.C. Horrillo, "Love-wave sensor array to detect, discriminate and classify chemical warfare agent simulants", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 175, p. 173–178, 2012.
- [27] I. Sayago, D. Matatagui, M.J. Fernández, J. L. Fontecha, I. Jurewicz, R. Garriga, et E. Muñoz, "Graphene oxide as sensitive layer in Love-wave surface acoustic wave sensors for the detection of chemical warfare agent simulants", *Talanta*, vol. 148, p. 393–400, 2016.

Annexe 2 : Généralités sur les métaux lourds

1. Les métaux lourds : définition et effet sur la santé et l'environnement

Les métaux lourds, présentés dans le tableau.1, sont des éléments naturels dont la densité est supérieure à 5 g/cm³. Ils sont généralement présents à l'état de traces dans les eaux naturelles, mais un grand nombre d'entre eux sont toxiques même à très faibles concentrations [1]. Certains parmi eux, tels que le plomb (Pb), le mercure (Hg), l'arsenic (As), et le cadmium (Cd), sont hautement toxiques, même à très faibles concentrations. D'autres comme le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le chrome (Cr) et le manganèse (Mn) sont nécessaires à l'organisme à faibles doses, mais deviennent toxiques à des doses plus importantes.

Tableau. 1 : Emplacement des métaux lourds dans le tableau périodique [2]

Bloc S												Bloc p					
H		<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> Métaux lourds de densité > 5 </div>															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

Les métaux lourds peuvent se retrouver dans différents milieux environnementaux (sol, eau, air). Ils peuvent avoir des origines naturelles (volcans, sources thermales, à cause de l'érosion, ...) ou provenir d'activités humaines, telles que la combustion de fossiles, les gaz d'échappement des véhicules, l'incinération, l'industrie minière et métallurgique, etc... Une illustration des sources de contamination par les métaux lourds, extraite de la référence [3] est représentée dans la Figure. 1.

La toxicité de ces éléments est principalement liée au fait qu'ils ne sont pas métabolisés par l'organisme et peuvent donc s'accumuler dans les tissus. Ils peuvent pénétrer dans le corps humain par l'intermédiaire de la nourriture, de l'eau, de l'air ou par absorption par la peau, dans des contextes agricoles, manufacturiers, pharmaceutiques, industriels ou résidentiels.

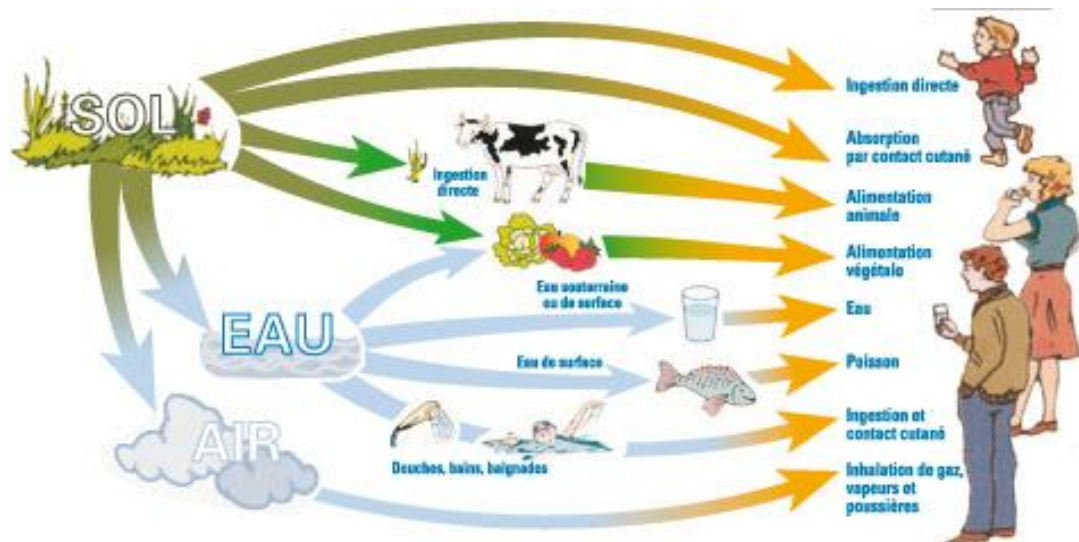


Figure. 1 : Illustration des sources de contamination par les métaux lourds [3]

L'accumulation des métaux lourds dans les organismes vivants est à l'origine de diverses maladies, comme la nécrose rénale pour le cadmium ; le saturnisme et les retards mentaux pour le plomb ; la gingivite et la cécité pour le mercure, et le tractus gastro-intestinal pour le cuivre. Les métaux lourds sont aussi soupçonnés d'être à l'origine d'un certain nombre de cancers dont celui du poumon. Des réglementations nationales et internationales ont été donc mise en place pour définir des doses permises dans l'eau potable et dans les aliments.

2. Règlementation sur les métaux lourds

L'Organisation Mondiale pour la Santé (OMS) et l'Union Européennes (UE) ont mis en place plusieurs réglementations qui permettent de garantir une eau saine et donc potable. Les teneurs maximales d'ions lourds dans l'eau potable sont résumées dans le tableau.2.

Tableau. 2 : Comparaison des teneurs maximales en métaux dans l'eau potable UE/OMS [4,5]

Élément	Symbole	Recommandation OMS	Recommandation UE
Arsenic	As	10 µg/l	10 µg/l
Cadmium	Cd	3 µg/l	5 µg/l
Chrome	Cr	50 µg/l	50 µg/l
Cuivre	Cu	2 mg/l	2 mg/l
Mercure	Hg	6 µg/l	1 µg/l

Nickel	Ni	70 µg/l	20 µg/l
Plomb	Pb	10 µg/l	10 µg/l
Zinc	Zn	3 mg/l	Non mentionnée

En Europe, les directives européennes du 13 Août, 2013 (2013/39/UE) et celle de 2015 (2015/1787/UE), ont identifié un certain nombre de polluants de l'eau qui doivent être surveillés car ils présentent un risque significatif pour, ou via, l'environnement aquatique dans les territoires de l'UE et, en conséquence, une menace grave pour la santé humaine. Cette liste comprend 45 polluants regroupés en cinq grandes catégories : les métaux lourds, les pesticides, les hydrocarbures, les halogènes et les alkylphénols. De plus, l'UE dans sa directive (2013/39/UE) exige des États membres de choisir des outils d'analyse sensibles et performants, capables de déterminer les concentrations de polluants inférieures aux limites requises dans les normes, et à veiller à ce que les processus développés n'entraînent pas de coûts excessifs.

3. Techniques de détection des métaux lourds

Il existe plusieurs méthodes pour détecter des éléments-traces métalliques (ETM), que ce soit dans l'air, dans l'eau ou dans les produits alimentaires. Les plus souvent utilisés sont : la spectroscopie d'absorbance atomique, la spectrométrie de fluorescence atomique et la spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction [6-12].

Bien que ces techniques soient performantes en termes de sensibilités et limites de détection, elles présentent néanmoins quelques limitations liées essentiellement à leurs coûts, à leurs mises en œuvre, et à la nécessité d'utiliser une instrumentation sophistiquée et des volumes importants d'échantillons. La recherche scientifique s'est donc orientée vers le développement de dispositifs miniaturisés qui permettront de quantifier ces métaux lourds et qui seront capables d'avoir une réponse rapide, une sensibilité élevée, un faible coût et utilisant des volumes réduits d'échantillons. Les capteurs à ondes acoustiques de surface ou à ondes de Love peuvent répondre à ces différentes exigences.

Le paragraphe suivant concerne la présentation de travaux dédiés à la détection des métaux lourds avec des capteurs à ondes acoustique de surface et à ondes de Love pour. L'accent sera principalement mis sur la nature de la couche de reconnaissance utilisée pour détecter ces ions.

3.1. Capteur à ondes acoustique de surface à cisaillement horizontal pour la détection des ions lourds

L. Fertier *et al* [13] ont fonctionnalisé leur capteur avec une molécule de thiourée pour la détection des ions cadmium et plomb. Les travaux de Z. Ramshani *et al* [14-15] ont concerné la détection des ions mercure (Hg^{2+}), nickel (Ni^{2+}), mercure et cadmium avec un SH-SAW fonctionnalisé avec des couches phénol et naphtho [2,3-a] dipyrido [3,2-h: 2'3'-f] phénazine-5,18-dione (QDPPZ). Notre équipe a travaillé sur la détection d'ions lourds métalliques avec les dispositifs SH-SAW. Les travaux de Attia *et al* [16] étaient dédiés à la détection des ions plomb (Pb^{2+}), mercure (Hg^{2+}) et cuivre (Cu^{2+}) avec un capteur SH-SAW fonctionnalisé avec des nouveaux dérivés d'anthracène. Dans une autre étude menée par Attia *et al* [17], trois nouvelles molécules à base de bisphénol S ont été synthétisées pour la détection des ions de plomb. Une troisième étude a concerné le développement d'un capteur à ondes acoustiques de surface fonctionnalisé avec un polymère à empreintes ioniques, avec le pyrrole comme monomère fonctionnel et l'acide acrylique comme agent chélatant, pour la détection sélective des ions de plomb (Pb^{2+}) dans un milieu aqueux [18].

3.2. Capteur à ondes de Love pour la détection des ions lourds

Les travaux de I. Gammoudi *et al* [19-21] ont porté sur le développement d'un capteur à ondes de Love à base des bactéries E. coli pour la détection des ions cadmium et mercure dans un milieu liquide. N. Tekaya *et al* [22] ont fonctionnalisé leur capteur à ondes de Love avec une couche d'Arthrospira platensis, une microalgue appelée Spiruline, pour la détection de faibles concentrations de cadmium (Cd^{2+}) et de mercure (Hg^{2+}). Les travaux de L. Blanc *et al* [23] ont porté sur le développement d'un biocapteur à ondes de Love à base des multicouches de polyélectrolytes et des bactéries E. coli pour la détection des ions cadmium (Cd^{2+}) dans un milieu liquide.

Un récapitulatif de ces travaux est présenté dans le Tableau. 3.

Tableau. 3 : Exemples de capteurs SH-SAW et à ondes de Love pour la détection d'ions de métaux lourds

Ions détectés	Couche de reconnaissance	Type de transducteurs	Limite de détection (LOD)	Références
Hg^{2+} et Ni^{2+}	Phénol et la naphtho [2,3-a]dipyrido[3,2- h:2'3'-f] phénazine-5,18-dione (QDPPZ)	Capteur SH-SAW	1 pM	[14]

Cd ²⁺ et Pb ²⁺	Ligand organique en QDPPZ	Capteur SH-SAW	1 pM	[15]
Pb ²⁺	3 dérivés d'anthracène: BPS-AN TDP-AN BP-AN	Capteur SH-SAW	22 pM	[16]
Pb ²⁺	Polymère à empreinte ionique	Capteur SH-SAW	0.1 pM	[18]
Cd ²⁺ et Hg ²⁺	Multicouches de polyélectrolytes /Bactérie Escherichia coli	Capteur à ondes de Love	1 pM	[19]
Cd ²⁺	Multicouches de polyélectrolytes /Bactéries E. coli	Capteur à ondes de Love	1 pM	[20]
Cd ²⁺ ,Hg ²⁺	Multicouches de polyélectrolytes /Bactéries E. coli	Capteur à ondes de Love	1 pM	[21]
Cd ²⁺ ,Hg ²⁺	Multicouches de polyélectrolytes /Arthrospira platensis (spirulina platensis)	Capteur à ondes de Love	1 pM	[22]
Cd ²⁺	Multicouches de polyélectrolytes /Bactéries E. coli	Capteur à ondes de Love	1 pM	[23]

Références bibliographiques :

- [1] N. Herawati, S. Suzuki, K. Hayashi, I. F. Rivai, et H. Koyama, "Cadmium, Copper, and Zinc Levels in Rice and Soil of Japan, Indonesia, and China by Soil Type", Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, vol. 64, n° 1, p. 33–39, 2000.
- [2] <https://www.institut-numerique.org/i2-definITIONS-et-caracteristiques-des-metaux-lourds-5306014f2e326>
- [3] <http://risquesenvironnementaux-collectivites.oree.org/le-guide/risques-mon-territoire/sante-environnement/pollution-du-sol.html>
- [4] <https://www.lenntech.fr/applications/potable/normes/normes-oms-eau-potable.htm>
- [5] <https://www.lenntech.fr/francais/norme-eau-potable-oms-ue.htm>
- [6] V. M. Shkinev, V. N. Gomolitskii, B. Y. Spivakov, K. E. Geckeler, et E. Bayer, "Determination of trace heavy metals in waters by atomic-absorption spectrometry after

preconcentration by liquid-phase polymer-based retention", *Talanta*, vol. 36, n° 8, p. 861–863, 1989.

[7] L. Jorhem, "Determination of metals in foods by atomic absorption spectrometry after dry ashing: NMKL1 collaborative study", *Journal of AOAC International*, vol. 83, n° 5, p. 1204–1211, 2000.

[8] A. A. Gharaibeh, A.-W. O. El-Rjoob, et M. K. Harb, "Determination of selected heavy metals in air samples from the northern part of Jordan", *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 160, n° 1, p. 425, 2008.

[9] H. Prestel, A. Gahr, et R. Niessner, "Detection of heavy metals in water by fluorescence spectroscopy: On the way to a suitable sensor system", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol. 368, n° 2, p. 182–191, 2000.

[10] K. Krishna, R.M. Kurakalva, et N. Murthy, "Determination of Heavy Metals in Soil, Sediment, and Rock by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry: Microwave-Assisted Acid Digestion Versus Open Acid Digestion Technique", *Atomic Spectroscopy*, vol. 30, n° 3, p.75-81, 2009.

[11] L.-H. Jia, Y. Li, et Y.-Z. Li, "Determination of wholesome elements and heavy metals in safflower (*Carthamus tinctorius* L.) from Xinjiang and Henan by ICP-MS/ICP-AES", *Journal of Pharmaceutical Analysis*, vol. 1, n° 2, p. 100–103, 2011.

[12] F. Arduini et G. Palleschi, "Screening and confirmatory methods for the detection of heavy metals in foods", in *Persistent Organic Pollutants and Toxic Metals in Foods*, Elsevier, p. 81–109, 2013.

[13] L. Fertier, M. Rolland, T. Thami, M. Persin, C. Zimmermann, J.-L. Lachaud, D. Rebière, C. Déjous, E. Bêche, et M. Cretin, "Synthesis and grafting of a thiourea-based chelating agent on SH-SAW transducers for the preparation of thin films sensitive to heavy metals", *Materials Science and Engineering C*, vol. 29, n° 3, p. 823–830, 2009.

[14] Z. Ramshani, B. B. Narakathu, A. S. Reddy, M. Z. Atashbar, J. T. Wabeke, et S. O. Obare, "SH-SAW-based sensor for heavy metal ion detection", in *2015 Joint Conference of the IEEE International Frequency Control Symposium & the European Frequency and Time Forum*, p. 536–540, Denver, CO, USA, 2015.

[15] Z. Ramshani, A. S. G. Reddy, B. B. Narakathu, J. T. Wabeke, S. O. Obare, et M. Z. Atashbar, "SH-SAW sensor based microfluidic system for the detection of heavy metal compounds in liquid environments", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 217, p. 72–77, 2015.

- [16] G. Attia, S. Rahali, S. Teka, N. Fourati, C. Zerrouki, M. Seydou, S. Chehimi, S. Hayouni, J.-P. Mbakidi, S. Bouquillon, M. Majdoub, et R. Ben Chaabane, "Anthracene based surface acoustic wave sensors for picomolar detection of lead ions. Correlation between experimental results and DFT calculations", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 276, p. 349–355, 2018.
- [17] G. Attia, Z. Khaldi, S. Rahali, N. Fourati, C. Zerrouki, R. Zerrouki, M. Seydou, N. Yaakoubi, et R. Ben Chaabane, "Design of Surface Acoustic Wave Sensors Functionalized with Bisphenol S Based Molecules for Lead Ions Detection", *Proceedings of the Eurosensors 2018 Conference*, vol. 2, n° 13, p. 872, Graz, Austria, 2018.
- [18] B. Achour, Z. Mazouz, N. Fourati, C. Zerrouki, N. Aloui, N. Yaakoubi, A. Othmane, et R. Kalfat, "Ultrasensitive Ion Imprinted Polypyrrole Polymer Based Piezoelectric Sensors for Selective Detection of Lead Ions", p. 1-4, *IEEE SENSORS Conference*, New Delhi, India, 2018.
- [19] I. Gammoudi, H. Tarbague, A. Othmane, D. Moynet, D. Rebière, R. Kalfat, et C. Dejous, "Love-wave bacteria-based sensor for the detection of heavy metal toxicity in liquid medium", *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 26, n° 4, p. 1723–1726, 2010.
- [20] I. Gammoudi, L. Blanc, F. Moroté, Christine Grauby-Heywang, C. Boissière, R. Kalfat, D. Rebière, T. Cohen-Bouhacina, et C. Dejous, "High sensitive mesoporous TiO₂-coated love wave device for heavy metal detection", *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 57, p. 162–170, 2014.
- [21] I. Gammoudi, V. Raimbault, H. Tarbague, F. Moroté, C. Grauby-Heywang, A. Othmane, R. Kalfat, D. Moynet, D. Rebière, C. Dejous, et T. Cohen-Bouhacina, "Enhanced bio-inspired microsensor based on microfluidic/bacteria/love wave hybrid structure for continuous control of heavy metals toxicity in liquid medium", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 198, p. 278–284, 2014.
- [22] N. Tekaya, I. Gammoudi, F. Moroté, V. Raimbault, N. Sakly, Hat. Ben Ouada, Haf. Ben Ouada, F. Lagarde, N. Jaffrezic-Renault, T. Cohen-Bouhacina, C. Dejous, et D. Rebière, "Innovative *Spirulina Platensis*-Based Love Wave Microsensor for the Detection of Heavy Metal in Liquid Medium", *ECS Transactions*, vol. 49, n° 1, p. 439–443, 2012.
- [23] L. Blanc, I. Gammoudi, H. Tarbague, C. Boissière, R. Kalfat, C. Dejous, A. Tetelin, et D. Rebière, "Increased Sensitivity of Love Wave Delay-Lines for Heavy Metal Detection through the Deposition of a Mesoporous TiO₂", *the 26th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro 2011)*, p. 337–343, Joao Pessoa, Brazil, 2011.

Annexe 3 : Synthèse de la molécule d'anthracène (TDP-AN)

La molécule de dérivé d'anthracène : 9-[[4-([4-(9-anthrylmethoxy)phenyl]sulfanyl)methyl]methyl] (TDP-AN), a été synthétisée à travers d'une réaction de type Williamson, c'est à dire une condensation de 9-chlorométhyl anthracène (AnCl) avec 4,4'-thiodiphénol. La structure chimique de cette molécule est présentée dans la Figure.1.

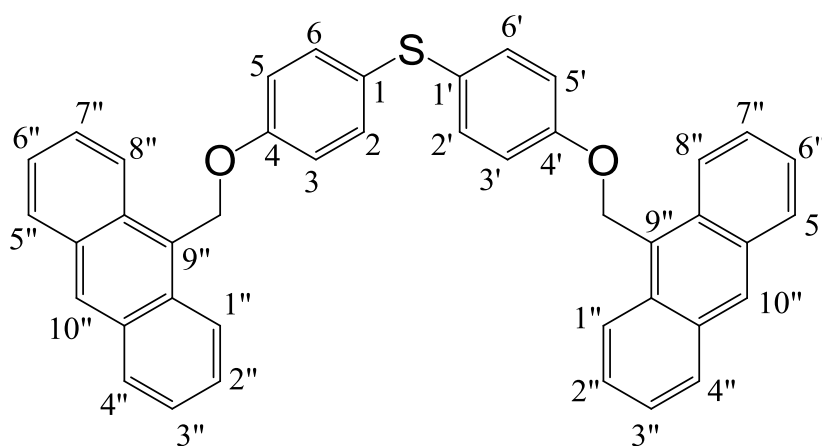


Figure. 1 : Structure chimique de la molécule de TDP-AN

Titre : Capteurs à ondes acoustiques de surface fonctionnant à 104 et 208 MHz. Modélisation, développement et application à la détection d'ions lourds métalliques.

Mots clés : Capteurs à ondes acoustiques de surface (SAW), Sensibilité, SU-8, Simulation par éléments finis, COMSOL Multiphysics, Microtechnologie, Dérivé d'anthracène, Ions zinc.

Résumé : Les capteurs à ondes acoustiques de surfaces (SAW : Surface Acoustic Waves) présentent de nombreux avantages, dont une grande sensibilité, un paramètre clé dans diverses applications. Dans cette thèse, deux voies sont explorées pour améliorer la sensibilité des dispositifs SAWs : le passage en mode de Love, avec une couche guide d'onde en résine époxyde SU-8, et la montée en fréquence de 104 à 208 MHz. Avant de réaliser de tels dispositifs en salle blanche puis de les utiliser en tant que capteurs chimiques, des simulations numériques ont été entreprises, en utilisant tout d'abord le logiciel MATLAB, puis par la méthode des éléments finis, via le logiciel COMSOL Multiphysics.

L'épaisseur optimale de la couche guide d'onde, permettant un gain important en sensibilité, a été estimée. Un écart entre l'expérience et la simulation a été trouvé soulignant la nécessité de poursuivre les phases d'optimisation dans cette voie.

Une confrontation calculs/expériences a été menée avec succès pour les structures SH-SAW. Ces dispositifs ont été fonctionnalisés avec un dérivé d'anthracène pour détecter les ions zinc en milieu aqueux.

Les résultats gravimétriques ont montré un gain en sensibilité d'un facteur 2.3, en augmentant la fréquence de travail de 104 MHz à 208 MHz.

Title : Surface acoustic wave sensors operating at 104 and 208 MHz. Modeling, design and application to the detection of heavy metal ions.

Keywords : Surface Acoustic Wave sensors (SAW), Sensitivity, SU-8, Finite Element method simulation (FEM), COMSOL Multiphysics, Microtechnology, Anthracene derivate, Zinc ions.

Abstract : Surface Acoustic Wave (SAW) sensors have many advantages mainly a high sensitivity, which is a key parameter in various applications. Two strategies were explored, in this thesis, to enhance the sensitivity of SAW devices: switching to Love mode, with a waveguide layer in SU-8 epoxy resin, and frequency increase from 104 to 208 MHz. Prior to the realization of such devices in a clean room and their further use as chemical sensors, numerical simulations were done, first with MATLAB software, and then with the finite element method, via COMSOL Multiphysics software.

The optimum thickness of the waveguide layer, allowing a significant gain in sensitivity, was estimated. A disagreement between experience and simulation was found highlighting the need to continue optimization steps. A confrontation between calculations / experiments was carried out for the SH-SAW structures. These devices were functionalized with an anthracene derivate for zinc ions detection in aqueous media.

Gravimetric results indicate that increasing the operating frequency from 104 MHz to 208 MHz permits a gain in sensitivity by a factor of 2.3.