



**HAL**  
open science

# Développement de capteurs interdigités à ondes acoustiques de surface pour l'estimation de l'humidité dans des structures en béton

Saliou Ndao

► **To cite this version:**

Saliou Ndao. Développement de capteurs interdigités à ondes acoustiques de surface pour l'estimation de l'humidité dans des structures en béton. Acoustique [physics.class-ph]. Université Polytechnique Hauts-de-France, 2020. Français. NNT : 2020UPHF0005 . tel-03156339

**HAL Id: tel-03156339**

**<https://theses.hal.science/tel-03156339>**

Submitted on 2 Mar 2021

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

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

**Thèse de doctorat**

**Pour obtenir le grade de Docteur de**

**l'UNIVERSITÉ POLYTECHNIQUE HAUTS-DE-FRANCE**

Discipline, spécialité selon la liste des spécialités pour lesquelles l'Ecole Doctorale est accréditée :  
**Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère**

**Présentée et soutenue par Saliou, NDAO.**

**Le 13/02/2020, à Valenciennes**

**Ecole doctorale :**

Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (ED SMRE 104)

**Equipe de recherche, Laboratoire :**

- Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie - Département Opto-Acousto-Electronique (IEMN/DOAE – UMR CNRS 8520)
- Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA – EA 2443)

**Développement de capteurs interdigités à ondes acoustiques de surface pour  
l'estimation de l'humidité dans des structures en béton**

**JURY**

**Président du jury**

- Vertruyen, Bénédicte. Professeur, Chercheur à l'université de Liège. Belgique.

**Rapporteurs**

- Sarry, Frédéric. Professeur aux universités de Lorraine (France) et Sherbrooke (Canada).
- Bernard, Samuel. Dr, Directeur de Recherche. UMR 7315 CNRS-Centre Européen de la Céramique.

**Examineurs**

- Vertruyen, Bénédicte. Professeur, Chercheur à l'université de Liège. Belgique.

**Co-directeur de thèse** : Courtois, Christian. Professeur à l'université polytechnique hauts de France.

**Co-directeur de thèse** : Duquennoy, Marc. Professeur à l'université polytechnique hauts de France.

**Co-encadrant** : Ouafthouh, Mohammadi. Professeur à l'université polytechnique hauts de France.

**Membres invités**

- Debliqy, Marc. Professeur, Chercheur à l'université de Mons. Belgique.







## Remerciements

Ce travail de recherche a été principalement réalisé en collaboration entre le département d'Opto-Acousto-Electronique de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN/DOAE – UMR, CNRS 8520), et le Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA – EA 2443) de l'Université Polytechnique Hauts de France (UPHF). D'autres laboratoires et universités franco-belges (CRIBC, UPJV, UMONS, SIRRIS) ont également participé à l'élaboration et la réalisation des essais.

J'adresse mes remerciements aux directeurs de cette thèse Messieurs Christian Courtois et Marc Duquennoy, Professeurs à l'UPHF, pour le temps consacré à ce travail. Je remercie également Monsieur Mohammadi Oufthouh, co-encadrant et Professeur à l'UPHF, pour sa disponibilité et son efficacité.

J'adresse aussi mes remerciements à Nicolay Smagin, ingénieur de recherche à l'IEMN/DOAE, pour sa disponibilité et son efficacité. Mes remerciements vont aussi à l'endroit de Frédéric Rivart, ingénieur de recherche à l'UPHF, pour sa participation au bon déroulement de ce travail notamment dans la réalisation des fiches SMA et des supports en époxy.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur Grégory Martic et Madame Maria Traianidis, docteurs au CRIBC, pour leur implication dans la réalisation des essais à haute température ainsi que la mise à ma disposition de leurs travaux antécédents sur la problématique du séchage des bétons réfractaires. Dans ce contexte, j'adresse mes remerciements à Messieurs Frédéric Rosquoet et Laurent Marmoret, Professeurs à l'UPJV, pour l'élaboration des échantillons et le protocole expérimental des essais réalisés dans le béton de lin.

Je remercie vivement Monsieur Frédéric Sarry, Professeur à l'université de Lorraine et Monsieur Samuel Bernard, Directeur de recherche CNRS UMR 7315 d'avoir accepté de rapporter cette thèse ainsi que l'ensemble des membres du jury.

Je témoigne ma plus grande reconnaissance à Léna, mon indéfectible soutien dans la vie de tous les jours et durant cette thèse. Ce manuscrit, je te le dois à bien des égards. Ton soutien sur tous les plans m'a permis de trouver la force nécessaire pour aller au bout de cette thèse. Je témoigne également toute ma reconnaissance et ma sympathie à Abdoulaye Thiam, un frère sur lequel on peut véritablement compter.

Enfin, j'exprime ma reconnaissance et ma sympathie à l'ensemble des doctorants de l'IEMN/DOAE.

*La rigueur vient toujours à bout de l'obstacle.*

*Léonard de Vinci*

*La **Franchise**, l'**Honnêteté**, l'**Intégrité** et l'**Humilité** fondent la beauté de la nature humaine.*

*Saliou Ndao*

*A la mémoire de ma grand-mère paternelle Mame Khady*

*A ma famille et mes amis*



# Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

## **Chapitre 1 : Synthèse bibliographique sur les différents capteurs d'humidité et les matériaux utilisés comme couche hygroscopique**

Introduction .....	6
1.1. Mesure de l'humidité.....	7
1.2. Les différents types de capteur d'humidité.....	8
1.2.1. Les psychromètres .....	8
1.2.2. Les capteurs à miroir refroidi .....	10
1.2.3. Les capteurs d'humidité capacitifs .....	11
1.2.3.1. Principe de fonctionnement .....	11
1.2.3.2. Etat de l'art .....	12
1.2.4. Les capteurs d'humidité résistifs .....	13
1.2.4.1. Principe de fonctionnement .....	13
1.2.4.2. Etat de l'art .....	14
1.2.5. Les capteurs d'humidité à base de microbalance à quartz (MBQ) .....	17
1.2.5.1. Principe de fonctionnement .....	17
1.2.5.2. Etat de l'art .....	18
1.2.6. Les capteurs d'humidité basés sur des transducteurs à onde acoustique de surface .....	19
1.2.6.1. Principe de fonctionnement .....	19
1.2.6.2. Etat de l'art .....	20
1.3. Bilan sur les différents types de capteurs d'humidité.....	21
1.4. Les matériaux sensibles à l'humidité utilisés.....	21
1.4.1. Les polymères .....	22
1.4.1.1. Sensibilité des polymères à l'humidité.....	22
1.4.1.2. Le nafion .....	22
1.4.1.3. Les polyimides.....	23
1.4.1.4. L'alcool polyvinylique (PVA).....	24
1.4.1.5. Bilan sur les polymères hygroscopiques .....	25
1.4.2. Les oxydes métalliques .....	25
1.4.2.1. Les mécanismes d'adsorption de l'humidité .....	25
1.4.2.1.1. Le mécanisme de Grotthuss .....	25
1.4.2.1.2. Le "vehicle mechanism" .....	26
1.4.2.2. Les oxydes métalliques les plus utilisés .....	27
1.4.2.2.1. L'oxyde d'aluminium.....	27
1.4.2.2.2. L'oxyde de silicium.....	28

1.4.2.2.3.	Amélioration de la sensibilité des oxydes .....	29
1.4.2.2.4.	Vieillessement des oxydes .....	30
1.4.2.2.5.	Bilan sur les oxydes d'aluminium et de silicium .....	30
Conclusion.....		31

## **Chapitre 2 : Généralités sur les capteurs de gaz SAW, modélisation et réalisation**

Introduction .....		34
2.1. Les capteurs à ondes acoustiques de surface .....		34
2.1.1. Principe de fonctionnement des capteurs SAW.....		35
2.1.2. Choix de la fréquence de 30 MHz .....		38
2.1.3. Principe des capteurs de gaz SAW basé sur des lignes à retard .....		40
2.1.4. Mécanismes de perturbation des ondes acoustiques .....		40
2.1.4.1. L'effet "mass loading" .....		41
2.1.4.2. L'effet "viscoelastic loading" .....		42
2.1.4.3. L'effet "electric loading" .....		42
2.1.5. Modification de la vitesse .....		43
2.1.6. Modélisation par éléments finis avec COMSOL de l'effet "mass loading" sur la vitesse .....		45
2.1.7. Atténuation des ondes SAW .....		48
2.2. Modélisation des caractéristiques électriques des capteurs SAW .....		50
2.2.1. Modèle électrique équivalent en parallèle des capteurs SAW .....		51
2.2.2. Modèle électrique équivalent en série des capteurs SAW .....		54
2.2.3. Calcul de l'impédance via le modèle en série et limites .....		56
2.2.4. Calcul de l'impédance via l'admittance (modèle en parallèle).....		59
2.2.5. Résistance interne des capteurs SAW .....		61
2.2.6. Les pertes d'insertion.....		61
2.3. Généralités sur les procédés de fabrication des capteurs SAW.....		64
2.3.1. L'ablation par laser .....		64
2.3.2. L'impression par jet d'encre aérosolisé .....		65
2.3.3. La lithographie optique .....		66
2.4. Caractérisation expérimentale des champs de déplacement générés par les capteurs SAW 30 MHz réalisés.....		68
2.4.1. Montage des capteurs : découpe et connectique.....		68
2.4.2. Mesure des champs de déplacement avec l'UHF 120 .....		69
2.4.3. Mesure du niveau de l'amplitude des différentes configurations.....		70
Conclusion.....		72

## **Chapitre 3 : Fonctionnalisation des capteurs basse température**

Introduction .....	75
3.1. Revêtement du substrat par dip coating .....	75
3.1.1. Principe du dip coating .....	75
3.1.2. Paramètres physique et épaisseur déposée .....	76
3.2. Couches sensible à l'humidité relative .....	77
3.2.1. Dopage du PVA par le PEDOT:PSS .....	78
3.2.2. Elaboration et dépôt des couches de PVA seules et dopée au PEDOT:PSS .....	79
3.2.3. Résultats : caractéristiques des dépôts .....	80
3.2.3.1. Microscopie confocale .....	81
3.2.3.2. Microscopie électronique à balayage haute résolution .....	82
3.3. Chaîne de mesure de l'humidité relative .....	83
3.4. Résultats de mesure de l'humidité relative à 30°C .....	84
3.4.1. Répétabilité et plage de sensibilité .....	84
3.4.2. Quantité maximale d'eau adsorbée et/ou absorbée .....	92
3.4.3. L'hystérésis des capteurs .....	93
3.4.4. Temps de réponse et de récupération des capteurs .....	96
3.4.5. Reproductibilité d'un capteur à l'autre .....	97
3.4.6. Effets du dopage du PVA par le PEDOT:PSS .....	98
3.4.7. Contribution de l'effet "electric loading" dans la réponse .....	100
3.5. Comparaison des différentes configurations de schéma d'électrodes .....	103
3.5.1. Variation du nombre de paires d'électrodes .....	103
3.5.2. Variation de la largeur de recouvrement (wa) .....	104
Conclusion .....	106

## **Chapitre 4 : Fonctionnalisation des capteurs haute température**

Introduction .....	109
4.1. L'oxyde de silicium comme capteur d'humidité .....	109
4.1.1. Procédé de synthèse Stöber de la silice .....	110
4.1.2. Préparation du gel déposé .....	113
4.1.3. Revêtement du substrat par dip coating .....	113
4.2. Caractérisation de la couche de silice déposée .....	114
4.2.1. Influence des conditions de traitement thermique sur l'état cristallin .....	115
4.2.2. Influence des conditions de traitement thermique sur la surface spécifique .....	115
4.2.3. ATD/ATG sur le gel juste séché et après un traitement thermique à 500°C/4h .....	116

4.2.4.	Influence des conditions de traitement thermique sur la composition chimique (spectroscopie infrarouge IR) .....	117
4.2.5.	Influence du nombre de traitement thermique dans les dépôts sur leur topographie .....	118
4.2.6.	Influence des traitements thermiques sur la morphologie des poudres et dépôts (observation par MEB-FEG) .....	119
4.2.6.1.	Observation des poudres obtenues .....	119
4.2.6.2.	Observation de l'état de surface des dépôts réalisés sur niobate de lithium .....	120
4.2.6.3.	Epaisseur des dépôts réalisés .....	122
4.3.	Résultats de mesure de l'humidité relative à 30°C.....	122
4.3.1.	Réponse à l'humidité des deux types de couche de silice réalisés .....	123
4.3.2.	Répétabilité du protocole de synthèse sur des capteurs SAW différents .....	124
4.3.3.	Répétabilité, plage de sensibilité et hystérésis.....	126
4.3.3.1.	Courbe d'humidification .....	126
4.3.3.2.	Coube de déshumidification.....	127
4.3.3.3.	L'hystérésis du capteur SAW d'humidité .....	129
4.3.4.	Temps de réponse et de récupération du capteur .....	130
Conclusion.....		132

## **Chapitre 5 : Etude du comportement du capteur d'humidité SAW en fonction de la température. Application dans le cadre du béton génie civil et réfractaire**

Introduction .....		134
5.1.	Estimation des effets de la température sur le décalage temporel .....	135
5.1.1.	Validation de la méthode d'estimation des effets de la température .....	137
5.1.2.	Comportement du capteur SAW fonctionnalisé avec la couche de PVA en fonction de la température (de 10°C à 40°C) .....	139
5.1.3.	Comportement du capteur SAW fonctionnalisé avec la couche de silice en fonction de la température (de 20°C à 80°C) .....	141
5.2.	Essais dans le béton génie civil.....	142
5.2.1.	Mesure en température à humidité relative constante.....	143
5.2.1.1.	Consigne de la chambre climatique .....	143
5.2.1.2.	Résultats de mesure.....	143
5.2.2.	Mesure en humidité relative à température constante.....	145
5.2.2.1.	Consigne de la chambre climatique .....	145
5.2.2.2.	Résultats de mesure.....	145
5.3.	Capteur SAW haute température (jusqu'à 450°C).....	148
5.4.	Essais dans le béton réfractaire .....	149
5.4.1.	Encapsulation du capteur SAW .....	149

5.4.2.	Coulage du béton réfractaire .....	149
5.4.3.	Séchage entre 30 et 180°C .....	150
5.4.3.1.	Consigne de l'enceinte de température .....	150
5.4.3.2.	Résultats de mesure.....	151
5.4.3.2.1.	Décalage temporel et amplitude.....	151
5.4.3.2.2.	Retranchement des effets de la température sur les mesures dans la plage de 30°C à 180°C .....	154
5.4.4.	Séchage entre 30°C et 450°C .....	155
5.4.4.1.	Comportement du substrat de $\text{LiNbO}_3$ XY+128° en fonction de la température.....	155
5.4.4.2.	Consigne de l'enceinte climatique .....	159
5.4.4.3.	Résultats de mesures .....	159
5.4.4.3.1.	Suivi de la température via les deux thermocouples et de l'humidité via le capteur résistif .....	159
5.4.4.3.2.	Suivi des paramètres du capteur SAW .....	160
5.4.4.3.2.1.	Le niveau de l'amplitude .....	160
5.4.4.3.2.2.	Suivi du décalage temporel .....	161
Conclusion.....		164
<b>Conclusion générale</b> .....		166
<b>Références bibliographiques</b> .....		170
<b>Annexe 1 : Paramètres électriques des capteurs IDT à considérer</b> .....		177
<b>Annexe 2 : Méthode de modélisation par circuit équivalent</b> .....		178



## Introduction générale

Dans le cadre d'un projet européen interrégional interreg V intitulé "CUBISM" (développement de capteurs pour le monitoring in situ des bétons), nous avons entrepris de développer des capteurs d'humidité ultrasonores. Ces derniers sont destinés, d'une part, à suivre le séchage des bétons réfractaires à haute température (jusqu'à 450°C) et d'autre part, le monitoring de l'humidité dans les structures en béton du génie civil à température ambiante. Ces deux applications imposent de développer de nouveaux capteurs d'humidité capables d'opérer à haute température, de détecter des faibles taux d'humidité relative dans le cadre des bétons réfractaires et des forts taux d'humidité relative dans le cadre des bétons du génie civil.

La plupart des capteurs d'humidité existants sont basés sur les mesures de capacité électrique (capteur d'humidité capacitif) ou de résistance électrique (capteur d'humidité résistif), mais ces deux types de capteurs sont surtout étudiés en température ambiante. D'autres part, leurs principaux inconvénients résident dans leur manque de linéarité, leur insensibilité aux faibles taux d'humidité relative, leur instabilité de mesure et leur haute sensibilité à la température. Par ailleurs, la présence d'eau liquide ne doit pas avoir des conséquences sur le fonctionnement des capteurs en développement contrairement aux capteurs capacitifs ou résistifs.

Ainsi, pour ce projet et compte tenu des contraintes propres à l'application (cout modéré car les capteurs dans les fours réfractaires resteront à demeure, mesure à haute température, détection de faibles et de forts taux d'humidité relative, stabilité de mesure...), notre choix s'est porté sur le développement de capteurs d'humidité basés sur des capteurs à ondes acoustiques de surface ou capteurs SAW (Surface Acoustic Waves). Ces derniers ont la particularité d'être très sensibles aux aspects environnementaux à cause du confinement de l'énergie des ondes de surface à l'extrême surface de la lame piézoélectrique (environ une longueur d'onde). De plus, dans la configuration de ces capteurs SAW, il nous est possible d'adapter les matériaux composants le capteur (substrat piézoélectrique, couche sensible à l'humidité et électrodes) en fonction des applications visées en particulier en basse et haute température.

Ces capteurs SAW sont basés sur la génération, la détection et l'interaction des ondes acoustiques de surface avec le milieu environnement. La génération et la détection se font grâce à deux paires d'électrodes (une paire d'électrode pour générer les SAW et une paire d'électrode pour les détecter). Une couche sensible à l'humidité est, ensuite, déposée sur le parcours des ondes de surface. Les caractéristiques des ondes qui seront plus ou moins marquées en fonction de la prise d'humidité de la couche sont le temps de vol des ondes de surface entre les électrodes émettrice et réceptrice ainsi que leur niveau d'amplitude. L'exploitation de ces deux caractéristiques permet par la suite de remonter au taux d'humidité relative. Pour ce type de capteur, la mesure par différenciation avec un

capteur identique et hydrophobe ou alors une estimation théorique des effets de la température sur les caractéristiques des ondes (temps de vol et amplitude) permet de s'affranchir de celle-ci.

Ce mémoire sera articulé autour de cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, après avoir présenté les différentes grandeurs de mesure de l'humidité, nous ferons une étude bibliographique sur les différents types de capteurs existants, leur principe de fonctionnement, l'état de l'art ainsi que leur faisabilité (atouts et faiblesses) par rapport à notre application. Nous passerons également en revue les principaux matériaux (polymères et oxydes métalliques) utilisés comme couche hygroscopique dans des applications de capteur d'humidité. Dans ce chapitre, nous identifierons les avantages des capteurs basés sur des transducteurs interdigités par rapport aux autres types de capteurs en tenant compte bien sûr des spécifications liées à notre application ainsi que les types de couches hygroscopiques susceptibles de répondre à notre problématique.

Le chapitre 2 est dédié à l'élaboration, la modélisation et l'optimisation des capteurs SAW du point de vue ultrasonore. Au cours de ce chapitre 2, nous mettrons en évidence les trois mécanismes à la base de la réponse à l'humidité des capteurs SAW ainsi que leurs influences sur la vitesse et ou l'atténuation des ondes de surface. Un de ces mécanismes sera modélisé par éléments finis en utilisant le logiciel COMSOL<sup>®</sup>. Nous présenterons ensuite la méthode de modélisation électrique par circuit équivalent des transducteurs interdigités utilisée dans ce travail. Quatre configurations de capteurs SAW à fréquence de fonctionnement identique et à géométries variables seront modélisées et réalisées par lithographie optique. Des caractérisations électriques et acoustiques seront ensuite réalisées expérimentalement sur ces capteurs SAW.

Le chapitre 3 est dédié à l'élaboration de la couche sensible des capteurs SAW destinés aux mesures d'humidité pour le génie civil. Dans ce troisième chapitre, nous allons décrire et réaliser les opérations relatives à l'élaboration et au dépôt d'une couche hygroscopique polymérique pour le monitoring des structures (température ambiante). Différentes formulations seront réalisées et leurs sensibilités à l'humidité relative dans la plage de 10% à 98% à 30°C seront comparées. Un des mécanismes de réponse des capteurs SAW sera également expérimentalement mis en évidence. Finalement, la formulation retenue sera déposée sur les quatre configurations de capteur SAW précédemment réalisées pour étudier leur influence sur la sensibilité vis-à-vis de l'humidité relative.

Le chapitre 4 est dédié à l'élaboration de la couche sensible des capteurs SAW destinés aux mesures d'humidité pour les fours en béton réfractaire. Dans ce quatrième chapitre, nous allons élaborer et tester une couche hygroscopique en oxyde métallique pour des applications hautes températures (séchage des bétons réfractaires). Cette couche sera déposée sur la configuration de capteur SAW présentant le meilleur compromis entre sensibilité à l'humidité relative et taille

géométrique. Cette couche sera également testée dans la plage de 10% à 98% d'humidité relative à 30°C.

Le chapitre 5 sera consacré à l'exploitation in situ des capteurs SAW en "basses" et "hautes" températures. Dans ce cinquième chapitre, nous allons, d'abord, présenter une méthode d'estimation des effets de la température sur le temps de vol sur substrat nu. Ensuite, des mesures à humidité constante (50%) dans la plage de 10°C à 40°C et de 20°C à 80°C pour les capteurs SAW "basses" et "hautes" températures respectivement seront réalisées. Ces deux calibrations expérimentales nous permettront de déterminer, par la suite, le taux de retard ou "*Temperature Coefficient of Delay*" (TCD) des deux capteurs SAW avec couche. Ces valeurs du TCD nous permettront d'éliminer les effets de la température sur les mesures à température variable. Les capteurs "basses" températures destinés au génie civil seront, enfin, testés in situ dans un bloc de béton de lin. Avant de faire les essais à haute température, nous étudierons le comportement du substrat de niobate de lithium utilisé dans le cadre de ce travail à haute température (jusqu'à 450°C). Finalement, nous ferons un essai in situ du monitoring du séchage d'un bloc de béton réfractaire intégrant un capteur SAW d'humidité.

Pour terminer ce mémoire de thèse, nous ferons une conclusion générale reprenant l'ensemble des avancées et nous donnerons des perspectives à ces travaux de recherches.



## **Chapitre 1 : Synthèse bibliographique sur les différents capteurs d'humidité et les matériaux utilisés comme couche hygroscopique**

### **Sommaire**

Introduction .....	6
1.1. Mesure de l'humidité.....	7
1.2. Les différents types de capteur d'humidité .....	8
1.2.1. Les psychromètres .....	8
1.2.2. Les capteurs à miroir refroidi.....	10
1.2.3. Les capteurs d'humidité capacitifs.....	11
1.2.3.1. Principe de fonctionnement.....	11
1.2.3.2. Etat de l'art.....	12
1.2.4. Les capteurs d'humidité résistifs.....	13
1.2.4.1. Principe de fonctionnement.....	13
1.2.4.2. Etat de l'art.....	14
1.2.5. Les capteurs d'humidité à base de microbalance à quartz (MBQ) .....	17
1.2.5.1. Principe de fonctionnement.....	17
1.2.5.2. Etat de l'art.....	18
1.2.6. Les capteurs d'humidité basés sur des transducteurs à onde acoustique de surface .....	19
1.2.6.1. Principe de fonctionnement.....	19
1.2.6.2. Etat de l'art.....	20
1.3. Bilan sur les différents types de capteurs d'humidité .....	21
1.4. Les matériaux sensibles à l'humidité utilisés .....	21
1.4.1. Les polymères.....	22
1.4.1.1. Sensibilité des polymères à l'humidité .....	22
1.4.1.2. Le nafion .....	22
1.4.1.3. Les polyimides .....	23
1.4.1.4. L'alcool polyvinylique (PVA).....	24
1.4.1.5. Bilan sur les polymères hygroscopiques .....	25
1.4.2. Les oxydes métalliques .....	25
1.4.2.1. Les mécanismes d'adsorption de l'humidité .....	25
1.4.2.1.1. Le mécanisme de Grotthuss .....	25
1.4.2.1.2. Le "vehicle mechanism" .....	26
1.4.2.2. Les oxydes métalliques les plus utilisés .....	27
1.4.2.2.1. L'oxyde d'aluminium.....	27
1.4.2.2.2. L'oxyde de silicium.....	28
1.4.2.2.3. Amélioration de la sensibilité des oxydes .....	29
1.4.2.2.4. Vieillessement des oxydes .....	30
1.4.2.2.5. Bilan sur les oxydes d'aluminium et de silicium.....	30
Conclusion .....	31

## Introduction

L'humidité est présente à diverses concentrations dans la plupart des environnements. En raison des propriétés uniques de l'eau, l'humidité influence grandement les organismes vivants et les matériaux [Amin et al., 2004]. Par conséquent, la mesure et le contrôle de l'humidité sont essentiels à de nombreux procédés de fabrication tels que les industries du textile, de la transformation des aliments, du papier, des semi-conducteurs et de la pétrochimie. Il existe de nombreuses applications domestiques, telles que le contrôle intelligent du milieu de vie dans les bâtiments, le contrôle de la cuisson des fours à micro-ondes, le contrôle intelligent des laveries [Chen and Lu, 2005; Fraden, 2010; Patissier, 1999].

Aujourd'hui, des besoins de nouveaux capteurs d'humidité adaptés sont encore à développer pour de nombreux domaines. En particulier, nous nous intéressons dans cette thèse à de nouveaux capteurs utiles au suivi de l'humidité dans les bétons du génie civil ainsi que lors des cycles de séchage des bétons réfractaires. Concernant les bétons réfractaires, il s'agit de mesurer des traces d'humidité car une évaporation brusque de l'eau lors des cycles de séchage risquerait d'exercer de fortes pressions au niveau des pores et par conséquent des risques d'endommagement de la structure. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de recherche pour développer des capteurs in situ destinés au monitoring des structures afin de suivre d'une part l'humidité dans les bétons du génie civil et d'autre part permettre d'améliorer l'hygrométrie des structures en génie civil et enfin le contrôle intelligent du milieu de vie. Parallèlement, les capteurs sont aussi destinés à suivre les cycles de séchage des bétons réfractaires pour garantir l'absence d'humidité avant une première mise en œuvre. Ceci permettra de réduire les coûts énergétiques et prévenir les risques d'explosion.

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord les différentes grandeurs de mesure de l'humidité. Ensuite, un état de l'art et le mode de fonctionnement des différents capteurs d'humidité seront présentés. Enfin, nous ferons une synthèse sur les différents matériaux (polymères ou céramiques) utilisés comme couche hygroscopique. En définitive, ce chapitre nous permettra de :

- Comprendre les différentes grandeurs utilisées pour mesurer l'humidité et leur convertibilité ;
- Voir un aperçu sur les différents types de capteurs d'humidité, leur mode de fonctionnement et l'état de l'art;
- Faire un point sur les différents matériaux utilisés comme couche sensible à l'humidité.

## 1.1. Mesure de l'humidité

L'humidité est une mesure de la quantité de vapeur d'eau dans un gaz qui peut être un mélange, tel que de l'air, ou un gaz pur, comme l'azote ou l'argon. Selon les techniques de mesure, les unités les plus couramment utilisées pour la mesure de l'humidité sont l'humidité relative (RH), le point de rosée et les parties par million (ppm) [Chen and Lu, 2005].

L'humidité relative (RH) est le rapport de la pression partielle de la vapeur d'eau présente dans un mélange de gaz (air-vapeur d'eau) sur la pression de vapeur de saturation de la vapeur d'eau pure à une température donnée, c'est à dire la valeur maximale que peut atteindre la pression partielle de la vapeur à cette température. L'humidité relative (RH) est une mesure relative qui est fonction de la pression de vapeur saturante, elle-même fonction de la température. Par conséquent, la mesure d'humidité sera toujours donnée pour une température donnée. La mesure de RH est exprimée en pourcentage.

$$RH = \frac{p}{p_{vs}(T)} * 100$$

Eq.1-1

Avec :

- $p$  : pression partielle de la vapeur d'eau contenue dans l'air par exemple ;
- $p_{vs}$  : pression de vapeur saturante définie à la température T.

La pression de vapeur saturante (en Pascal) est définie par la relation de Clausius Clapeyron (Norme NF EN ISO 13788):

$$p_{vs} = 610,5e^{\left(\frac{17,269T-4717,03}{T-35,85}\right)} \text{ pour } T \geq 273,15$$

Eq.1-2

$$p_{vs} = 610,5e^{\left(\frac{21,875T-5975,16}{T-7,65}\right)} \text{ pour } T \leq 273,15$$

Eq.1-3

Le point de rosée est la température (au-dessus de 0°C) à laquelle la vapeur d'eau dans un mélange de gaz se condense en de l'eau liquide. Le point de givre est la température (inférieure à 0°C) à laquelle la vapeur d'eau se condense en glace. Le point de givre est donc la température pour laquelle un mélange air-vapeur d'eau initialement non saturé (donc à température supérieure à zéro) devient saturé au-dessous de 0°C en conduisant à une précipitation en glace. Le point de rosée est défini de la même manière mais la saturation conduit à la condensation d'eau liquide. Les points de rosée ou de givre sont les températures caractéristiques pour lesquelles le mélange eau-air est saturé. A la température de rosée/givre, les pressions partielles d'eau et vapeur saturante sont égales.

Les parties par million (ppm) représentent la teneur en vapeur d'eau par fraction volumique (ppmv) ou, si elles sont multipliées par le rapport du poids moléculaire de l'eau à celui de l'air, en ppmw. Les ppm sont également une mesure absolue. Bien que cette unité de mesure soit plus difficile à concevoir, elle possède de nombreuses applications dans l'industrie, en particulier pour la mesure des traces d'humidité. La figure 1 montre la corrélation entre l'humidité relative (RH), le point de rosée ou de givre et les parties par million par volume (ppmv).

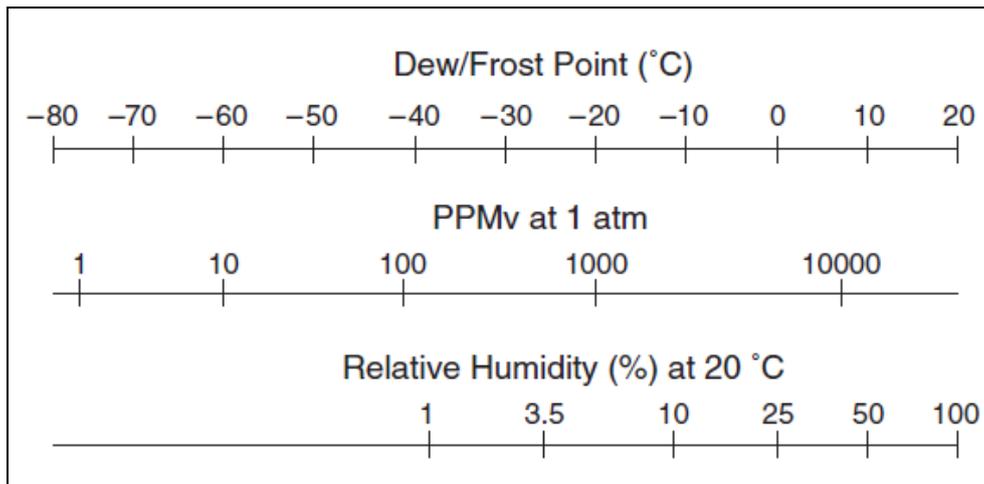


Figure 1-1: Corrélation entre les unités de mesure d'humidité : point de rosée/givre (°C), parties par million par fraction volumique (ppmv), humidité relative (RH), [Chen and Lu, 2005]

Le passage de l'une ou l'autre de ces unités se fait sur une même verticale. Par exemple, un point de givre de -20°C correspond à 1000 ppmv et 5% d'humidité relative.

## 1.2. Les différents types de capteur d'humidité

Il existe de nombreux types d'appareils utilisés pour mesurer l'humidité tels que les psychromètres, les hygromètres à miroir refroidi, les capteurs optiques, les capteurs capacitif ou résistif et ceux basés sur des ondes acoustiques qui peuvent être utilisés pour le contrôle de l'humidité [O'Halloran, 1999]. Nous allons à présent passer en revue ces différents types de capteurs et appareils de mesure de l'humidité.

### 1.2.1. Les psychromètres

Cette méthode consiste à mesurer simultanément la température de l'air T (thermomètre sec) et celle T' d'un autre thermomètre placé dans un réservoir mouillé à l'aide d'une fine mèche ou mousseline imbibée d'eau (thermomètre humide, voir figure 1-2) : l'évaporation de l'eau du réservoir humide provoque un refroidissement qui est alors mesuré par la différence (T - T') entre les deux températures.

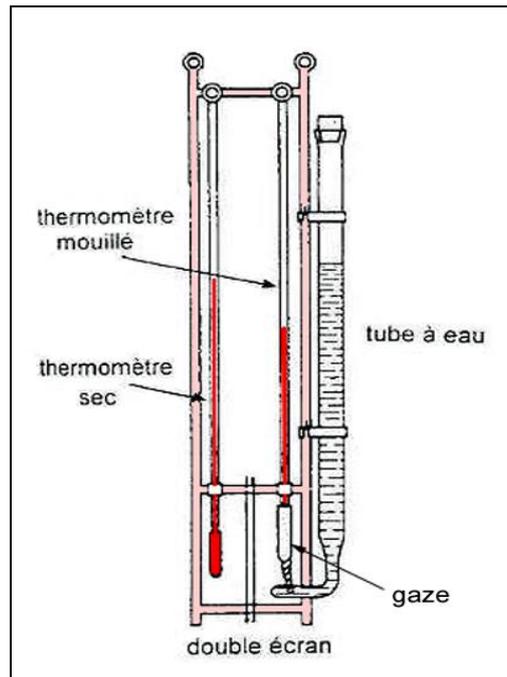


Figure 1-2: Psychromètre

De ces deux températures, et surtout de cette différence, sont déduites toutes les grandeurs caractéristiques de l'air humide analysé, en s'aidant de tables ou de formules dites "psychrométriques" tenant compte à la fois de la vitesse de ventilation des thermomètres et la pression atmosphérique.

Simple d'emploi, cette méthode de mesure exige cependant que la mèche humectant le réservoir du thermomètre mouillé soit régulièrement alimentée en eau et que la température ne descende pas au-dessous de 0°C (congélation). Par ailleurs, il convient d'observer toutes les précautions utiles pour que les deux températures soient mesurées avec une grande précision, surtout dans le cas de fortes humidités relatives en particulier; il faut assurer une ventilation suffisante et bien dirigée sur les réservoirs des deux thermomètres pour pouvoir déterminer au mieux les tables et les valeurs des paramètres à utiliser dans le calcul psychrométrique.

L'exploitation correcte et précise des indications d'un psychromètre exige impérativement l'utilisation de la table psychrométrique établie par le concepteur en fonction des caractéristiques de l'appareil. En particulier, le coefficient psychrométrique dépend à la fois de la forme et des dimensions du capteur mouillé, ainsi que de la vitesse du courant de ventilation où il baigne.

Le plus souvent, les corps thermométriques sont cylindriques et la ventilation est transversale : pour un diamètre de 3mm, la vitesse de ventilation minimale pour obtenir un coefficient psychrométrique constant est de 3m/s, ce qui n'est obtenu que rarement dans les abris de mesures météorologiques courants, sauf par vent assez fort.

La formule psychrométrique classique est de la forme :

$$p = p_{sw}(T) - A * p(T - T')$$

Eq.1-4

Avec :

- $p$  : pression partielle de l'eau ;
- $p_{sw}(T)$  : pression de vapeur d'eau saturante à T en hPa ;
- $p$  : pression atmosphérique totale en hPa ;
- $A$  : coefficient variable avec la ventilation, de  $10^{-3}$  pour un vent très faible jusqu'à  $0,64 \cdot 10^{-3}$  pour une vitesse de ventilation supérieure à 3m/s.

Connaissant la pression partielle de l'eau et la température de l'air sec, il devient possible de remonter à l'humidité relative en utilisant les équations 1-1 et 1-2 ou 1-3.

La psychrométrie constitue une méthode largement répandue, aussi bien pour des étalonnages que pour des mesures courantes d'humidité; encore faut-il respecter les conditions nécessaires pour obtenir une bonne précision dans la mesure des températures. La psychrométrie n'est malheureusement que très difficilement utilisable par temps froid ou très sec, dès que la température du thermomètre mouillé devient inférieure à 0°C.

Bien que précis, ce dispositif ne convient pas à notre application où nous cherchons à insérer les capteurs au sein des structures en béton.

### 1.2.2. Les capteurs à miroir refroidi

Les capteurs à miroir refroidi mesurent un point de rosée, ce qui implique trois opérations :

- Il faut refroidir la surface mise en contact avec l'air ou le gaz à mesurer pour que la vapeur d'eau puisse se condenser. Ce refroidissement est assuré par des modules à effet Peltier en cascade ou effet thermoélectrique qui provoque un déplacement de chaleur en présence de courant électrique. Plus on met de modules, plus on peut refroidir et plus on peut détecter des points de rosée bas.
- Il faut mesurer la température à laquelle cette condensation se produit. Un thermocouple ou une sonde Pt 100 est intégré dans le capteur au plus près du miroir.
- Il faut détecter l'apparition de cette condensation. Classiquement, il s'agit d'une détection optique. Un faisceau lumineux est envoyé sur le miroir. La présence d'eau sur le miroir atténue l'intensité du faisceau qui est réfléchi.

La figure 3-3 présente le dispositif d'un capteur à miroir refroidi.

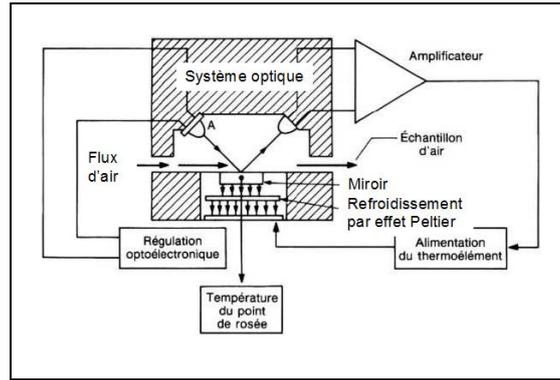


Figure 1-3: Dispositif des capteurs d'humidité à miroir refroidi

Les capteurs à miroir refroidi ont une très bonne précision (jusqu'à  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ) et ils couvrent toute la gamme d'humidité, mais ces appareils sont coûteux à fabriquer et à utiliser (Chen and Lu, 2005). De nouveau, ce dispositif ne convient pas à notre application car nous avons besoin de placer ces capteurs au sein de structure en béton.

Nous allons nous intéresser à présent à d'autres solutions basées sur des capteurs d'humidité qui non seulement peuvent être fabriqués à faible coût mais qui peuvent aussi à priori être placés dans les structures en béton à contrôler.

### 1.2.3. Les capteurs d'humidité capacitifs

#### 1.2.3.1. Principe de fonctionnement

Dans la plupart des cas, les capteurs d'humidité sont de type capacitif. Un nombre important de publications sur les capteurs d'humidité est également basé sur la mesure de capacité. Ces types de capteurs mesurent l'humidité relative à l'aide d'un condensateur dont la capacité dépend de l'humidité. Cet élément de mesure capacitif se compose principalement de deux électrodes qui font face et dont le diélectrique est constitué d'un matériau hygroscopique (un polymère le plus souvent) de quelques micromètres d'épaisseur qui absorbe les molécules d'eau contenues dans l'air ambiant jusqu'à atteindre l'équilibre (voir figure 1-4) [Blank et al., 2016].

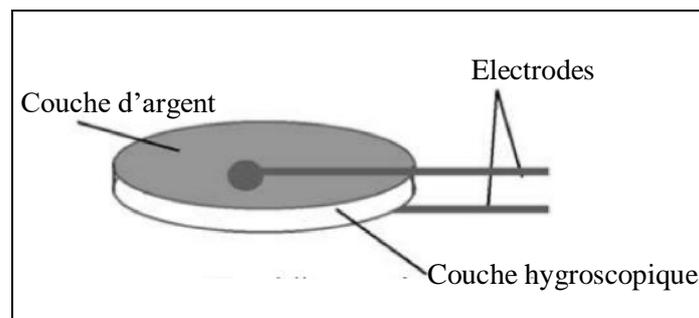


Figure 1-4: Capteur d'humidité capacitif

Cette absorption affecte la capacité du condensateur qui augmente quand la quantité d'eau absorbée augmente [Blank et al., 2016]. En effet, la structure polaire de la molécule d'eau présente une très grande permittivité relative  $\epsilon = 80$  à température ambiante. Les matériaux polymères diélectriques utilisés ont une permittivité relative considérablement plus faible (voir tableau 1-1) et donc, par conséquent, la capacité du condensateur augmente avec l'absorption d'eau.

Tableau 1-1 : Permittivité des matériaux hygroscopiques utilisés

Matériaux	Permittivité relative $\epsilon$
Air sec	1
Eau	80
Polystyrène (Styroflex <sup>®</sup> )	2,3
Polytétrafluoréthylène (PTFE, Teflon <sup>®</sup> )	2
Polymonochlorotrifluoréthylène (PCFTE)	2,3 à 2,8
Polytéréphtalate d'éthylène (Polyester)	3,1

La formule de la capacité est rappelée ci-après :

$$C = \epsilon_0 * \epsilon * \frac{A}{d} \quad \text{Eq.1-5}$$

Avec :

- $C$  : capacité en Farad ;
- $\epsilon_0$  : permittivité du vide ;
- $\epsilon$  : permittivité relative du matériau hygroscopique ;
- $A$  : surface des plaques (couche d'argent, figure 1-4) ;
- $d$  : la distance séparant les deux plaques.

### 1.2.3.2. Etat de l'art

De nombreux auteurs ont travaillé sur les capteurs d'humidité capacitifs, par exemple, [Narimani et al., 2016] ont développé un capteur d'humidité capacitif constitué d'un substrat de verre sur lequel sont déposés des nano fils de ZnO par pulvérisation cathodique avec une couche d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) comme électrodes. Les épaisseurs de dépôts sont 50, 100 et 200nm dans la gamme d'humidité relative de 33 à 95%. Ils ont pu observer que la plus faible épaisseur des couches (50nm) est la plus sensible dans la gamme de RH étudiée. Wang et al. avaient auparavant détecté une gamme d'humidité comprise entre 11,3 et 97,67% en mélangeant des nano fils de silicium et des nano fils de ZnO [Wang et al., 2015]. Parmi tous les oxydes utilisés dans les capteurs d'humidité capacitifs,

l'oxyde d'aluminium semble être plus sensible à l'humidité. En effet, [Tarikul Islam et al., 2014] ont pu détecter des traces d'humidité (3,7 à 100 ppmv, c'est-à-dire inférieure à 1% RH) avec une très bonne précision (plus ou moins 1ppmv). Des polymères sont également souvent utilisés comme couche hygroscopique. Choi et al. ont rapporté un capteur d'humidité avec des temps de réponse et de récupération très faible (0,625s et 0,53s respectivement) dans une large gamme d'humidité relative (0 à 80%) [Choi et al., 2015].

En somme, les capteurs d'humidité capacitifs sont très utilisés car ils offrent une bonne sensibilité dans une large gamme d'humidité relative, une bonne stabilité en température et ils sont facile aussi à fabriquer [Tarikul Islam et al., 2014]. Cependant, ces capteurs capacitifs souffrent d'une dérive considérable dans le long terme et d'une faible linéarité (voir figure 1-5) [Choi et al., 2015].

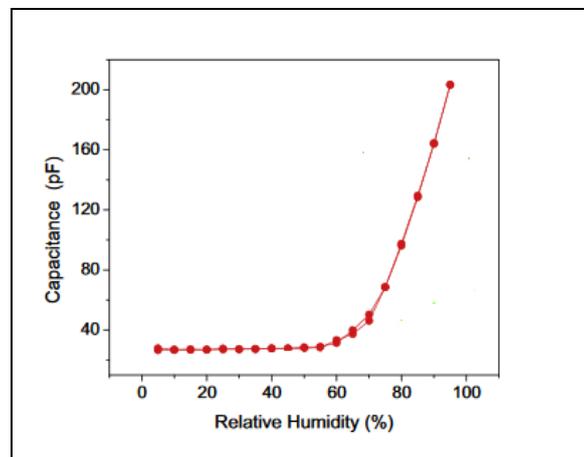


Figure 1-5 : Variation de la capacité en fonction du taux d'humidité relative [Raza et al., 2016]

Les capteurs d'humidité capacitifs sont certes très attractifs mais ne conviennent pas à notre application. En effet, leur faible linéarité aux faibles taux de RH (voir figure 1-5) est préjudiciable si on doit chercher des traces d'humidité comme dans le cas du séchage des bétons réfractaires. Leur grande sensibilité aux hauts taux de RH est tout à fait adaptée au suivi de l'humidité dans le cas des bétons génie civil mais là aussi leur dérive dans le temps est problématique ainsi que la présence d'eau liquide.

## 1.2.4. Les capteurs d'humidité résistifs

### 1.2.4.1. Principe de fonctionnement

Dans un matériau poreux, la résistivité électrique diminue avec une augmentation de la teneur en humidité. Ceci est dû au fait que la résistivité du fluide des pores est inférieure à la résistivité de la base solide. En d'autres termes, il est possible de considérer que cette augmentation de conduction du

matériau est due au fait que l'eau adsorbée participe à la conduction électrique. Ainsi, les changements de teneur en humidité peuvent être surveillés en mesurant les changements dans la résistance électrique du matériau.

Ces dernières années, de nombreuses publications ont été faites dans le domaine des capteurs d'humidité de type résistif ou bien plus généralement des mesures d'impédance électrique. En effet si certains auteurs se limitent à mesurer la résistance électrique en fonction du taux d'humidité relative, d'autres par contre s'intéressent plus généralement à l'impédance électrique en tenant compte à la fois de la partie résistive et de la partie réactive.

Dans les deux cas de figure, deux types de configuration sont utilisées. Certains déposent une couche d'oxyde métallique ou de polymère sur les doigts de pistes d'électrodes qui sont souvent imbriquées. Le passage du courant électrique à travers ces pistes est assuré par la couche d'oxyde métallique ou polymérique qui devient conductrice en absorbant de l'humidité (voir figure 1-6).

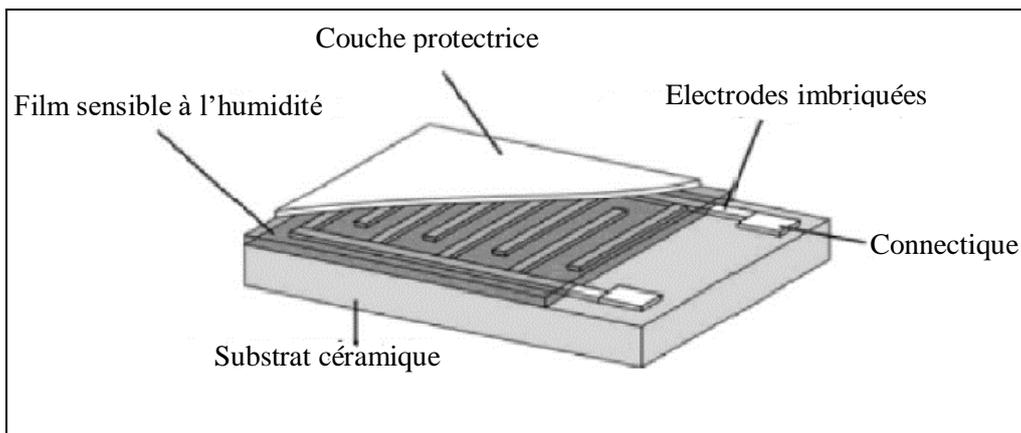


Figure 1-6: Structure des capteurs d'humidité résistifs

Mais dans d'autres articles, des électrodes sont déposées sur les deux bases d'une pastille cylindrique d'oxyde métallique. En absorbant de l'humidité, un mécanisme de conduction ionique se met en place. L'impédance électrique du dispositif est mesurée avec un spectromètre d'impédance complexe. Ce dernier est un analyseur de fonction de transfert en fonction de la fréquence qui permet d'avoir la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance qui peut être exploité pour obtenir la sensibilité du capteur en fonction du taux d'humidité relative [Faia et al., 2014].

#### 1.2.4.2. Etat de l'art

Dans le cas des capteurs résistifs, [Tsai and Wang, 2014] ont rapporté un capteur d'humidité résistif constitué de nano feuilles d'oxyde de zinc déposées par pulvérisation sur un substrat de silice avec des électrodes en platine. Grâce à la grande surface réactionnelle offerte par ces nano feuilles de

ZnO, ils ont obtenu une grande sensibilité dans la gamme d'humidité relative comprise entre 12% et 96%. Du et al. ont également développé un capteur d'humidité résistif basé sur des nano fils de sulfure de cadmium (CdS) synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et déposés sur un substrat de silicium. Ils ont obtenu une sensibilité à l'humidité dans une plage moins large (de 30% à 90%) que Tsai and Wang mais avec une bonne linéarité et des temps de réponse et de récupération de 1,27s et 2,44s respectivement [Du et al., 2014]. L'oxyde de zinc utilisé ici est certes sensible à l'humidité mais ne convient pas à notre application car il est susceptible de devenir conducteur électrique à haute température (semi-conducteur).

Les capteurs résistifs ou capacitifs utilisant une couche polymérique comme élément sensible semblent être plus sensible aux bas taux d'humidité [Chani et al., 2016] alors que les capteurs utilisant les oxydes seraient plus sensibles aux taux d'humidité relatives plus élevés d'après les auteurs. Ceci est probablement dû au fait que ces polymères utilisés sont solubles dans l'eau et donc saturés aux forts taux d'humidité alors que pour les oxydes, cette faible sensibilité aux faibles taux d'humidité est probablement due à la faible surface réactionnelle offerte dans leur cas.

Dans le cas du suivi de l'impédance, par exemple, [Almar et al., 2015] ont développé un capteur d'humidité dont la configuration est constituée d'un substrat d'alumine sur lequel sont déposées des électrodes interdigitées. La couche sensible à l'humidité est constituée de l'oxyde de cérium méso poreux dopé au gadolinium (voir figure 1-7).

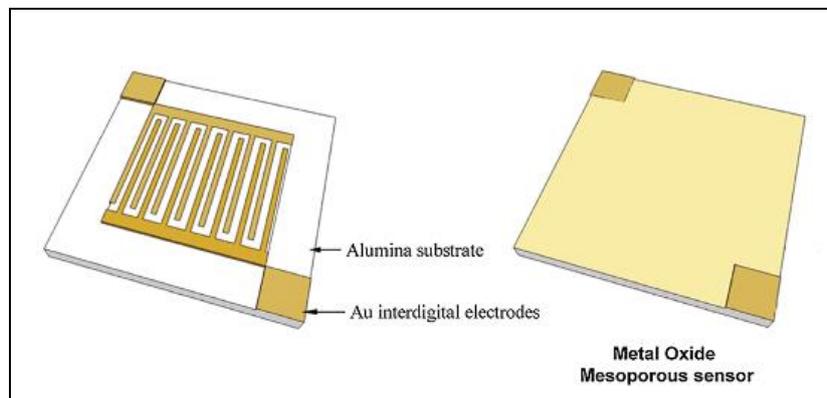


Figure 1-7 : Configuration du capteur [Almar et al., 2015]

L'impédance électrique est ainsi suivie en fonction de l'humidité grâce à une spectroscopie d'impédance complexe. Ils ont obtenu une sensibilité aux traces d'humidité (entre 0 et 2,5% d'eau) ainsi qu'une très faible hystérésis (voir figure 1-8).

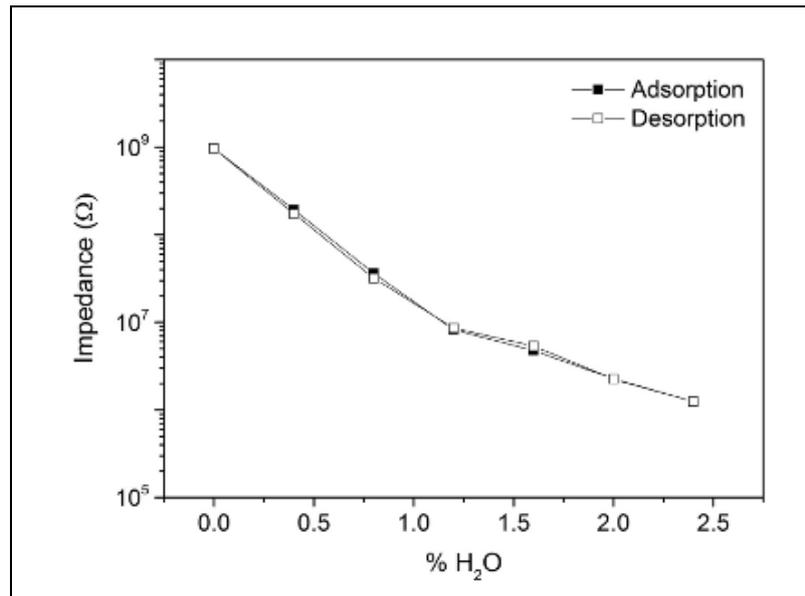


Figure 1-8 : Cycle d'hystérésis à 30°C [Almar et al., 2015]

Cette sensibilité aux traces d'eau est spécifiquement liée à la couche d'oxyde de cérium dopé au gadolinium. Le cérium et le gadolinium font partis des terres rares et ont tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés raison pour laquelle nous n'utiliserons pas ce composé dans ce travail.

Les capteurs d'humidité résistifs sont largement utilisés. Cependant, des dérives ont été observées pour les capteurs utilisant une couche d'oxyde comme élément sensible. Cette dérive est due à la formation de groupements hydroxyles (OH) stables à la surface (vieillessement) et donc un chauffage à 400°C est nécessaire de temps en temps pour éliminer la dérive [Yagi and Nakata 1992]. Ces capteurs souffrent également d'une faible sensibilité aux bas taux d'humidité et d'une possible perturbation du mécanisme de conduction de la couche par des contaminants (poussières, composés volatils...) et la dépendance à la température est également importante pour les capteurs résistifs [Choi et al., 2015].

Une structuration de la surface des oxydes (nano feuilles, nano fils...) permet de capter des traces d'humidité et donc potentiellement d'être applicable dans le cadre du séchage du béton réfractaire grâce à la tenue en température des oxydes. Mais la forte dépendance à la température ainsi que le vieillissement avec le greffage de groupements hydroxyles sont des inconvénients.

## 1.2.5. Les capteurs d'humidité à base de microbalance à quartz (MBQ)

### 1.2.5.1. Principe de fonctionnement

La microbalance à quartz est constituée d'une lame de quartz taillée sous l'angle cristallographique approprié; sur les deux faces de cette lame sont déposées des électrodes entre lesquelles est appliquée une tension alternative (voir figure 1-9).

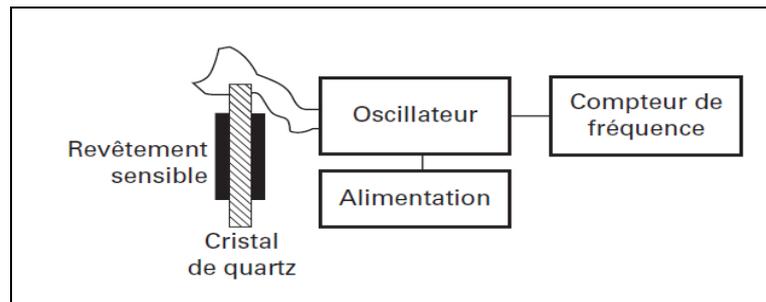


Figure 1-9: Schéma de principe d'une microbalance à quartz [M.Debliquy, 2017]

L'oscillateur électromécanique permet en même temps d'envoyer l'excitation électrique au niveau du substrat de quartz et de transformer la vibration mécanique induite en fréquence. Les variations de cette fréquence sont ensuite reliées à la masse déposée sur le revêtement sensible. La principale application de la microbalance à quartz est la détermination des masses déposées dans les techniques de dépôt sous vide. Ce type de capteur est donc sensible à la masse. Il permet de suivre toute évolution de masse, par exemple, provoquée par une adsorption d'eau. Ce type de capteur a donc été modifié pour ce nouveau champ d'application.

La fréquence de résonance du quartz va être modifiée par le dépôt de la vapeur d'eau grâce à une couche sensible à l'humidité déposée sur l'une ou les deux électrodes. Le décalage relatif de la fréquence de résonance dépend de la masse de ce dépôt suivant la loi de Sauerbrey. La masse déposée par unité de surface dans le cas de la MBQ s'écrit :

$$m = \frac{(f_m - f_0) * \rho * v}{2f_0^2}$$

Eq.1-6

Avec :

- $m$  : masse déposée ;
- $f_m$  : fréquence de résonance en présence de la masse ( $m$ ) ;
- $f_0$  : fréquence propre de résonance de la lame de quartz ;
- $\rho$  : densité du quartz ;
- $v$  : vitesse de propagation de l'onde mécanique ;

Cette formule peut être présentée sous la forme :

$$\Delta f = -c_f * m$$

Eq.1-7

Avec :

- $\Delta f$  : variation de fréquence induite par le dépôt de la masse ;
- $c_f$  : constante d'étalonnage.

### 1.2.5.2. Etat de l'art

Plusieurs auteurs ont appliqué le principe de la MBQ aux capteurs d'humidité. Par exemple, [Penza and Cassano, 2000] ont proposé un capteur d'humidité basé sur le quartz. Ils ont revêtu ce dernier d'une couche polymérique d'alcool polyvinylique (PVA) et la fréquence de résonance du cristal a été suivie en fonction du taux d'humidité relative dans la plage de 20 à 80% à température ambiante. Ils ont observé une sensibilité du capteur dans la plage d'humidité relative étudiée ainsi qu'une stabilité des mesures dans le temps (jusqu'à 45 jours). Kawalec et al. ont également proposé un capteur d'humidité basé sur le quartz avec un revêtement polymérique de nafion et opérant à 197 MHz [Kawalec and Pasternak, 2006]. Le nafion est très sélectif, très perméable à l'eau, résistant aux agressions chimiques externes et capable de fonctionner jusqu'à 190°C.

Ces capteurs présentent une bonne sensibilité de détection de l'humidité, leur réponse est linéaire, leur mise en œuvre est simple et ils sont peu chers. Ils ont cependant une sélectivité imparfaite et une dynamique de mesure limitée. Ils sont sensibles à la température d'où la nécessité d'utiliser une référence pour s'affranchir de cet effet dans les mesures d'humidité. Aussi, le quartz subit une transition de phase réversible à 573°C de la phase alpha vers une phase bêta à l'issue de laquelle il perd une ses propriétés piézoélectriques [Mrosk et al., 1998].

Les capteurs d'humidité basés sur la MBQ sont partiellement adaptés à notre application (à température ambiante) mais la transition de phase du quartz (d'alpha à bêta) à 573°C [Mrosk et al., 1998] constitue un obstacle pour des applications à haute température comme dans le cas du séchage des bétons réfractaires. Effet, Mroski et al. ont montré que le quartz était limité à des températures inférieures à 500°C alors que le niobate de lithium en ligne à retard pouvait être utilisé jusqu'à 550°C. Par conséquent, cette technique basée sur le quartz n'est pas retenue dans le cadre de ce travail.

Les capteurs d'humidité basés sur la MBQ sont partiellement adaptés à notre application (à température ambiante) mais la transition de phase du quartz constitue un obstacle pour des applications à haute température comme dans le cas du séchage des bétons réfractaires. Par conséquent, cette technique n'est pas retenue dans le cadre de ce travail.

## **1.2.6. Les capteurs d'humidité basés sur des transducteurs à onde acoustique de surface**

### **1.2.6.1. Principe de fonctionnement**

Ces types de capteurs sont basés sur la propagation des ondes acoustiques de surface ou SAW (Surface Acoustic Wave) de type ondes de Rayleigh. Ces ondes sont générées et détectées sur un substrat piézoélectrique sur lequel sont déposées deux paires d'électrodes interdigitées qui se font face. Généralement, entre les deux groupes d'électrodes, est placée une couche sensible à la caractéristique recherchée par le capteur.

L'absorption sélective d'un gaz, par exemple, dans un matériau spécifique déposé sur la surface du cristal modifie la masse et/ou la conductivité électrique superficielle de cette couche et, par là-même, les caractéristiques de propagation des ondes acoustiques superficielles. Les capteurs ultrasonores sont donc sensibles à de nombreuses caractéristiques et celles-ci peuvent en particulier modifier la vitesse de propagation des ondes et/ou atténuer leur niveau d'amplitude. Ces variations se traduisent dans la chaîne de mesure associée au capteur par des variations de la réponse électrique (fréquence, amplitude, retard de phase...). D'autres part, des caractéristiques telles que la température ou une déformation (pression) peuvent également être mesurées avec ces types de capteur.

Les capteurs d'humidité basés sur les transducteurs à ondes acoustiques de surface ou capteurs SAW ou capteurs interdigités exploitent les variations de la vitesse de propagation ou de l'amplitude due au dépôt de vapeur d'eau sur le revêtement sensible à l'humidité. Cette variation peut résulter [P. Nicolay, 2007]:

- D'une modification de l'inertie mécanique en surface (augmentation de la masse rencontrée) ;
- D'une modification des coefficients élastiques (consécutive à la diffusion de vapeur d'eau adsorbée dans le milieu de propagation) ;
- Ou bien d'une modification de la conductivité électrique de la couche due à l'adsorption d'eau.

Le principe est d'exploiter la modification des caractéristiques de propagation d'une onde de surface en présence d'humidité. Dans la configuration des capteurs, deux groupes d'électrodes interdigités (IDTs) sont déposés face-à-face sur un substrat piézoélectrique : une paire d'électrodes génère l'onde (émetteur) et l'autre paire la détecte (récepteur). Une couche d'un matériau sensible à l'humidité environnante est déposée sur le parcours de l'onde (voir figure 1-10). Les variations du temps de vol, de l'amplitude des ondes de surface ou bien alors les variations de fréquence dans le cas

d'un oscillateur sont alors étudiées en fonction du taux d'humidité relative [Balashov et al., 2013; T. Islam et al., 2014; Liu et al., 2011].

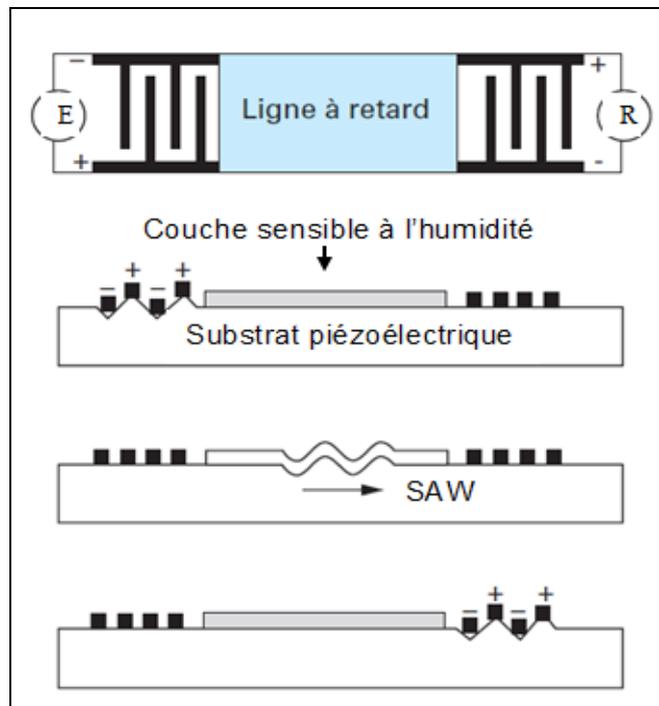


Figure 1-10: Principe des capteurs d'humidité (SAW) avec transmetteur (T) et récepteur (R)

### 1.2.6.2. Etat de l'art

De nombreux auteurs ont développé des capteurs d'humidité basés sur des dispositifs à ondes acoustiques. Liu et al. ont développé, par exemple, un capteur d'humidité constitué d'une couche de benzocyclobutène déposée sur un substrat de niobate de lithium contenant des électrodes interdigitées. Ils ont suivi les pertes d'insertion en amplitude dans la plage d'humidité relative de 8,6% à 90,6% à 23°C. Ils ont obtenu une bonne linéarité ainsi qu'une sensibilité dans la gamme de RH étudiée. La stabilité en température (entre 24,7 et 80,1°C) a été étudiée avec une fréquence centrale de 62,38MHz. Cette étude révèle que les dispositifs SAW sont stables et fiables en suivant le niveau d'amplitude dans la gamme de température comprise entre 24,7 et 80,1°C [Liu et al., 2011]. L'oxyde d'aluminium aussi est utilisé comme couche sensible à l'humidité sur un substrat de quartz [Mittal et al., 2015]. La fréquence de résonance de l'oscillateur est suivie dans une large gamme d'humidité relative (3% à 85%). Cet oxyde, synthétisé par voie sol-gel, a montré sensibilité à faible humidité grâce à sa microporosité qui augmente sa surface spécifique.

Les capteurs d'humidité basés sur les transducteurs à ondes acoustiques de surface présentent des atouts non négligeables par rapport à notre application. En effet, ces types de capteurs sont certes sensibles à la température mais une mesure par différenciation nous permettrait de s'en affranchir.

Leur réponse est linéaire avec une stabilité en température démontrée jusqu'à 80°C suivant le niveau de l'amplitude. Enfin, la perspective de capteur sans fil est également envisageable pour ce type de capteur.

### 1.3. Bilan sur les différents types de capteurs d'humidité

Plusieurs types de capteurs d'humidité sont décrits précédemment. Le tableau 1-2 présente les avantages et les inconvénients de chacun de ces capteurs.

Tableau 1-2 : Avantages et inconvénients des différents capteurs d'humidité

Type de capteur	Coût	Insertion dans une structure en béton	Linéarité	Stabilité de la réponse	Haute température	Hystérésis
Psychromètre	-	-	+	+	-	+
Capt. à miroir refroidi	-	-	+	+	-	+
Capt. capacitif	+	+	-	-	+	-
Capt. résistif	+	+	-	-	-	-
MBQ	+	+	+	-	-	-
Capteur SAW	+	+	+	-	+	-

Le tableau 1-2 montre que, pour notre application et ses contraintes spécifiques (coût modéré, mesure jusqu'à des températures élevées ( $\leq 500^{\circ}\text{C}$ )), les capteurs SAW sont les plus à même de répondre au cahier des charges. En effet, il est possible de choisir indépendamment la nature de la couche sensible à l'humidité (qui ne pourra pas être polymérique uniquement), la nature du substrat piézoélectrique et enfin l'architecture du réseau d'électrodes. Ainsi, les capteurs SAW seront utilisée dans le cadre de ce travail.

### 1.4. Les matériaux sensibles à l'humidité utilisés

L'expérience a montré que, bien que de nombreux matériaux soient sensibles à l'humidité [Chen and Lu, 2005; Li et al., 2014; Viviani et al., 2001], l'application fiable et répétable de ces matériaux pour surveiller l'humidité s'est révélée extrêmement compliquée. Les matériaux sensibles à l'humidité sont grossièrement regroupés sous deux rubriques: les polymères organiques hydrophiles et les oxydes métalliques ou céramiques [Chen and Lu, 2005; O'Halloran, 1999]. D'autres matériaux tels que le silicium poreux, le carbure de silicium poreux, les nanotubes de carbone [Li et al., 2014] et l'oxyde de graphène [Balashov et al., 2013] peuvent également être utilisés mais leur mise en œuvre s'avère complexe. A présent, nous allons passer en revue les différents matériaux polymères ou

oxydes métalliques/céramiques utilisés comme couche sensible à l'humidité dans le cas des capteurs capacitifs, résistifs, MBQ ou alors les capteurs SAW.

### **1.4.1. Les polymères**

En général, les polymères hydrophiles sont les meilleurs matériaux pour des applications dans des capteurs d'humidité en général [Casalbore-Miceli et al., 2005].

#### **1.4.1.1. Sensibilité des polymères à l'humidité**

En ce qui concerne le rôle du type de polymère dans la réponse du capteur, les résultats dépendent de nombreux facteurs et varient dans une large gamme. Par exemple, selon [Chatzandroulis et al., 2004], parmi les couches de poly (hydroxyéthyl méthacrylate) (PHEMA), de poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA), de poly (acétate de vinyle) (PVAc), et de polydiméthylsiloxane (PDMS), le PHEMA a présenté la meilleure réponse à la vapeur d'eau. Cela s'explique par la formation de liaisons hydrogènes entre le groupe OH du PHEMA et les molécules d'eau. D'autre part, le PMMA et le PVAc, dépourvus d'une forte capacité de liaison hydrogène, présentaient une sensibilité beaucoup plus faible, alors que PDMS, plus hydrophobe, présentait la plus faible réponse à l'humidité. Les polymères ayant des groupements hydroxyles libres sur leur monomère sont donc plus sensibles à l'humidité. De plus, certains monomères peuvent présenter une extrémité fortement ionique, ce qui peut participer à sa prise d'eau voire sa dissolution en milieu aqueux.

A présent, nous allons présenter quelques groupes de polymères généralement utilisés comme couche sensible à l'humidité dans les différents types de capteur d'humidité.

#### **1.4.1.2. Le nafion**

Le nafion, un copolymère fluoropolymère sulfoné à base de tétrafluoroéthylène, est très utilisé du fait de sa grande sensibilité à l'humidité et peut également résister à haute température (environ 200°C) [Wu et al., 2006]. Il possède une structure chimique complexe constituée d'un squelette hydrophobe (chaîne fluorocarbonée) et de groupements ioniques hydrophiles (groupement sulfoné, voir figure 1-11). Cette structure chimique donne lieu à une séparation de phase entre des domaines hydrophobes et hydrophiles du copolymère. Cette structure diminue l'hystérésis et le temps de réponse en facilitant l'adsorption et la désorption de l'eau. Chaque groupement sulfoné peut adsorber 12 molécules d'eau en moyenne [Kawalec and Pasternak, 2006].

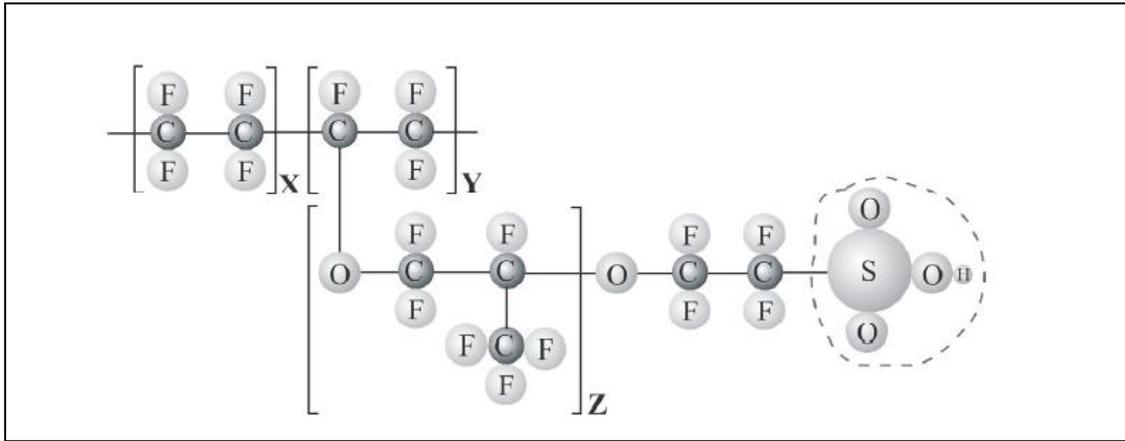


Figure 1-11: Structure du nafion [Kawalec et al., 2008]

Ces polymères ou copolymères constituées de monomères ioniques sont appelés polymère électrolyte. La conductivité ionique de ces polymères augmente avec une augmentation de l'adsorption d'eau en raison de l'augmentation de la mobilité ionique et/ou des concentrations de charges. Cependant, l'un des défauts de ces polymères hydrophiles est qu'ils sont solubles dans l'eau, de sorte qu'ils ne peuvent pas être utilisés à des humidités élevées. Sur les études de Kawalec et al., les paliers d'humidité ne sont plus stables au-delà de 70% RH à 30°C.

Pour résoudre ce problème, deux approches ont été proposées : le greffage ou l'imprégnation du polymère hydrophile sur un polymère hydrophobe ou alors l'introduction d'un réticulant formant un réseau [Sakai et al., 1986, Sakai et al., 2000, Lee et al., 2005]. Ces deux approches diminuent la sensibilité du polymère hydrophile pour lui permettre de résister aux forts taux de RH. Cependant, l'inconvénient avec ces types de couche est la complexité des procédures chimiques pour leur stabilisation aux forts taux de RH. Cela nous empêche d'utiliser ces types de couche à base de nafion pour notre application à basse température.

### 1.4.1.3. Les polyimides

Des polyimides divers sous forme de films et de résines ont été largement utilisés dans des capteurs d'humidité de type capacitif en raison de leur stabilité à température ambiante. Ces polymères sont insolubles dans l'eau contrairement aux polymères ioniques. Par exemple, [Ralston et al., 1996] a caractérisé la performance de 13 films de polyimides dans des applications de capteurs d'humidité. Dans la figure 1-12, les cycles d'hystérésis d'un capteur en fonction du temps d'exposition et des conditions de vieillissement (85°C sous 85% RH) sont présentés. Les caractéristiques de détection de l'humidité de ce capteur à base de polyimide sont excellentes excepté l'instabilité observée aux humidités et températures élevées.

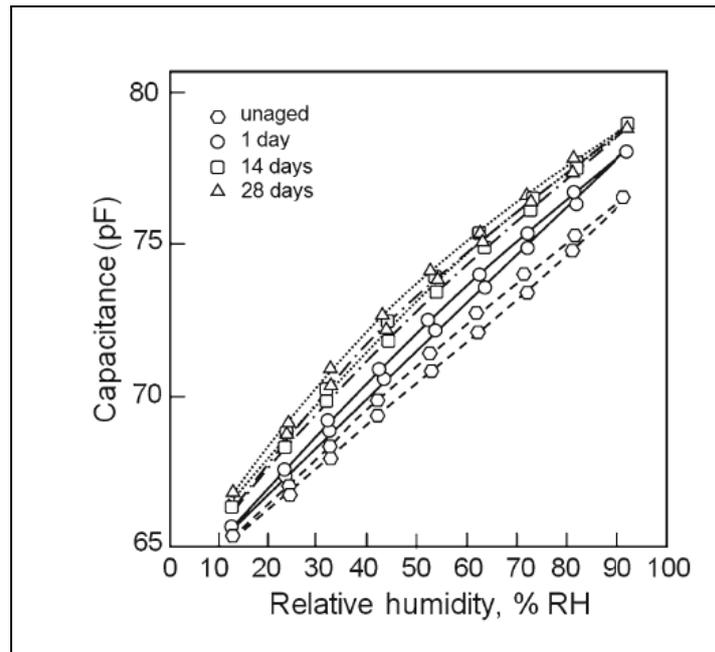


Figure 1-12: Capacité en fonction de RH à des états différents du capteur (avant et après vieillissement pendant 1, 14, et 28 jours sous 85°C et jusqu'à RH = 85%)

Les polyimides montrent une meilleure résistance aux forts taux de RH contrairement aux polymères ioniques qui sont solubles dans l'eau. L'instabilité des polyimides en température (85°C) n'est pas problématique par rapport à notre application à température ambiante mais l'instabilité aux forts taux de RH constitue un frein pour le suivi de l'humidité dans les structures en bétons du génie civil. En effet, dans ce dernier cas, les humidités relatives détectées sont de l'ordre de l'humidité ambiante et donc élevée.

#### 1.4.1.4. L'alcool polyvinylique (PVA)

L'alcool polyvinylique (PVA) qui possède un groupement hydroxyle (OH) sur chaque atome de carbone de sa chaîne squelettique est largement utilisé comme couche hygrosopique pour tous les types de capteurs d'humidité. Mais du fait de sa résistance électrique élevée, le PVA est souvent rendu légèrement conducteur par dopage dans le cas des capteurs résistifs ou capacitifs. Ce dopage influe sur les propriétés de détection de l'humidité par le PVA [Choi et al., 2015].

Cependant, le dopage n'est pas nécessaire dans le cas des capteurs SAW ou basés sur la microbalance à quartz. Dans ce dernier cas, Chen et al. ont déposé une couche d'épaisseur 0,3  $\mu\text{m}$  de PVA sur un substrat de quartz opérant à 433,97 MHz et ont pu détecter une plage de sensibilité comprise entre 30 et 90% à température ambiante. Penza et al. ont augmenté l'épaisseur de la couche de PVA à environ 1  $\mu\text{m}$  pour la même fréquence et ils ont élargi la plage de sensibilité aux plus bas taux d'humidité relative (entre 20 et 80%) à température ambiante avec une stabilité des mesures

allant jusqu'à 45 jours [Penza and Cassano, 2000]. Cette couche de PVA est également utilisée dans le cas des capteurs SAW. Penza et al., par exemple, ont développé ce type de capteur basé sur des lignes à retard avec un substrat de niobate de lithium opérant à 42 MHz et revêtu d'une couche d'environ 1µm de PVA. Avec ce système, ils ont pu élargir encore plus la plage de sensibilité qui est comprise entre 10 et 90% RH à température ambiante [Penza and Anisimkin, 1999].

Notons aussi que ce polymère a une température de transition vitreuse de 70°C [Chen and Kao, 2006] ; ce qui limite son utilisation au-delà de cette température.

#### 1.4.1.5. Bilan sur les polymères hygrosopiques

Après avoir exposé les caractéristiques de certains polymères ou groupe de polymère à détecter l'humidité, nous présentons un récapitulatif dans le tableau 1-3 des avantages et des inconvénients de chacun d'eux par rapport à notre application à température ambiante.

Tableau 1-3 : Avantages et inconvénients des polymères étudiés

Matériau	Linéarité	Stabilité de la réponse dans le temps	Utilisation en température ambiante	Stabilité aux hauts taux de RH
Polymère ionique (nafion)	+	+	+	-
Polyimides	+	+	+	-
PVA	+	+	+	+

Le tableau 1-3 montre que le PVA présente une meilleure stabilité aux hauts taux d'humidité relative. Cette couche convient donc à notre application à basse température.

### 1.4.2. Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques forment un autre grand groupe de matériaux utilisés comme couche hygroskopique dans les capteurs d'humidité.

#### 1.4.2.1. Les mécanismes d'adsorption de l'humidité

Deux mécanismes sont à la base de la sensibilité des oxydes métalliques à l'humidité : le mécanisme de Grotthuss et le "vehicle mechanism".

##### 1.4.2.1.1. Le mécanisme de Grotthuss

Les molécules d'eau subissent une chimisorption et une physisorption à la surface des oxydes appelé mécanisme de Grotthuss [Traversa, 1995]. La chimisorption, qui est le processus le plus

énergétique, provoque la dissociation des molécules d'eau pour former des hydroxyles à la surface des oxydes. Après la formation d'hydroxyles, la molécule suivante d'eau sera physisorbée par deux liaisons hydrogènes entre deux groupements hydroxyles voisins, et un proton peut être transféré d'un groupe hydroxyle à la molécule d'eau pour former un ion  $H_3O^+$  (voir figure 1-13).

A des niveaux d'humidité élevés, chaque molécule d'eau sera liée séparément à un groupement hydroxyle, comme l'illustre la figure 1-13, et le saut de protons entre les molécules d'eau adjacentes dans la couche d'eau continue a lieu d'où une conduction ionique. Le mécanisme de Grotthuss n'est ainsi efficace qu'aux forts taux d'humidité [Geng et al., 2007, p. 15].

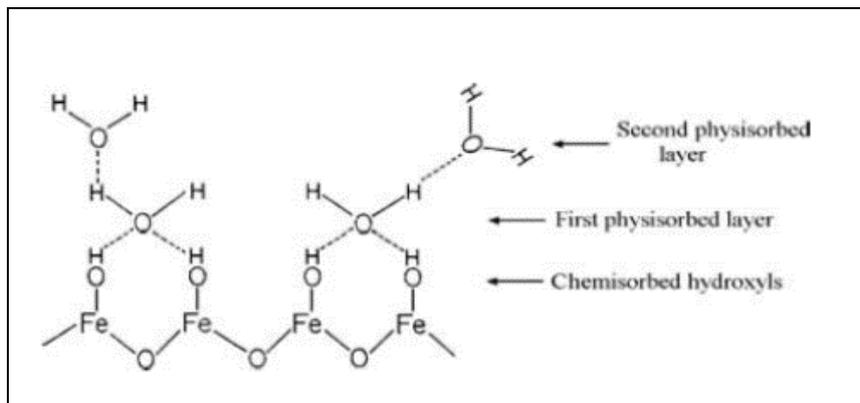


Figure 1-13: Structure multicouches d'eau condensée sur la surface d'un oxyde (mécanisme de Grotthuss)

#### 1.4.2.1.2. Le "vehicle mechanism"

Un autre mode de transport ionique est également observé dans des conditions où le mécanisme de Grotthuss ne peut être imaginé notamment pour des faibles taux d'humidité. Ce mécanisme est désigné par le terme anglais "vehicle mechanism" [Traversa, 1995]. Ce mécanisme est basé sur l'utilisation d'un groupe nucléophile ( $H_2O$  ou  $NH_3$ ) comme support de proton. Les protons migrent à travers le milieu avec un "véhicule" ou un solvant protonique tel que  $H_3O^+$ . La conductivité totale du proton dépend fortement du taux de diffusion du "véhicule" [Traversa, 1995].

Ainsi, à bas taux de d'humidité, un tunnel d'électrons est formé entre les sites d'eau. L'effet de tunnel et l'énergie induite par les anions de surface, permettent aux électrons de sauter le long de la surface couverte par les couches immobiles d'eau et contribue ainsi à la conductivité (voir figure 1-14).

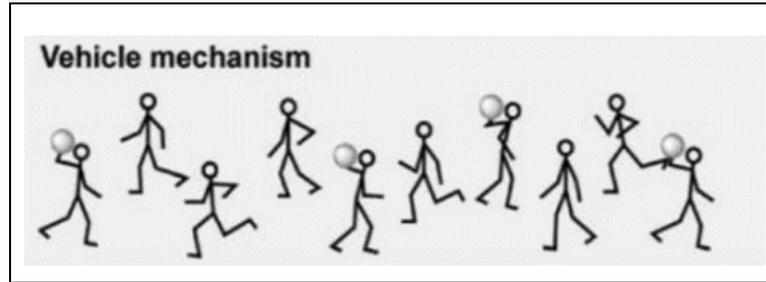


Figure 1-14: "Vehicle mechanism" [Traversa, 1995].

### 1.4.2.2. Les oxydes métalliques les plus utilisés

De nombreux oxydes ont été développés dans la littérature mais nous allons nous focaliser sur deux oxydes en particuliers : l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de silicium. En effet, ces deux oxydes présentent de bonnes propriétés de détection de l'humidité et avec une tenue en température largement supérieure à 500°C pour notre application à haute température (séchage des bétons réfractaires).

#### 1.4.2.2.1. L'oxyde d'aluminium

L'une des premières céramiques à être utilisée dans les capteurs d'humidité de type capacitif était  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poreux, obtenu par gravure électrochimique d'aluminium sous polarisation anodique. Cependant, une autre voie de synthèse, dite de chimie douce, est privilégiée aujourd'hui ; c'est-à-dire la voie Sol-Gel. Les capteurs d'humidité à base d'une couche poreuse d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) présentent une sensibilité élevée, jusqu'à 1ppmv [Chen et al. 1990], une réponse rapide, une large plage de sensibilité [Nahar, 2000] ainsi qu'une stabilité en température sous humidité contrôlée dans la plage de 25°C à 80°C [Chen and Lu, 2005].

L'oxyde d'aluminium se présente sous différentes phases mais seul trois d'entre elles sont utilisées pour la détection de l'humidité :  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (corindon),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et la phase amorphe. La phase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (très poreuse) est plus sensible à l'humidité que la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  mais cette dernière est thermodynamiquement plus stable [Chen and Lu, 2005]. La phase amorphe étant plus réactive est également sensible à l'humidité.

Le problème principal des phases  $\gamma$  et amorphe d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , est que, lorsqu'ils sont exposés pendant une certaine durée à une forte humidité, une dégradation significative de la sensibilité et de la dérive dans les caractéristiques de sa capacité à mesurer l'humidité sont très probable [Chen and Lu, 2005; Nahar, 2000]. Chen and al. ont observé une diminution drastique de la capacité d'un capteur d'humidité capacitif à base de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  placé sous 70% RH à température ambiante au bout de 24h seulement [Chen et al., 1990].

D'après plusieurs études, cette dérive provient d'un changement de phase. En effet, il a été établi que lorsque les phases  $\gamma$  ou amorphe de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont exposées à une forte humidité, elle se transforme en boehmite. Elles passent des phases  $\gamma$  ou amorphe à la boehmite ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). Ce changement de phase irréversible s'accompagne d'une expansion volumique, ce qui entraîne une diminution progressive de la surface et de la porosité [Emmer et al., 1985] ; d'où une dérive dans la mesure. Pour résoudre ce problème, l'utilisation de la phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  est plus stable face à l'humidité mais de fait moins sensible à l'humidité.

Les couches d'oxyde d'aluminium réalisées par anodisation de l'aluminium contiennent les trois phases précitées simultanément et donc par conséquent une dérive est probable à haute humidité [Emmer et al., 1985]. La synthèse de ces couches par voie Sol-Gel impose des traitements thermiques d'environ  $600^\circ\text{C}$  pour avoir majoritairement la phase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [Hosseini et al., 2011]. Cette température dégrade le substrat de niobate de lithium utilisé dans le cadre de ce travail. L'oxyde d'aluminium ne convient pas donc à notre application.

#### **1.4.2.2.2. L'oxyde de silicium**

L'oxyde de silicium a longtemps été utilisé comme isolant en électronique. Cet oxyde présente une sensibilité moins bonne aux bas taux d'humidité relative par rapport à l'oxyde d'aluminium. En effet, le plus bas taux de RH détecté en utilisant une couche d'oxyde de silicium est de 4% à température ambiante mais généralement cette limite de détection est de 20% [Chen and Lu, 2005]. La limite de détection en utilisant une couche d'oxyde d'aluminium est de 1ppmv [Chen et al. 1990]; ce qui correspond à moins de 1% de RH d'après la figure 1-1.

Les couches d'oxyde de silicium utilisées dans des applications de détection de l'humidité sont généralement élaborées par voie Sol-Gel et sous forme amorphe. Les traitements thermiques sont généralement compris entre  $450^\circ\text{C}$  [Tang et al., 2015] et  $600^\circ\text{C}$  [Wagner et al., 2011]. Ce dernier traitement thermique permet de faire de la silice méso poreuse de type SBA-15. Les traitements thermiques supérieurs à  $600^\circ\text{C}$  rend l'oxyde de silicium peu sensible à l'humidité [Geng et al., 2007, p. 15]. En effet, après ce traitement thermique, l'oxyde de silicium n'a plus la capacité de fixer des groupements hydroxyles (couche chimisorbée) ; ce qui empêche la détection de l'humidité par le mécanisme de Grotthuss. Pour résoudre ce problème, Geng et al. ont dopé la SBA-15 (silice méso poreuse) par le chlorure de lithium. Les ions alcalins ajoutés agissent comme supports de charges "vehicle mechanism" au lieu de protons et facilitent ainsi la conductivité ionique aux bas taux de RH. Ceci permet d'avoir une meilleure sensibilité aux bas taux de RH. Cette approche a été également utilisée par [Roca and Zayas, 2015] pour le  $\text{TiO}_2$  et par [Anbia and Fard 2011] pour des capteurs

d'humidité à base de  $Ti_{0,9}Sn_{0,1}O_2$  et a montré que les caractéristiques de détection peuvent vraiment être améliorées.

Dans notre application, nous privilégions des traitements thermiques inférieures ou égaux à 500°C car :

- D'une part le substrat de niobate de lithium utilisé se dégrade au-delà de cette température ;
- D'autre part le séchage des bétons réfractaires se fait à 500°C et donc la couche sensible à l'humidité utilisée doit être stable à cette température.

L'oxyde de silicium a montré une stabilité en température et sous humidité jusqu'à 210°C dans le cas d'un capteur de type capacitif [Wagner et al., 2011]. Un changement de phase en présence d'une forte humidité comme dans le cas de l'oxyde d'aluminium n'a pas été rapportée.

#### **1.4.2.2.3. Amélioration de la sensibilité des oxydes**

Les paramètres des capteurs d'humidité à base de matériaux céramiques comme couche hygroscopique (sensibilité, plage d'humidité, temps de réponse, stabilité, etc.) dépendent fortement de l'épaisseur, de la densité de la couche poreuse et de la taille des pores [Banerjee and Sengupta, 2002; Mittal et al., 2015]. Par exemple, le temps de réponse est généralement limité par la vitesse de diffusion de la vapeur d'eau au niveau de la couche hygroscopique [Tang et al., 2015; Tranter et al., 2017]. Cela signifie que les temps de réponse et de récupération sont contrôlés par la taille des pores [Hong-Tao et al., 1989].

Il est également clair, du point de vue empirique, que, pour les capteurs dotés de propriétés très sensibles à l'humidité sur une large plage, il est nécessaire d'utiliser un matériau céramique avec un grand volume de pores et une large dispersion des tailles de pores de nano à macro pores [Traversa, 1995]. Les diamètres et les profondeurs des pores peuvent être contrôlés par les paramètres technologiques tels que la concentration et la température de l'électrolyte et la densité de courant dans le cas de l'anodisation de l'aluminium ou bien alors des conditions de synthèse par la voie Sol-Gel (concentration des réactifs, milieu acide ou basique...). Par conséquent, la limite de détection pourrait être très faible en réduisant la taille des pores car les traces de vapeur d'eau sont piégées au niveau des pores les plus petits (l'humidité détectable minimale diminue lorsque le rayon des pores diminue) ; ce qui serait bénéfique dans le cas du suivi du séchage des bétons réfractaires. En particulier, [Chen et al. 1990] ont atteint une sensibilité aussi faible que 1ppmv avec une couche d'oxyde d'aluminium en optimisant la taille des pores.

#### 1.4.2.2.4. Vieillessement des oxydes

Comme cela a été démontré en ce qui concerne les capteurs d'humidité résistifs utilisant un oxyde comme couche hygroscopique, la résistance de base de l'oxyde augmente progressivement pendant son fonctionnement. Cette dérive semble être liée à la formation de groupes OH stables à la surface, ce qui entrave la conduction ionique par le mécanisme de Grotthuss (pas de transfert de proton à l'eau physisorbée) [N.Yamazoe, 1986]. La présence de dérive avec le temps est l'un des principaux inconvénients des capteurs d'humidité résistifs à base d'oxyde métallique. L'élimination de cette dérive nécessite un recalibrage périodique du capteur. Pour surmonter ce phénomène défavorable, il a été proposé d'utiliser un nettoyage thermique à des températures supérieures à 400°C avant chaque utilisation. Yagi et al. ont montré que, dans de nombreux cas, un cycle de nettoyage par chauffage une fois par jour suffit pour récupérer les performances du capteur [Yagi, 1992]. Ces hydroxyles stables liés à la surface sont donc éliminés avec un traitement thermique à 400°C.

Aussi bien les oxydes d'aluminium ou de silicium sont confrontés à ce problème de vieillissement. Mais compte tenu du fait que le séchage des bétons réfractaires se fait à une température supérieure à 400°C, ce mécanisme de vieillissement n'aura pas lieu.

#### 1.4.2.2.5. Bilan sur les oxydes d'aluminium et de silicium

Parmi les oxydes d'aluminium et de silicium, le dernier semble le mieux adapté à notre problématique. En effet, l'oxyde de silicium, contrairement à l'oxyde d'aluminium, est stable lorsqu'il est exposé à forte humidité. Dans le cadre de ce travail, nous privilégions une méthode de synthèse dite de chimie douce ; c'est-à-dire la voie Sol-Gel. La température de traitement thermique pour la formation de la phase  $\gamma$  de l' $Al_2O_3$  qui est plus sensible à l'humidité est de 600°C. A cette température, le substrat de niobate de lithium utilisé dans le cadre de ce travail se dégrade. L'oxyde de silicium utilisé est sous forme amorphe avec des traitements thermiques d'au moins 450°C. L'oxyde de silicium a également été testé sous humidité et à haute température (jusqu'à 210°C) et a montré une bonne stabilité. Néanmoins, l'oxyde d'aluminium présente une meilleure sensibilité aux traces d'humidité (< 1% RH) par rapport à l'oxyde de silicium ( $\geq$  4% RH). Le tableau 1-4 montre les avantages et les inconvénients de chacun des oxydes d'aluminium et de silicium.

Tableau 1-4 : Avantages et inconvénients des oxydes d'aluminium et de silicium

Paramètre	Plus bas RH détectée (%)	Stabilité sous humidité	T. sous humidité testée (°C)
Oxyde d'aluminium	< 1	-	85
Oxyde de silicium	4	+	210

## Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons passé en revue dans un premier temps les différents types de capteurs d'humidité, leur mode de fonctionnement ainsi que leur état de l'art. Il en ressort de cette étude que les capteurs d'humidité basés sur les transducteurs interdigités à ondes acoustiques de surface sont les plus à même de répondre à notre application. En effet, il est possible de choisir les matériaux constitutifs (substrat piézoélectrique, électrodes et couche sensible) en fonction de nos contraintes en particulier la tenue en température. Il est également possible d'insérer ces capteurs dans une structure en béton contrairement au capteur à miroir refroidi ou le psychromètre.

Dans un second temps, nous avons fait une synthèse sur quelques matériaux polymères sensibles à l'humidité et susceptibles de répondre à notre application à température ambiante (suivi des structures en génie civil). Cette étude a montré que l'alcool polyvinylique (PVA) pourrait répondre à notre problématique.

En dernier lieu, nous avons fait également une synthèse sur deux oxydes métalliques, en particuliers, largement utilisés comme couche hygroskopique dans des applications de capteur d'humidité : l'oxyde d'aluminium et l'oxyde de silicium. L'oxyde d'aluminium est certes plus sensible aux bas taux de RH (jusqu'à 1 ppmv) mais il présente un changement allotropique de la phase  $\gamma$  ou amorphe à la boehmite ( $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) en présence d'une forte humidité (au bout de 24h sous 70% RH). La température d'élaboration de cet oxyde (600°C) par voie Sol-Gel est également problématique par rapport au substrat de niobate de lithium utilisé dans le cadre de ce travail. En revanche, l'oxyde de silicium ne présente pas un changement de phase et il est utilisé sous forme amorphe avec des traitements thermiques supérieurs ou égale à 450°C. Le plus bas taux de RH détecté avec l'oxyde de silicium amorphe est de 4% à température ambiante et il a montré une bonne stabilité sous humidité jusqu'à 210°C avec un capteur de type capacitif. L'oxyde de silicium semble donc convenir à notre application à haute température dans le cadre du séchage des bétons réfractaires.



## **Chapitre 2 : Généralités sur les capteurs de gaz SAW, modélisation et réalisation**

### **Sommaire**

Introduction .....	34
2.1. Les capteurs à ondes acoustiques de surface.....	34
2.1.1. Principe de fonctionnement des capteurs SAW .....	35
2.1.2. Choix de la fréquence de 30 MHz.....	38
2.1.3. Principe des capteurs de gaz SAW basé sur des lignes à retard .....	40
2.1.4. Mécanismes de perturbation des ondes acoustiques.....	40
2.1.4.1. L'effet "mass loading" .....	41
2.1.4.2. L'effet "viscoelastic loading" .....	42
2.1.4.3. L'effet "electric loading".....	42
2.1.5. Modification de la vitesse.....	43
2.1.6. Modélisation par éléments finis avec COMSOL de l'effet "mass loading" sur la vitesse .....	45
2.1.7. Atténuation des ondes SAW .....	48
2.2. Modélisation des caractéristiques électriques des capteurs SAW .....	50
2.2.1. Modèle électrique équivalent en parallèle des capteurs SAW .....	51
2.2.2. Modèle électrique équivalent en série des capteurs SAW .....	54
2.2.3. Calcul de l'impédance via le modèle en série et limites .....	56
2.2.4. Calcul de l'impédance via l'admittance (modèle en parallèle) .....	59
2.2.5. Résistance interne des capteurs SAW .....	61
2.2.6. Les pertes d'insertion .....	61
2.3. Généralités sur les procédés de fabrication des capteurs SAW .....	64
2.3.1. L'ablation par laser .....	64
2.3.2. L'impression par jet d'encre aérosolisé.....	65
2.3.3. La lithographie optique .....	66
2.4. Caractérisation expérimentale des champs de déplacement générés par les capteurs SAW 30 MHz réalisés.....	68
2.4.1. Montage des capteurs : découpe et connectique .....	68
2.4.2. Mesure des champs de déplacement avec l'UHF 120 .....	69
2.4.3. Mesure du niveau de l'amplitude des différentes configurations.....	70
Conclusion .....	72

## Introduction

Le développement des nouveaux fours à béton réfractaire et le suivi de l'humidité de structure du BTP exige l'élaboration de nouveaux capteurs, c'est-à-dire des dispositifs qui transforment une grandeur physique (le niveau d'un liquide, l'épaisseur d'un dépôt, la pression, la température, l'humidité dans une enceinte...) en une grandeur électrique (intensité ou tension électrique, fréquence d'une onde ou son déphasage par rapport à une référence). L'objectif de ce chapitre est de revenir sur les capteurs basés sur les dispositifs à ondes acoustiques ainsi que sur les mécanismes d'interaction des ondes avec la couche sensible à l'humidité qui sont à la base de la réponse des capteurs SAW. Une partie sera dédiée à la modélisation des caractéristiques électriques, aux méthodes de réalisation des capteurs et enfin à la caractérisation acoustique des capteurs réalisés dans le cadre de ce travail. La modélisation des caractéristiques électriques des capteurs SAW est un élément essentiel avant leur réalisation. En effet, cette modélisation permet de prévoir les caractéristiques électriques telles que l'impédance ainsi que les pertes d'insertion. Pour ces dispositifs, une adaptation d'impédance entre le transducteur et le générateur est essentielle pour avoir un certain niveau d'énergie exploitable. Cette modélisation électrique permet de comprendre la réponse électroacoustique des capteurs. Ainsi, dans ce chapitre, nous allons utiliser le modèle électrique équivalent en parallèle des électrodes interdigitées. Ce modèle proposé par Smith et al. constitue un outil efficace pour l'analyse et la simulation des transducteurs interdigités [Smith et al., 1969].

Cette étude nous permettra, en définitive, de:

- Comprendre le principe de fonctionnement des capteurs d'humidité basés sur des ondes acoustiques de surface;
- Décrire les mécanismes d'interaction des ondes acoustiques de surface avec des couches sensibles à l'humidité. Ces mécanismes sont à la base de la réponse des capteurs SAW ;
- Modéliser les caractéristiques électriques des capteurs SAW, de réaliser et de confronter modélisation et expérimentation ;
- Et enfin caractériser acoustiquement les capteurs SAW 30 MHz réalisés.

### 2.1. Les capteurs à ondes acoustiques de surface

Les capteurs d'espèces chimiques gazeuses ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ...) basés sur les dispositifs à ondes acoustiques de surface sont largement étudiés aujourd'hui. Cet engouement pour ce type de capteurs est dû au confinement de l'énergie des SAW à l'extrême surface du substrat piézoélectrique (de l'ordre d'une longueur d'onde). Cela rend ces capteurs particulièrement sensibles aux aspects environnementaux. Le développement des capteurs SAW est également lié au développement des techniques ultrasonores ces dernières années.

Ce fut les frères Pierre et Jean Curie qui ont découvert l'effet piézoélectrique en observant certains cristaux se polariser électriquement lorsqu'ils sont soumis à une sollicitation mécanique. Par ailleurs, Lord Rayleigh a démontré la possibilité de faire propager des ondes acoustiques à la surface des matériaux solides. Ces ondes de surface sont également appelées ondes de Rayleigh dans le cas d'un substrat simple ou mode de Rayleigh dans le cas d'une structure de type couche (s) sur substrat. Ce sont ces derniers qui sont exploités dans le cas des capteurs d'humidité.

La plupart des capteurs à ondes acoustiques sont configurés comme des lignes à retards. Ces dernières sont constituées de deux paires d'électrodes (une paire d'électrode pour générer les SAW et une paire d'électrode pour les détecter, voir figure 2-1).

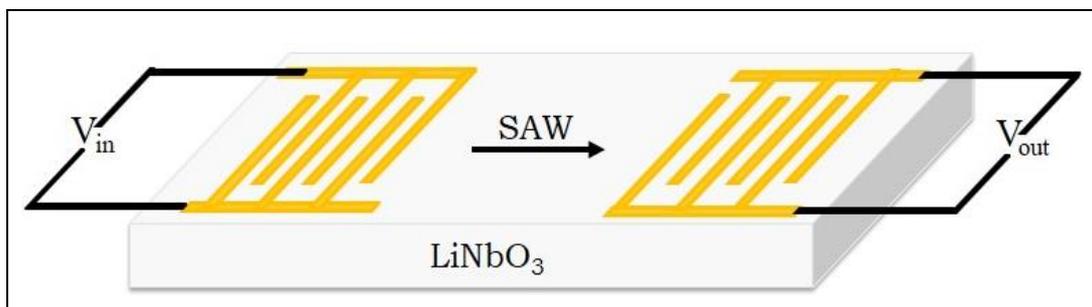


Figure 2-1 : Structure capteur SAW avec ligne à retard

Cependant, il est également possible d'envisager les résonateurs SAW qui sont aussi très attractifs en raison de leur largeur de bande plus étroite ainsi que leur facteur de qualité (Q) supérieur à celui des lignes à retard [Penza and Cassano, 2000]. Cela conduit à une réduction des interférences fréquentielles et par conséquent à des faibles niveaux de bruit. De plus, la stabilité des circuits oscillants à base de résonateurs SAW est meilleure que celle des circuits oscillants à base de lignes à retard SAW. Toutefois, les capteurs SAW LAR sont, dans notre cas, plus adaptés car les SAW vont se propager sur toute une surface recouverte d'une couche sensible à l'humidité.

### 2.1.1. Principe de fonctionnement des capteurs SAW

Un transducteur interdigité est constitué de deux électrodes métalliques en forme de peignes qui s'entrecroisent avec une distance de recouvrement des doigts  $w_a$  (voir figure 2-2).

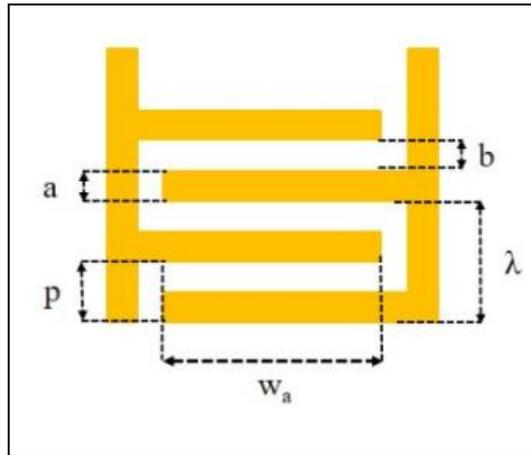


Figure 2-2: Schéma des électrodes interdigitées ;  $a$  : largeur des doigts ;  $b$  : espacement entre deux doigts ;  $p$  : la période ;  $\lambda$  : longueur d'onde ;  $w_a$  : largeur de recouvrement

Les électrodes sont déposées sur un substrat piézoélectrique (dans notre cas du niobate de lithium,  $\text{LiNbO}_3\text{-XY+128}$ , voir figure 2-3) de sorte que lorsqu'une tension électrique  $U$  est appliquée entre ces deux électrodes, il en résulte une accumulation de charges dont les signes s'alternent d'un doigt à l'autre. Cela implique la création d'un champ électrique entre chaque paire de doigts. L'association de l'effet piézoélectrique du substrat et de ce champ entraîne des dilatations et des compressions dans le matériau créant ainsi des déplacements. Ce sont ces déplacements qui créent les ondes de surface dont la direction de propagation est perpendiculaire aux doigts des électrodes.

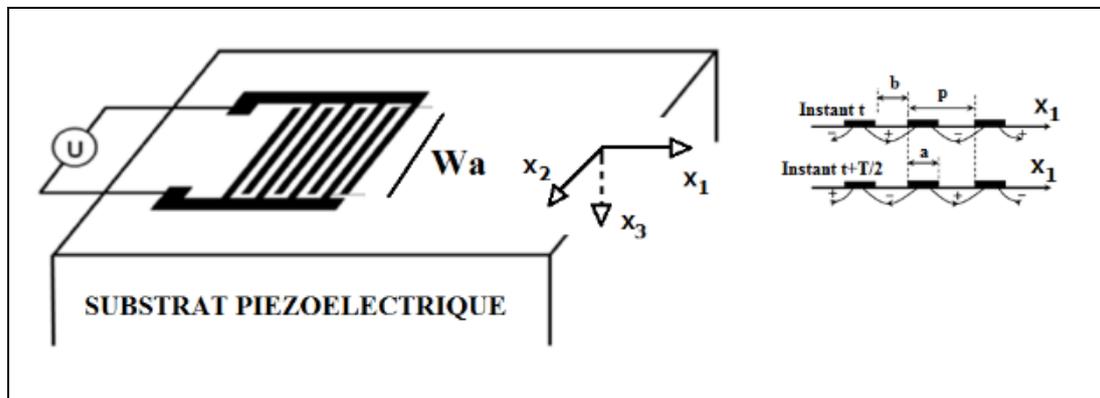


Figure 2-3: Schéma d'un transducteur interdigité [D.Fall, 2016]

Lorsque la tension appliquée est sinusoïdale, les vibrations s'ajoutent de façon constructive seulement si la distance ( $p$ ) est égale à une demi-longueur d'onde de l'onde de Rayleigh, produisant ainsi des ondes acoustiques de surface. Elles sont émises de chaque côté du transducteur. La fréquence  $f_0$  qui correspond à cet effet cumulatif est appelée fréquence de synchronisme ou fréquence de résonance définie par :

$$f_0 = \frac{V_R}{2 * p}$$

Eq.2-1

Avec :

- $V_R$ : vitesse de propagation des ondes de Rayleigh dans le substrat.

Pour un transducteur à N paires de doigts (soient 2.N électrodes), la réponse fréquentielle se déduit de sa réponse impulsionnelle. Une brève impulsion appliquée aux électrodes, tenant compte du temps du passage de l'onde de Rayleigh entre deux doigts d'électrodes, excite simultanément les différentes parties du transducteur. Ainsi, puisque le champ électrique s'inverse à chaque intervalle entre doigts d'électrodes, le signal élastique émis a une période spatiale ou longueur d'onde  $\lambda$  qui est égale à:

$$\lambda = 2 * p$$

Eq.2-2

Sa durée temporelle (t) est définie par :

$$t = \frac{\lambda * N}{V_R} = \frac{N}{f_0}$$

Eq.2-3

Notons que la longueur active (L) est définie par :

$$L = \lambda * N$$

Eq.2-4

La bande passante  $\Delta(f)$  à -3dB est définie par [Royer, 1999]:

$$\Delta(f) = \frac{0,885}{N} * f_0$$

Eq.2-6

Grâce à la réciprocité du phénomène piézoélectrique, il est possible de réceptionner l'onde qui s'est propagée, sous forme d'une tension électrique à l'aide d'un autre transducteur interdigité du même type. Le signal ainsi reçu est retardé et atténué par rapport au signal émis, ce type de configuration permet de réaliser des filtres ou ligne à retard. Dans ce dernier cas particulier l'amplitude de la tension électrique détectée augmente à partir de l'instant  $\tau$  défini par :

$$\tau = \frac{l}{V_R}$$

Eq.2-7

Avec :

- $l$  : distance séparant les deux paires d'électrodes interdigitées.

A partir de cet instant  $\tau$ , le front avant du train d'ondes élastiques atteint la première paire de doigts d'électrodes interdigitées du récepteur. Lorsque les transducteurs émetteur et récepteur

disposent du même nombre de paires d'électrodes, l'amplitude du train d'ondes passe ensuite à un maximum à l'instant  $\tau + t$  lorsque tous les doigts d'électrodes du récepteur sont simultanément excités puis décroît (voir figure 2-4). La réponse impulsionnelle totale, sous forme triangulaire et de durée  $2t$  est la fonction d'autocorrélation de la réponse d'un des transducteurs. Ainsi, la réponse fréquentielle d'une ligne à retard à deux transducteurs identiques est donc une courbe en  $[(\sin x)/x]^2$  et sa bande passante est définie par [Royer, 1996]:

$$\Delta(f) = \frac{0,635}{N} * f_0$$

Eq.2-8

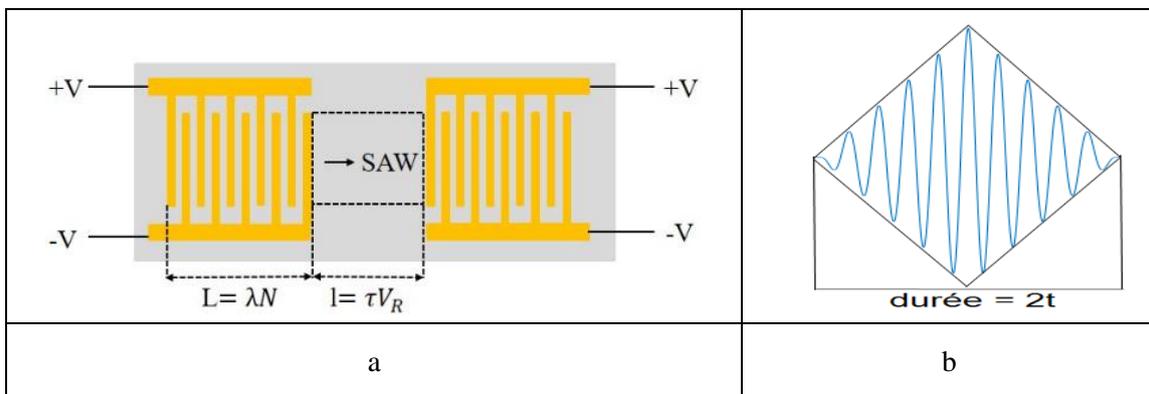


Figure 2-4: Configuration et réponse d'un capteur SAW ; (a) : Configuration ligne à retard avec émetteur et récepteur identiques ; (b) : durée de la réponse

### 2.1.2. Choix de la fréquence de 30 MHz

Nous avons choisi de développer dans cette étude des capteurs de type SAW dont la fréquence de travail est aux alentours de 30 MHz. Le choix de cette fréquence a été motivé par plusieurs considérations en prenant en compte des aspects dimensionnel, d'atténuation et de surface active.

Un premier élément à prendre en compte était la taille occupée par un capteur SAW composé d'une paire d'électrodes imbriquées pour la génération des SAW, d'une paire d'électrodes imbriquées pour la détection des SAW et d'une zone de propagation (ligne à retard, LAR) entre l'émission et la réception. L'émetteur et le récepteur interdigités sont composés de plusieurs électrodes afin de garantir un niveau d'énergie suffisant et la largeur de chacune des électrodes ainsi que de l'écart entre deux électrodes consécutives ont une valeur égale à la longueur d'onde des SAW divisée par quatre. La longueur des électrodes doit être également suffisante pour assurer d'une part une conversion de l'énergie électromécanique suffisante et d'autre part limiter la divergence (diffraction) des faisceaux ultrasonores. En général, il est admis que cette longueur doit au moins être égale à 20 longueurs

d'onde. Ainsi, puisque la longueur d'onde est inversement proportionnelle à la fréquence, au plus la fréquence des ondes SAW sera importante au plus la surface occupée par le capteur SAW sera limitée.

D'autre part, dans cette phase d'optimisation des capteurs d'humidité, nous avons opté pour la réalisation de ces capteurs sur des wafers (pastilles) en niobate de lithium dont le diamètre est de 3 pouces (7,62 mm). Etant donné les processus de fabrication et de mise au point de ces capteurs (voir détails dans la suite de ce chapitre), nous avons eu intérêt à réaliser un maximum de capteurs par wafer et par conséquent à privilégier une haute fréquence de travail. Ces considérations, nous ont conduits à privilégier une fréquence supérieure à 20 MHz. Cette fréquence a permis également de considérer des wafers dont l'épaisseur ne doit excéder 1 mm pour assurer la condition sur la propagation des ondes de surface (épaisseur  $> 5$  longueurs d'onde).

La deuxième considération à prendre en compte est l'atténuation qui peut prendre naissance à la fois au cours de la propagation des ondes SAW mais aussi dans les connexions filaires entre le capteur et le générateur et l'oscilloscope. L'atténuation des SAW au cours de leur propagation est directement liée à la fréquence des ondes. L'atténuation augmente fortement en haute fréquence et ce phénomène sera d'autant plus marqué par le fait que la couche sensible à l'humidité, placée entre les électrodes de l'émetteur, atténue également les SAW. A cela vient s'ajouter les atténuations dans la chaîne de mesure lié au fait qu'il existe une liaison filaire de plusieurs mètres entre le capteur SAW et les autres éléments de la chaîne. Compte tenu du fait que les tests effectués dans le béton et en haute température ont exigés de maintenir une certaine distance pour éviter toute détérioration des appareils de génération et de détection, nous avons choisi de considérer systématiquement une longueur de 3 mètres entre le capteur et le générateur d'une part et l'oscilloscope d'autre part. Ces contraintes liées aux atténuations, nous ont ainsi imposé de choisir une fréquence pas trop élevée (inférieure à 50 MHz).

Enfin, il a été important de tenir compte de la surface sensible à l'humidité et à sa taille pour que la zone d'interaction entre les SAW et celle-ci soit suffisante pour assurer une bonne sensibilité du capteur.

Toutes ces considérations nous ont conduits à choisir une fréquence de travail située aux alentours de 30 MHz. Dans ces conditions, la taille de chaque IDT (émetteur et récepteur) a été, pour 10 paires d'électrodes, aux alentours de  $1,3 \text{ mm}^2$ , la zone sensible aux alentours de  $42 \text{ mm}^2$  et au final la surface totale du capteur d'humidité aux alentours de  $50 \text{ mm}^2$ . Cela nous a permis de réaliser environ 10 capteurs par wafer (de diamètre 3 pouces) et dans la suite de l'étude, il sera démontré que ce choix de fréquence a tout à fait été pertinent.

### 2.1.3. Principe des capteurs de gaz SAW basé sur des lignes à retard

Les dispositifs SAW basés sur des lignes à retard ont été rapportés comme capteur de gaz en 1979 par H. Wohltjen et R. Dessy [Wohltjen and Dessy, 1979]. Ces dispositifs ont l'avantage de pouvoir s'affranchir des effets indésirables tels que la température et la pression par l'utilisation d'une référence identique; c'est-à-dire une mesure par différentiation. La partie de la surface parcourue par les ondes acoustiques entre émetteur et récepteur est recouverte d'une couche sensible au gaz en question (azote, alcool, humidité..., voir figure 2-5). L'application d'un champ électrique aux bornes des électrodes interdigitées de l'émetteur permet de traduire l'énergie Electrique en énergie Mécanique (EM) sous forme de contraintes et dilatations alternées (ondes de surface) par le substrat piézoélectrique ; c'est l'effet piézoélectrique indirect. Ces ondes de surface se propagent ainsi de l'émetteur vers le récepteur qui à son tour convertira l'énergie mécanique en une tension électrique (conversion Mécanique – Electricque, ME) ; c'est l'effet piézoélectrique direct. Les paramètres de propagation des ondes SAW tels que la vitesse et le niveau de l'amplitude (atténuation) sont ainsi affectés par la quantité de gaz adsorbée par la couche.

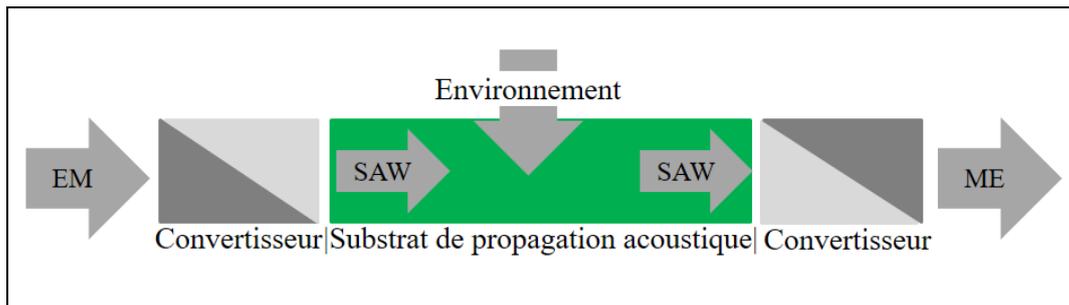


Figure 2-5: Principe de fonctionnement des capteurs IDT basés sur des lignes à retard, LAR

### 2.1.4. Mécanismes de perturbation des ondes acoustiques

Lors de l'utilisation des dispositifs SAW comme capteur de gaz, la réponse mesurée résulte de la perturbation des caractéristiques de propagation des ondes acoustiques, en particulier la vitesse et le niveau de l'amplitude. La propagation de l'onde SAW dans un milieu piézoélectrique génère à la fois une déformation mécanique et un champ électrique (apparition de charges en surface). Ainsi, un couplage mécanique et électrique entre les ondes SAW et la couche déposée sur leur parcours est possible. Le processus de sorption modifie la vitesse et atténue le niveau d'amplitude des ondes acoustiques. De manière générale, ces deux paramètres peuvent être perturbés par un certain nombre de facteurs, chacun représentant une réponse possible du capteur. Parmi ces facteurs, il y a les effets du chargement massique ( $m$ ) ou "mass loading", les effets de la conductivité électrique ( $\sigma$ ) ou "electric loading" et enfin les effets d'élasticité ( $c$ ) liés à la prise d'humidité ou "viscoelastic loading".

Ces trois effets sont directement liés à l'interaction des ondes SAW avec les couches sensibles à l'humidité alors que les effets comme la température, la pression, ... sont liés à la lame piézoélectrique. Ces effets peuvent donc être éliminés par différenciation par rapport à un capteur référence identique mais sans couche sensible à l'humidité.

Dans le cadre de ce travail, par la suite, nous utiliserons cette méthode de différenciation pour éliminer les effets de la température dans la plage de 10°C à 40°C pour les capteurs SAW basse température. Mais pour les capteurs haute température (jusqu'à 450°C), nous comparerons les mesures expérimentales dans la plage de 20°C à 80°C avec une méthode d'estimation de cet effet de la température sur le décalage temporel. Pour des températures supérieures à 80°C, nous utiliserons une projection de cette courbe de mesure (pente).

#### 2.1.4.1. L'effet "mass loading"

L'interaction la plus simple à expliquer et généralement retenue pour expliquer la réponse des capteurs de gaz basés sur des dispositifs à ondes acoustiques est celle due aux variations de la masse rencontrée par les ondes acoustiques. La charge massique est de nature similaire à celle observée dans la microbalance à cristal de quartz (QCM) exprimée par l'équation de Sauerbrey dans le cas des ondes de cisaillement (shear waves) [Yuan et al., 2016]:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho * \mu}} * \Delta m$$

Eq.2-10

Avec :

- $\Delta f$  : variation de fréquence lors de la prise de masse ;
- $f_0$  : fréquence de résonance ;
- $A$  : la surface active ;
- $\rho$  : densité du quartz ;
- $\mu$  : module de cisaillement du quartz ;
- $\Delta m$  : variation de la masse à la surface du substrat de quartz.

Il a été montré que la résolution massique des capteurs de gaz basés sur des dispositifs SAW peut atteindre 100 pg/cm<sup>2</sup> [Ricco and Martin, 1991].

### 2.1.4.2. L'effet "viscoelastic loading"

Cet effet est particulièrement important pour les couches polymériques. Pour décrire les propriétés mécaniques d'un polymère isotrope linéaire, nous utilisons un module de masse ( $K_b$ ) et un module de cisaillement ( $G$ ). Sous déformation sinusoïdale,  $K_b$  et  $G$  sont représentés par des nombres complexes [Ferry, 1980]:

$$K_b = K_b' + jK_b'' \quad \text{Eq.2-11}$$

$$G = G' + jG'' \quad \text{Eq.2-12}$$

Les parties réelles représentent la composante de la contrainte en phase avec la déformation et donnant lieu à l'énergie emmagasinée dans la couche polymérique ( $K_b'$  et  $G'$  sont appelés module de stockage). Les parties imaginaires représentent la composante de la contrainte en quadrature de phase (décalé de  $90^\circ$ ) par rapport à la déformation et entraînant une dissipation de puissance dans la couche ( $K_b''$  et  $G''$  sont appelés module de perte) [Tashtoush et al., 1998]. Ainsi, la partie réelle du module de cisaillement participe à la modification de la vitesse alors que la partie imaginaire participe à l'atténuation des ondes SAW.

### 2.1.4.3. L'effet "electric loading"

Le troisième mécanisme influençant la réponse des capteurs de gaz SAW considérés ici est l'interaction acousto-électrique. Cette interaction provient de la propagation des ondes SAW sur le substrat piézoélectrique. En effet, lors de leur propagation, les ondes SAW génèrent une couche de charges électriques liées à la surface du substrat piézoélectrique (voir figure 2-6). Le champ électrique évanescent  $E$  associé à cette couche de charges électriques s'étend dans le fluide (gaz comme l'humidité) adjacent et se couplant ainsi aux ions contenus dans le fluide ( $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans le cas de l'humidité). Ce couplage électrique entre les charges à la surface du substrat piézoélectrique générées par la déformation mécanique et les porteurs de charges attirés par le processus de sorption à la surface de la couche décroît de manière exponentielle avec la distance substrat/porteur de charge. Le champ électrique  $E$  a une longueur de désintégration de  $\lambda/2\pi$  et le couplage ionique s'étend sur plusieurs microns dans le fluide. Les mouvements ioniques induits résultants de ce couplage acousto-électrique entraînent une perturbation de la vitesse et une atténuation des ondes SAW [Martin et al., 1989].

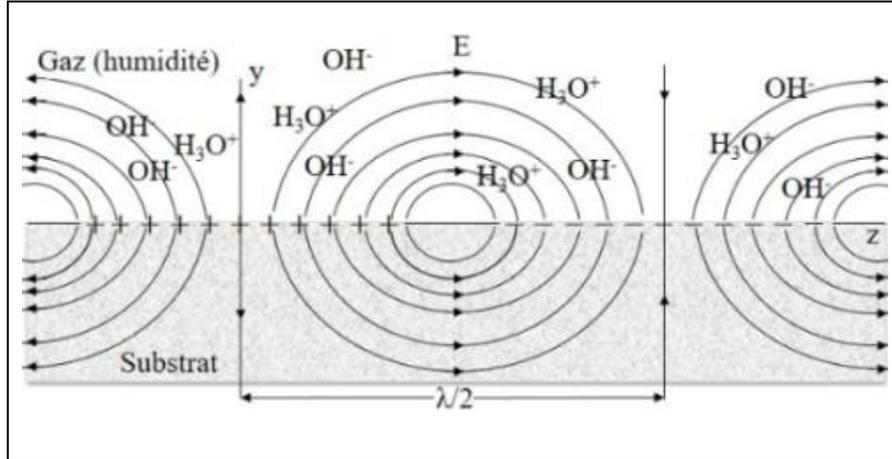


Figure 2-6: Propagation des ondes SAW sur un substrat piézoélectrique générant un champ électrique évanescent qui s'étend dans le fluide adjacent et couplé aux ions contenus dans le fluide

[D.S.Ballandine, 1997]

Le dépôt d'une couche métallique entre le substrat et la couche sensible au gaz en question permet d'éliminer la contribution due à la perturbation du champ électrique dans la réponse SAW. En effet, cette couche métallique court-circuite le champ électrique générés par les charges à la surface du substrat piézoélectrique et permet ainsi d'éviter ce couplage acousto-électrique avec les porteurs de charges de la couche et ceux contenus dans le fluide [Penza and Anisimkin, 1999].

### 2.1.5. Modification de la vitesse

Les effets "mass loading", "electric loading" et " viscoelastic loading" contribuent simultanément à la variation de la vitesse. Cette variation due à ces trois mécanismes est ainsi représentée par la relation suivante [Cheeke et al., 1996]:

$$\frac{\Delta v}{v_0} = -\frac{c_m f_0}{A} * \Delta m + 4c_e \frac{f_0}{v_0^2} (\Delta h G') - \frac{K^2}{2} \Delta \left[ \frac{\sigma_s^2}{\sigma_s^2 + v_0^2 C_s^2} \right]$$

Eq.2-13

Avec :

- $v_0$  : vitesse des ondes SAW sur le substrat piézoélectrique ;
- $c_m$  : coefficient de masse du substrat piézoélectrique ;
- $f_0$  : fréquence de résonance propre du dispositif ;
- $c_e$  : coefficient d'élasticité du substrat piézoélectrique ;
- $h$  : épaisseur de la couche ;
- $K^2$  : coefficient de couplage électromécanique du substrat piézoélectrique ;
- $\sigma_s$  : conductivité électrique de la couche ;
- $C_s = \varepsilon_p + \varepsilon_0$  : la capacité par unité de longueur du substrat piézoélectrique ;

- $\varepsilon_p = 4,8675. 10^{-10} F/m$ : permittivité effective du substrat piézoélectrique ;
- $\varepsilon_0 = 8,854187. 10^{-12} F/m$ : permittivité du vide.

D'après l'équation 2-13, la modification de la vitesse est bien la somme de trois contributions :

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_m + \left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_{hG'} + \left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_{\sigma_s}$$

Eq.2-14

- Une contribution du chargement massique ou effet "mass loading" :

$$\left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_m = -\frac{c_m f_0}{A} * \Delta m$$

Eq.2-15

- Une contribution viscoélastique ou effet "viscoelastic loading" :

$$\left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_{hG'} = 4c_e \frac{f_0}{v_0^2} (\Delta hG')$$

Eq.2-16

- Une contribution de la perturbation du champ électrique ou "electric loading" :

$$\left(\frac{\Delta v}{v_0}\right)_{\sigma_s} = -\frac{K^2}{2} \Delta \left[ \frac{\sigma_s^2}{\sigma_s^2 + v_0^2 C_s^2} \right]$$

Eq.2-17

Pour une couche parfaitement élastique (pas de perte de viscosité,  $G'' = 0$ ) comme pour la plus part des polymères, la variation du module de cisaillement est trop faible pour affecter l'atténuation des ondes SAW. Par conséquent, le module de cisaillement peut être écrit comme suit [Cheeke et al., 1996] :

$$G' = \mu \frac{\mu + \lambda}{2\mu + \lambda}$$

Eq.2-18

$\mu$  et  $\lambda$  sont les coefficients de Lamé définis par :

$$\lambda = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}$$

Eq.2-19

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

Eq.2-20

Avec :

- $E$  : module de Young ;

- $\nu$  : coefficient de poisson.

Ainsi, en combinant les équations 2-13 et 2-18, l'équation 2-13 s'écrit :

$$\frac{\Delta v}{v_0} = -\frac{c_m f_0}{A} * \Delta m + c_e f_0 h \Delta \left[ \frac{4\mu (\mu + \lambda)}{v_0^2 (2\mu + \lambda)} \right] - \frac{K^2}{2} \Delta \left[ \frac{\sigma_s^2}{\sigma_s^2 + v_0^2 C_s^2} \right]$$

Eq.2-21

Par la suite, nous allons étudier l'effet de la masse par modélisation et l'effet "electric loading" expérimentalement (voir chapitre 3).

### 2.1.6. Modélisation par éléments finis avec COMSOL<sup>®</sup> de l'effet "mass loading" sur la vitesse

Afin de montrer l'effet de la prise de masse sur la vitesse des ondes SAW, nous avons modélisé par éléments finis sur COMSOL<sup>®</sup> la prise de masse de la couche à volume constant. Pour ce faire, une lame piézoélectrique de LiNbO<sub>3</sub> (XY 128°) de diamètre 500  $\mu\text{m}$  est utilisée comme substrat. Ainsi, 10 paires d'électrodes sont déposées de part et d'autre de ce substrat (illustration avec 5 paires d'électrodes sur la voir 2-7) pour bénéficier de deux surfaces par calcul et gagner en temps de calcul. Les deux amortisseurs permettent d'absorber l'énergie des ondes SAW et d'éviter une réflexion dans le volume.

Ensuite, une couche polymérique d'acrylique plastique (nom COMSOL<sup>®</sup>) de 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est modélisée et placée sur le parcours des ondes SAW et sur les électrodes (voir figure 2-7). L'acrylique plastique possède relativement les mêmes caractéristiques que l'alcool polyvinylique utilisé dans ce travail (même masse volumique, voir chapitre 3). L'épaisseur de cette couche (5  $\mu\text{m}$ ) est également comparable à celle de la couche de PVA déposée (4,76  $\mu\text{m}$ ). Les caractéristiques de ce polymère sont représentées dans le tableau 2-1.

Tableau 2-1: Caractéristiques de l'acrylique plastique

Paramètres	Module d'Young	Masse volumique	Coefficient de poisson
	3,2 * 10 <sup>9</sup> Pa	1190 kg/m <sup>3</sup>	0,35

Les caractéristiques du substrat piézoélectrique utilisé ainsi que la configuration des électrodes sont représentées dans le tableau 2-2.

Tableau 2-2: Caractéristiques du substrat piézoélectrique et des électrodes

Matériau piézoélectrique			Électrodes			
Nom	Épaisseur (µm)	$V_{\text{Rayleigh}}$ (m/s)	$f_0$ (MHz)	$\lambda$ (µm)	Nbre. de doigts	$T_e$ (µs)
			$V/\lambda$	$V/f_0$		$1/f_0$
LiNbO <sub>3</sub> -XY+128°	500	4000	30	133	10	0,03

Les paramètres de modélisation par éléments finis sur COMSOL® sont regroupés dans le tableau 2-3.

Tableau 2-3: Paramètres de modélisation sur COMSOL®

Excitation (Burst)			Paramètres de modélisation			
$f_{\text{burst}}$ (MHz)	Tension c-à-c (V)	Nbre. de cycles	Maillage (µm)	Pas temporel (ns)	Temps max (µs)	Temps de calcul total
			Fine	$T_e/20$	$200 * T_e$	
30	20	10	Triangulaire	1,5	6	10 mn 37s

La figure 2-7 présente la géométrie de la modélisation.

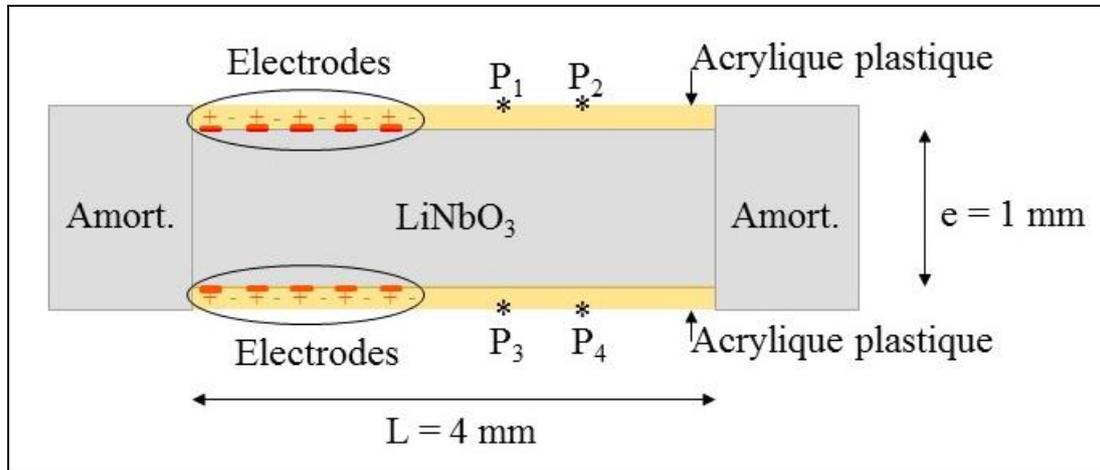


Figure 2-7 : Géométrie de la modélisation par élément fini avec  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  et  $P_4$  les points de détection

La figure 2-8 présente l'évolution du potentiel électrique et des déplacements induits à travers la couche et le substrat.

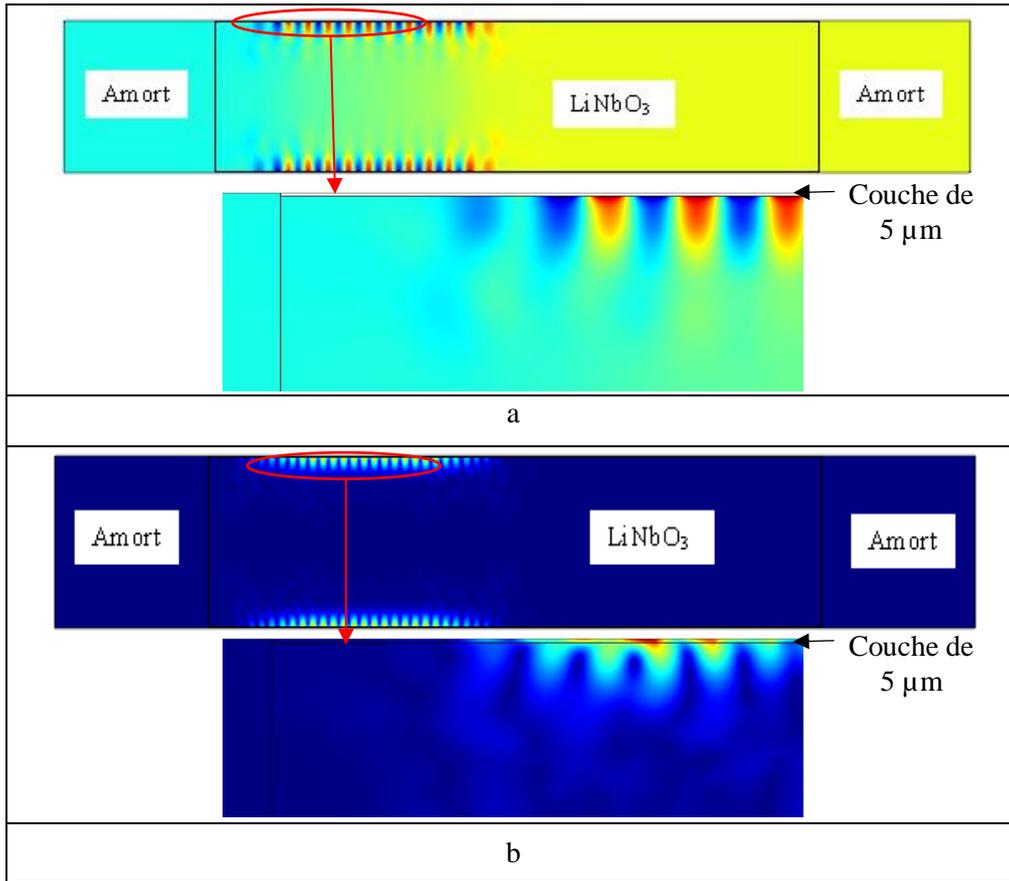


Figure 2-8: Modèle de modélisation de la propagation des ondes SAW sur COMSOL® ; (a) : potentiel ; (b) : déplacement

La figure 2-8.a montre que le potentiel électrique ne s'applique que sur la lame piézoélectrique de LiNbO<sub>3</sub> alors que sur la figure 2-8.b, les déplacements générés à travers ce potentiel électrique provoque des déplacements dans la couche.

Les vitesses obtenues de part et d'autre de la lame piézoélectrique sans couche ainsi que l'intervalle des deux points de détection sur le substrat sans couche sont présentées dans le tableau 2-4.

**Remarque :** les abscisses des deux points de détection de chaque cotés sont identiques

Tableau 2-4: Vitesses des ondes SAW sur substrat LiNbO<sub>3</sub> (XY 128°) sans couche

Position/Paramètre	Au-dessus du substrat (P <sub>2</sub> -P <sub>1</sub> )	Au-dessous du substrat (P <sub>4</sub> -P <sub>3</sub> )
$\Delta x * 10^{-4} (m)$	5	5
$\Delta t * 10^{-8} (s)$	12,9167	12,9167
Vitesse ( $\Delta x / \Delta t$ , m/s)	3871	3871

Le tableau 2-4 montre que les vitesses des ondes SAW sont identiques au niveau des deux côtés du substrat. Cela est rendu possible grâce aux absorbeurs qui empêchent les réflexions dans le

volume qui pourraient perturber la propagation des ondes SAW (vitesse). Les deux cotés sont ainsi utilisables pour comparer des vitesses.

Après le dépôt de la couche polymérique, nous avons augmenté la masse volumique correspondant à la masse d'une mole d'eau. Cette dernière correspond à 18,01528g. Les vitesses des ondes SAW obtenues sont représentées dans le tableau 2-5.

Tableau 2-5: Vitesses observées après dépôt de la couche et variation de sa masse volumique

Position/Paramètre	Couche de 5µm	Couche + une mole d'eau
$\Delta x * 10^{-4}(m)$	5	5
$\Delta t * 10^{-8}(s)$	17,2500	17,2917
Vitesse ( $\Delta x/\Delta t$ , m/s)	2898	2891

Le tableau 2-5 montre que le dépôt de cette couche sur les électrodes et sur le parcours des ondes SAW a provoqué une diminution d'environ 25% de la vitesse. L'augmentation de la masse volumique de 18,01528g (une mole d'eau) de la couche déposée réduit la vitesse d'environ 0,25%. Cette variation de la masse à volume constant (pas de gonflement), permet ainsi d'augmenter la masse rencontrée par les ondes SAW et par conséquent et d'évaluer son impact sur la vitesse. La variation de vitesse observée correspond à un retard de 5013,06 ps sur le temps de vol pour la masse d'une mole d'eau. Ce retard temporel nous permettra au chapitre 3 d'avoir une approximation de la masse maximale d'eau adsorbée et/ou absorbée à travers la couche d'alcool polyvinylique.

### 2.1.7. Atténuation des ondes SAW

Parmi les trois mécanismes de perturbation de la propagation des ondes SAW sur un substrat piézoélectrique revêtu d'une couche hygroscopique, seul les effets "electric loading" et " viscoelastic loading" atténuent ces ondes. L'effet "mass loading" ne participe pas à l'atténuation des ondes SAW [Tashtoush et al., 1998]. La contribution des deux effets sur l'atténuation est exprimée par la relation suivante [Cheeke et al., 1996] :

$$\frac{\Delta\alpha}{k} = 4c_e \frac{f_0}{v_0^2} \Delta(hG'') + \frac{K^2}{2} \Delta \left[ \frac{v_0 \sigma_s C_s}{\sigma_s^2 + v_0^2 C_s^2} \right]$$

Eq.2-22

Avec :

- $G''$  : partie imaginaire du module de cisaillement (perte d'énergie) ;
- $k = 2\pi/\lambda$  : est le nombre d'onde ;
- $\lambda$ : longueur d'onde.

D'après l'équation 2-22, l'atténuation est bien la somme de deux contributions :

$$\frac{\Delta\alpha}{k} = \left(\frac{\Delta\alpha}{k}\right)_{hG''} + \left(\frac{\Delta\alpha}{k}\right)_{\sigma_s}$$

Eq.2-23

- Une contribution viscoélastique ou effet "viscoelastic loading" :

$$\left(\frac{\Delta\alpha}{k}\right)_{hG''} = 4c_e \frac{f_0}{v_0^2} \Delta(hG'')$$

Eq.2-24

- Une contribution de la perturbation du champ électrique ou "electric loading" :

$$\left(\frac{\Delta\alpha}{k}\right)_{\sigma_s} = \frac{K^2}{2} \Delta \left[ \frac{v_0 \sigma_s C_s}{\sigma_s^2 + v_0^2 C_s^2} \right]$$

Eq.2-25

Pour une couche parfaitement élastique (pas de perte de viscosité,  $G'' = 0$ ), l'atténuation n'est affectée que par la perturbation du champs électrique ("electric loading") [Ricco and Martin, 1991] . Elle s'exprime sous la forme :

$$\frac{\Delta\alpha}{k} = \frac{K^2}{2} \Delta \left[ \frac{v_0 \sigma_s C_s}{\sigma_s^2 + v_0^2 C_s^2} \right]$$

Eq.2-26

Parmi les trois contributions à la base de la réponse des capteurs SAW, seule la perturbation du champ électrique ("electric loading") participe simultanément à la modification de vitesse et à l'atténuation de l'amplitude. Cette modification de vitesse et l'atténuation sont représentées par les équations 2-17 et 2-25 respectivement. Ainsi, le suivi de la conductivité électrique ( $\sigma_s$ ) de la couche sensible à l'humidité, par exemple, au fur et à mesure de la prise d'humidité permet de tracer simultanément les contributions de l' "electric loading" sur la modification de la vitesse et l'atténuation des ondes SAW (voir figure 2-9).

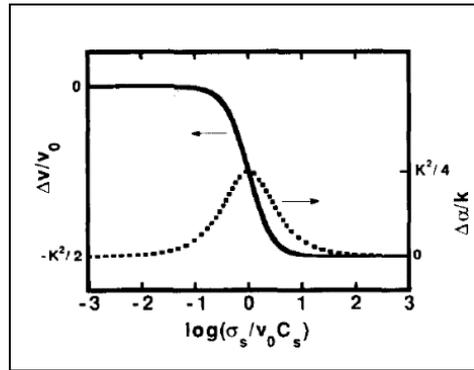


Figure 2-9: Contribution théorique de l' "electric loading" sur la modification de la vitesse (-) et l'atténuation (--) des ondes SAW [Ricco and Martin, 1991].

La contribution sur l'atténuation de l'amplitude des ondes SAW est maximale lorsque  $\sigma_s = C_s v_0$  [Ricco and Martin, 1991].

Dans ce travail, le dépôt d'une couche métallique entre le substrat et la couche de PVA nous a permis de diagnostiquer les variations du niveau de l'amplitude en fonction de la prise d'humidité et par conséquent l'élasticité de ce polymère.

## 2.2. Modélisation des caractéristiques électriques des capteurs SAW

Pour la modélisation des caractéristiques électriques des capteurs SAW nous utilisons le modèle électrique équivalent en parallèle des IDTs. Ce modèle proposé par Smith et al constitue un outil efficace pour l'analyse et la simulation des transducteurs interdigités [Smith et al., 1969]. Le but de cette étude est de prévoir les caractéristiques électriques, pour une fréquence de résonance donnée (30 MHz), la résistance électrique, la bande passante ainsi que les pertes d'insertion. Pour ce faire, nous avons respecté un certain nombre de condition :

- Le ratio épaisseur du substrat piézoélectrique sur la longueur d'onde doit être supérieur ou égale à 3. Pour les capteurs 30 MHz, ce ratio est égal à 3,25.
- L'épaisseur des électrodes  $h$  est choisie de tel sorte que la hauteur de métallisation ( $h/\lambda \ll 1\%$ ) afin de réduire considérablement les réflexions inter-électrodes dues aux discontinuités des doigts [Campbell, 1998]. Pour les capteurs 30 MHz, le rapport  $h/\lambda$  est égal à 0,25%.
- Le faisceau d'ondes de Rayleigh sortant de l'émetteur s'élargit. Cette diffraction est préjudiciable si la largeur de recouvrement du transducteur n'est pas plusieurs fois supérieure à la longueur d'onde. Le récepteur ne capte alors qu'une partie du faisceau. [Soluch, 1998] ont montré que pour éviter ces phénomènes de diffraction de l'onde de Rayleigh, la largeur de recouvrement doit être supérieure ou égale à 20 fois la longueur d'onde ( $wa \geq 20 * \lambda$ ). Cette condition est prise en compte pour la largeur de recouvrement.

**Remarque :** les paramètres électriques des IDTs sont expliqués dans l'annexe 1 et la méthode de modélisation des IDTs basés sur les circuits équivalents notamment le schéma électrique équivalent "crossed-field" proposé par Smith est exposée dans l'annexe 2.

### 2.2.1. Modèle électrique équivalent en parallèle des capteurs SAW

Du point de vue de la source d'excitation, chaque transducteur se comporte comme une capacité en parallèle avec une résistance de rayonnement (voir figure 3, annexe 2). L'admittance électrique est ainsi constituée d'une capacité statique et d'une admittance de rayonnement. Cette dernière est composée d'une partie réelle, la conductance et d'une partie imaginaire, la susceptance. A la fréquence de résonance ( $\alpha = \pi/2$ ), l'admittance électrique (Eq.14, annexe 2) tend vers l'infini, ainsi pour la caractérisation électrique une approximation s'impose (développement de la tangente autour de  $f_0$ ). Nous pouvons donc aux alentours de la fréquence de résonance du capteur, modéliser le port électrique de la figure 2 (annexe 2) par le circuit équivalent en parallèle de la figure 2-10.

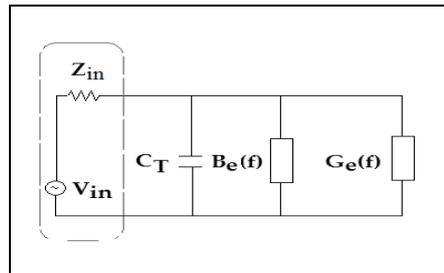


Figure 2-10 : Admittance électrique équivalent en parallèle du port 3

L'expression de l'admittance électrique du schéma électrique en parallèle est définie par [Royer, 1996]:

$$Y(f) = G(f) + i(B(f) + 2\pi f C_T)$$

Eq.2-27

Avec :

- $G(f)$  : conductance de rayonnement ;
- $B(f)$  : susceptance de rayonnement ;
- $C_T$  : capacité statique ;
- $V_{in}$  : tension d'entrée ;
- $Z_{in}$  : impédance de la source ( $Z_{in} = 50 \Omega$ ).

L'équation 2-27 montre que l'admittance électrique est composée de deux contributions :

$$Y(f) = Y_{ea}(f) + Y_{es}(f)$$

Eq.2-28

- Une contribution électroacoustique (conductance et susceptance de rayonnement) :

$$Y_{ea}(f) = G(f) + iB(f)$$

Eq.2-29

- Une contribution électrostatique (capacité statique) :

$$Y_{es}(f) = i2\pi f C_T$$

Eq.2-30

Pour exprimer l'admittance électrique en fonction des caractéristiques du capteur, il convient de déterminer la réponse impulsionnelle  $h(t)$  et la réponse fréquentielle  $H(f)$  correspondant à la transformée de Fourier de  $h(t)$ . Ainsi cette réponse impulsionnelle correspond à la dérivée de la réponse à l'échelon, elle est par hypothèse une sinusoïde de fréquence  $f_0 = V_R/2p$  et de durée  $t = N/f_0$  [Royer, 1996]. Elle est définie par :

$$\begin{cases} h(t) = \pi k (f_0)^{\frac{3}{2}} \cos(2\pi f_0 t) \sqrt{2C_1} & \text{pour } 0 \leq t \leq \frac{N}{f_0} \\ h(t) = 0 & \text{ailleurs} \end{cases}$$

Eq.2-31

Avec :

- $C_1 = \frac{C_0}{w_a}$  : la capacité par paire de doigt et par unité de longueur.

L'énergie totale l'onde SAW  $E(f)$  irradiée par l'IDT dans les deux directions est calculée à partir de la réponse fréquentielle  $H(f)$ .

$$E(f) = 2 * |H(f)|^2$$

Eq.2-32

$$E(f) = 2 \left( \pi k N \sqrt{\frac{f_0 C_1}{2}} \left( \frac{\sin(x)}{x} \right) \right)^2$$

Eq.2-33

$$x = N\pi \frac{f - f_0}{f_0}$$

Eq.2-34

Avec :

- $N$  : nombre de paires d'électrodes ;
- $f_0$  : fréquence de résonance ;
- $k$  : coefficient de couplage électromécanique du substrat piézoélectrique ;
- $C_1$  : la capacité par paire de doigt et par unité de longueur.

La conductance de rayonnement, partie réelle de l'admittance, est calculée à partir de l'énergie irradiée  $E(f)$  et de la largeur de recouvrement  $w_a$ , elle montre que l'énergie mécanique engendrée par le transducteur est égale à l'énergie électrique dissipée [Smith et al., 1969] :

$$G(f) = 2w_a |H(f)|^2 \quad \text{Eq.2-35}$$

$$G(f) = \pi^2 k^2 N^2 f_0 C_1 w_a \left( \frac{\sin(x)}{x} \right)^2 = G_0 \left( \frac{\sin(x)}{x} \right)^2 \quad \text{Eq.2-36}$$

Avec  $G_0$ , la conductance de rayonnement à la fréquence de résonance [Royer, 1996] :

$$G_0 = \pi^2 k^2 N^2 f_0 C_1 w_a \quad \text{Eq.2-37}$$

[Campbell, 1998] a donné une expression approximée de  $G_0$  :

$$G_0 = 8k^2 N^2 f_0 C_1 w_a \quad \text{Eq.2-38}$$

La capacité statique pour N paires d'électrodes est définie par :

$$C_T = N w_a C_1 \quad \text{Eq.2-39}$$

$C_1$  est la capacité statique par paire de doigt et par unité de longueur. Pour une largeur de recouvrement constante, elle ne dépend que du taux de métallisation ( $\eta = a/p$ ) :

$$C_1 = (\varepsilon_p + \varepsilon_0) \frac{K\left(\sin\left(\eta \frac{\pi}{2}\right)\right)}{K\left(\cos\left(\eta \frac{\pi}{2}\right)\right)} \quad \text{Eq.2-40}$$

Avec :

- $K$  : intégrale elliptique de première espèce (fonction elliptique sur Matlab) des variables complémentaires  $\sin\left(\eta \frac{\pi}{2}\right)$  et  $\cos\left(\eta \frac{\pi}{2}\right)$  ;
- $\eta$  : taux de métallisation ;
- $a$  : largeur des électrodes ;
- $p$  : période des électrodes ;
- $\varepsilon_p = 4,8675 \cdot 10^{-10} \text{ F/m}$  : est la permittivité effective du substrat piézoélectrique ;
- $\varepsilon_0 = 8,854187 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$  : est la permittivité du vide.

Pour un taux de métallisation de 50% (*soit*  $\eta = \frac{1}{2}$  d'où  $\sin\left(\frac{\pi}{4}\right) = \cos\left(\frac{\pi}{4}\right)$ ), l'expression de la capacité  $C_1$  devient :

$$C_1 = (\varepsilon_p + \varepsilon_0)$$

Eq.2-41

La susceptance  $B(f)$  est la partie imaginaire de l'admittance électrique. Elle est obtenue en déterminant la transformée de Hilbert de la partie réelle de l'admittance, la conductance de rayonnement [Royer, 1996] :

$$B(f) = \pi^2 k^2 N^2 f_0 C_1 w_a \left( \frac{\sin(2x) - 2x}{2x^2} \right) = G_0 \left( \frac{\sin(2x) - 2x}{2x^2} \right)$$

Eq.2-42

### 2.2.2. Modèle électrique équivalent en série des capteurs SAW

De la même manière que pour l'admittance électrique, l'impédance électrique d'un capteur SAW est composée de la capacité statique ( $C_T$ ) et d'une impédance électrique. Cette dernière traduit l'émission d'ondes de surface et est constituée d'une partie réelle (résistance de rayonnement,  $R_f$ ) et d'une partie imaginaire (réactance de rayonnement,  $X_f$ ). Ainsi à la fréquence de résonance, pour obtenir l'impédance électrique, le port 3 du modèle "crossed-field" (figure 2, annexe 2) peut être modélisé par le circuit équivalent en série de la figure 2-11.

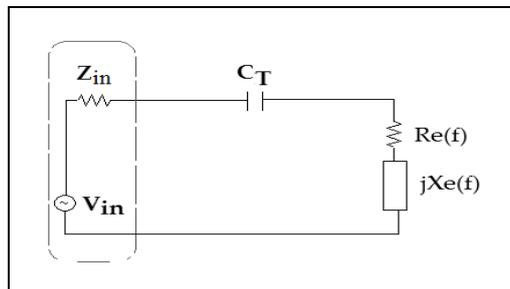


Figure 2-11 : modèle équivalent en série du port 3 [Mason, 1948]

Avec :

- $Re(f)$  : résistance de rayonnement ;
- $Xe(f)$  : la réactance de rayonnement ;
- $V_{in}$  : tension d'entrée ;
- $Z_{in}$ : impédance de la source ( $50\Omega$ ).

L'impédance électrique est définie par [Smith et al., 1969]:

$$Z(f) = R(f) + i \left( X(f) - \frac{1}{2\pi f C_T} \right)$$

Eq.2-43

Avec :

- $R(f)$  : résistance de rayonnement (partie réelle de l'impédance électrique) ;
- $X(f)$  : réactance de rayonnement (partie imaginaire de l'impédance électrique).

De même que pour l'admittance électrique, l'impédance électrique du transducteur est composée de deux contributions :

$$Z(f) = Z_{ea}(f) + Z_{es}(f) \quad \text{Eq.2-44}$$

- Une contribution électroacoustique (résistance et réactance) :

$$Z_{ea}(f) = R(f) + iX(f) \quad \text{Eq.2-45}$$

- Une contribution électrostatique (capacité statique) :

$$Z_{es}(f) = \frac{i}{2\pi f C_T} \quad \text{Eq.2-46}$$

La résistance de rayonnement, correspondant à la partie réelle de l'impédance, est donnée par:

$$R(f) = \frac{1,3k^2}{2\pi f_0 w_a C_1} \left( \frac{\sin(x)}{x} \right)^2 \quad \text{Eq.2-47}$$

$R_0$  étant la résistance de rayonnement à la fréquence de résonance, pour un taux de métallisation de 50% ( $\eta = \frac{1}{2}$ ), elle est définie par [Feldmann, 1986 ; Smith et al., 1969]:

$$R_0 = \frac{1,3k^2}{2\pi f_0 w_a C_1} \quad \text{Eq.2-48}$$

La réactance de rayonnement, correspondant à la partie imaginaire de l'impédance, est calculée à partir de la résistance de rayonnement :

$$X(f) = R_0 \left( \frac{\sin(2x) - 2x}{2x^2} \right) \quad \text{Eq.2-49}$$

Dans cette étude, nous nous intéressons uniquement à la partie réelle de l'impédance (la résistance). Ainsi, pour ce faire, les équations 2-36 et 2-47 sont intégrés dans un programme effectué sous Matlab afin de présenter l'allure des réponses pour différentes configurations des capteurs SAW.

### 2.2.3. Calcul de l'impédance via le modèle en série et limites

Les études de modélisation électriques réalisées par D. Fall et al. ont montré que les principaux paramètres des capteurs SAW qui influent sur l'impédance électriques des transducteurs sont [D.Fall, 2016] :

- Le nombre de paires d'IDTs (N)
- La largeur de recouvrement ( $w_a$ )
- Le taux de métallisation ( $\eta$ )
- La longueur d'onde ( $\lambda$ ) qui est définie par la fréquence d'après l'équation 2-1.

Pour notre étude, la fréquence est fixée à 30 MHz donc par conséquent la longueur d'onde est inchangée ( $\lambda=133,33 \mu\text{m}$ ). Le taux de métallisation ( $\eta$ ) est également fixé à 50%. Les paramètres variantes sont le nombre de paires et la largeur de recouvrement (voir tableau 2-6).

Tableau 2-6: Variation des paramètres (N et  $w_a$ ) des capteurs SAW

F (MHz)	N	$w_a$ (mm)
30	10	7
30	20	7
30	20	11
30	20	15

La figure 2-12 montre l'allure des courbes obtenues en variant, d'une part le nombre de paires (10 et 20 paires) avec une largeur de recouvrement fixe ( $w_a = 7 \text{ mm}$ ) et, d'autre part, en gardant fixe le nombre de paires (20 paires) et en variant la largeur de recouvrement ( $w_a = 7 ; 11 \text{ et } 15 \text{ mm}$ ).

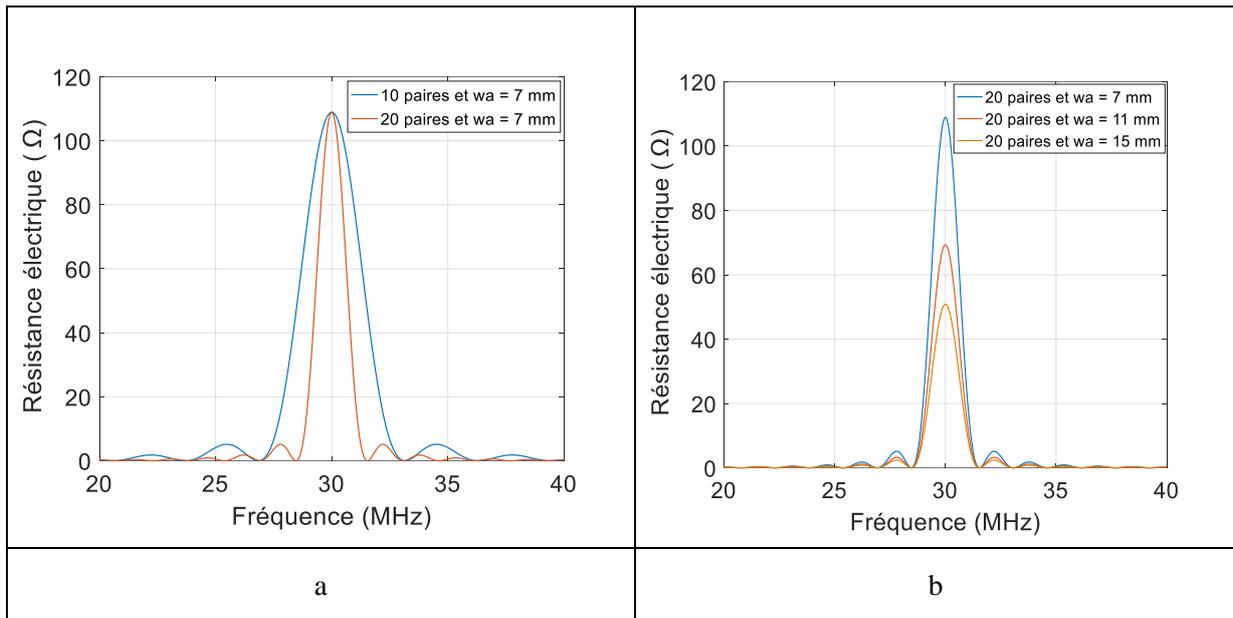


Figure 2-12: Résistance de rayonnement modélisée en série des capteurs IDT ; (a) : 10 et 20 paires d'idts avec  $w_a = 7$  mm ; (b) : 20 paires d'idts et  $w_a = 7$  ; 11 et 15 mm

Après avoir modélisé et réalisé les capteurs par lithographie optique, nous avons fait les mesures de résistance électrique (figure 2-13).



Figure 2-13: Mesure électrique avec des pointes

L'allure des courbes obtenues sont représentées sur la figure 2-14.

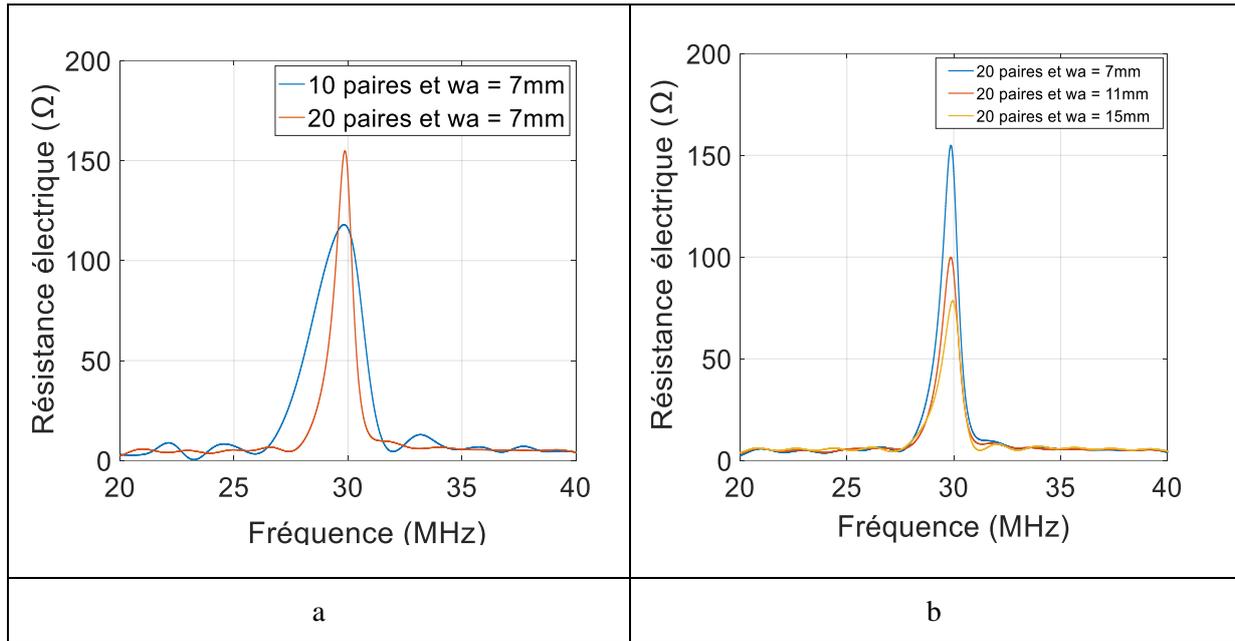


Figure 2-14: Mesures électriques des différentes configurations de capteurs IDT ; 10 et 20 paires d'IDTs avec  $w_a = 7 \text{ mm}$  ; (b) : 20 paires d'IDTs et  $w_a = 7 ; 11 \text{ et } 15 \text{ mm}$

Les valeurs de résistance obtenues en modélisation et mesure sur les différentes configurations sont représentés dans le tableau 2-7.

Tableau 2-7: Mesure et modélisation de la résistance électrique et de la bande passante à -3 dB suivant le modèle en série des configurations de capteur SAW

F (MHz)	Nbre. de paires	$w_a$ (mm)	Modélisation ( $\Omega$ )	Mesure ( $\Omega$ )	BP mesurée (MHz)	BP modélisée (MHz)
30	10	7	109	119	1,64	1,88
30	20	7	109	153	0,56	0,92
30	20	11	70	98	0,61	0,90
30	20	15	51	65	0,86	0,91

Les résultats de modélisation et de mesure sont présentés dans le tableau 2-7. Concernant l'impédance, on constate que l'augmentation de la largeur de recouvrement ( $w_a$ ) a pour effet de réduire celle-ci et qu'il est pratiquement possible d'atteindre les 50 ohms. On constate malgré tout que ce modèle de Smith et al. en série ne permet pas une description parfaite de l'impédance de la configuration de ces capteurs (nombre d' de la configuration de ces capteurs (nombre d'électrodes ; largeur de recouvrement...)).

Concernant les bandes passantes, on constate également que ce modèle en série n'est pas parfait pour certaines configurations.

### 2.2.4. Calcul de l'impédance via l'admittance (modèle en parallèle)

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au calcul de l'impédance électrique via l'admittance. Cette impédance correspond à l'inverse de l'admittance. Ainsi, pour ce faire, nous allons combiner les modèles en série et en parallèle de Smith. En effet :

$$Z(f) = \frac{1}{Y(f)} \Rightarrow R(f) + j\left(X(f) - \frac{1}{2\pi f C_T}\right) = \frac{1}{G(f) + j(B(f) + 2\pi f C_T)} \quad \text{Eq.2-50}$$

Les parties réelle (R(f)) et imaginaire (X(f)) de l'impédance électrique sont données par les relations suivantes :

$$R(f) = \frac{G(f)}{(G(f))^2 + (B(f) + 2\pi f C_T)^2} \quad \text{Eq.2-51}$$

$$X(f) = \frac{B(f) + 2\pi f C_T}{(G(f))^2 + (B(f) + 2\pi f C_T)^2} + \frac{1}{2\pi f C_T} \quad \text{Eq.2-52}$$

Notons que pour passer d'un modèle à l'autre, la condition ci-dessous doit être respectée [Smith et al., 1969]:

$$\left[\left(\frac{4}{\pi}\right) k^2 N\right]^2 \ll 1 \quad \text{Eq.2-53}$$

Pour les différentes configurations des capteurs 30 MHz dans le cadre de ce travail, les paramètres de cette condition sont représentés sur le tableau 2-8.

Tableau 2-8: Paramètres des différentes configurations pour passer d'un modèle à l'autre

F (MHz)	Nombre de paires	$\left[\left(\frac{4}{\pi}\right) k^2 N\right]^2$
30	10	0,34
30	20	1,37

Le tableau 2-8 montre que la condition de Smith est respectée pour les capteurs contenant 10 paires d'électrodes (0,34 < 1). Cette condition n'est pas respectée pour les capteurs contenant 20 paires

d'électrodes ( $1,37 > 1$ ). Néanmoins, les résistances de rayonnement données par l'équation 2-51 sont représentées dans la figure 2-15.

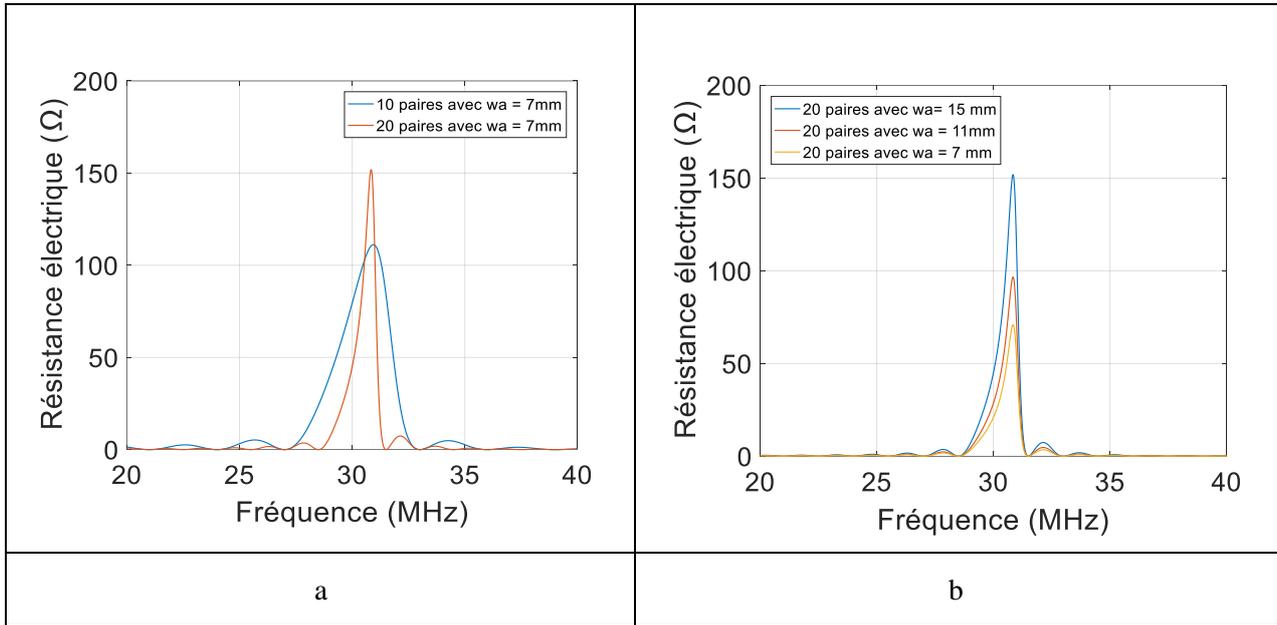


Figure 2-15: Résistance de rayonnement modélisée en parallèle des capteurs IDT ; (a) : 10 et 20 paires d'IDTs avec  $w_a = 7 \text{ mm}$  ; (b) : 20 paires d'IDTs et  $w_a = 7 ; 11 \text{ et } 15 \text{ mm}$

Les valeurs de résistance de rayonnement sont représentées dans le tableau 2-9.

Tableau 2-9: Mesure et modélisation de la résistance électrique et de la bande passante à -3 dB suivant le modèle en parallèle des configurations de capteur SAW

F (MHz)	Nbre de paires	$w_a$ (mm)	Modélisation ( $\Omega$ )	Mesure ( $\Omega$ )	BP mesurée (MHz)	BP modélisée (MHz)
30	10	7	112	119	1,64	1,43
30	20	7	152	153	0,56	0,39
30	20	11	97	98	0,61	0,39
30	20	15	71	65	0,68	0,39

Les résultats de modélisation (modèle de Smith et al. en parallèle) et de mesure sont présentés dans le tableau 2-9. Concernant l'impédance, on constate que ce modèle donne une estimation bien plus précise que pour le modèle en série compte tenu de ces configurations (nombre d'électrodes, largeur de recouvrement...). De nouveau, on constate que la résistance est inversement proportionnelle à la largeur de recouvrement ( $w_a$ ).

### 2.2.5. Résistance interne des capteurs SAW

Les capteurs SAW sont également dotés d'une résistance interne ( $R_E$ ). Cette résistance est définie par [Morgan, 1991] :

$$R_E = \frac{2r_E w a}{3D}$$

Eq.2-654

Avec :

- $r_E = \frac{\rho}{a \cdot h}$  : résistance pour une électrode par unité de longueur ;
- $a$  : largeur des doigts d'électrode ;
- $\rho$  : résistivité des électrodes ;
- $h$  : épaisseur des électrodes ;
- $wa$  : largeur de recouvrement ;
- $D$  : nombre de doigts d'électrodes.

Cette résistance interne est généralement négligeable devant la résistance de rayonnement. L'augmentation de la largeur de recouvrement accentue les effets de cette résistance interne. La valeur maximale de cette résistance pour la configuration avec 20 paires d'électrodes et une largeur de recouvrement de 15 mm est de 0,82  $\Omega$ . Ainsi, pour la suite de ce travail, nous négligerons cette résistance interne des capteurs.

### 2.2.6. Les pertes d'insertion

Pour une adaptation d'impédance adéquate, le rapport entre la résistance de rayonnement ( $R(f)$ ) et la résistance de la source (générateur) est égal à 1. Cette configuration correspond à des pertes de conversion de 3 dB, c'est-à-dire une atténuation de 50% du signal de l'excitation. Du point de vue électrique, le capteur est monté en série avec le générateur (voir figure 2-16).

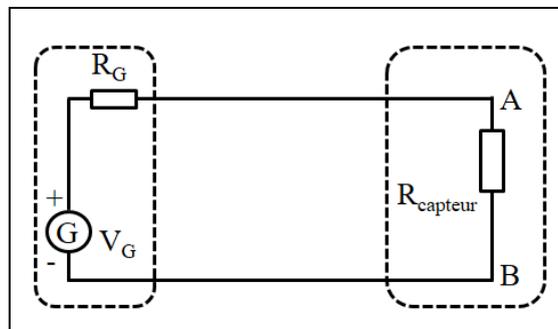


Figure 2-16: Schéma électrique du capteur avec le générateur

La tension théorique imposée au capteur ( $U_{AB}$ ) est définie par :

$$U_{AB} = \frac{V_G * R_{capteur}}{R_{capteur} + R_G}$$

Eq.2-55

Avec :

- $V_G$ : tension de la source (générateur) ;
- $R_{capteur}$ : résistance de rayonnement du capteur ;
- $R_G$ : résistance interne du générateur ( $R_G = 50 \Omega$ ).

Dans le cas des dispositifs SAW basés sur des LAR, les pertes d'insertions entre émetteur et récepteur renseignent sur le rendement de transfert de puissance. La transduction est parfaite lorsque la puissance transmise par le générateur est la même que la puissance reçue par l'émetteur et par le récepteur. Ainsi, les pertes de conversion ( $CL(f)$ ) et d'insertion ( $IL(f)$ ) sont définies par [Datta, 1986]:

$$CL(f) \approx 10 \log \left[ \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{R(f)}{R_G} \right)^2 \frac{R_G}{R(f)} \right]$$

Eq.2-56

$$IL(f) \approx -10 \log \left[ \frac{2G(f)R_G}{(1 + G(f)R_G)^2 [R_G(2\pi f C_T + B(f))]} \right]$$

Eq.2-57

Les pertes d'insertions étant plus pertinentes dans le cadre de notre étude (lignes à retard), l'intégration de l'équation 2-57 dans le programme précédemment réalisé sur Matlab nous a permis de comparer la modélisation et la mesure réalisée (voir figure 2-17).

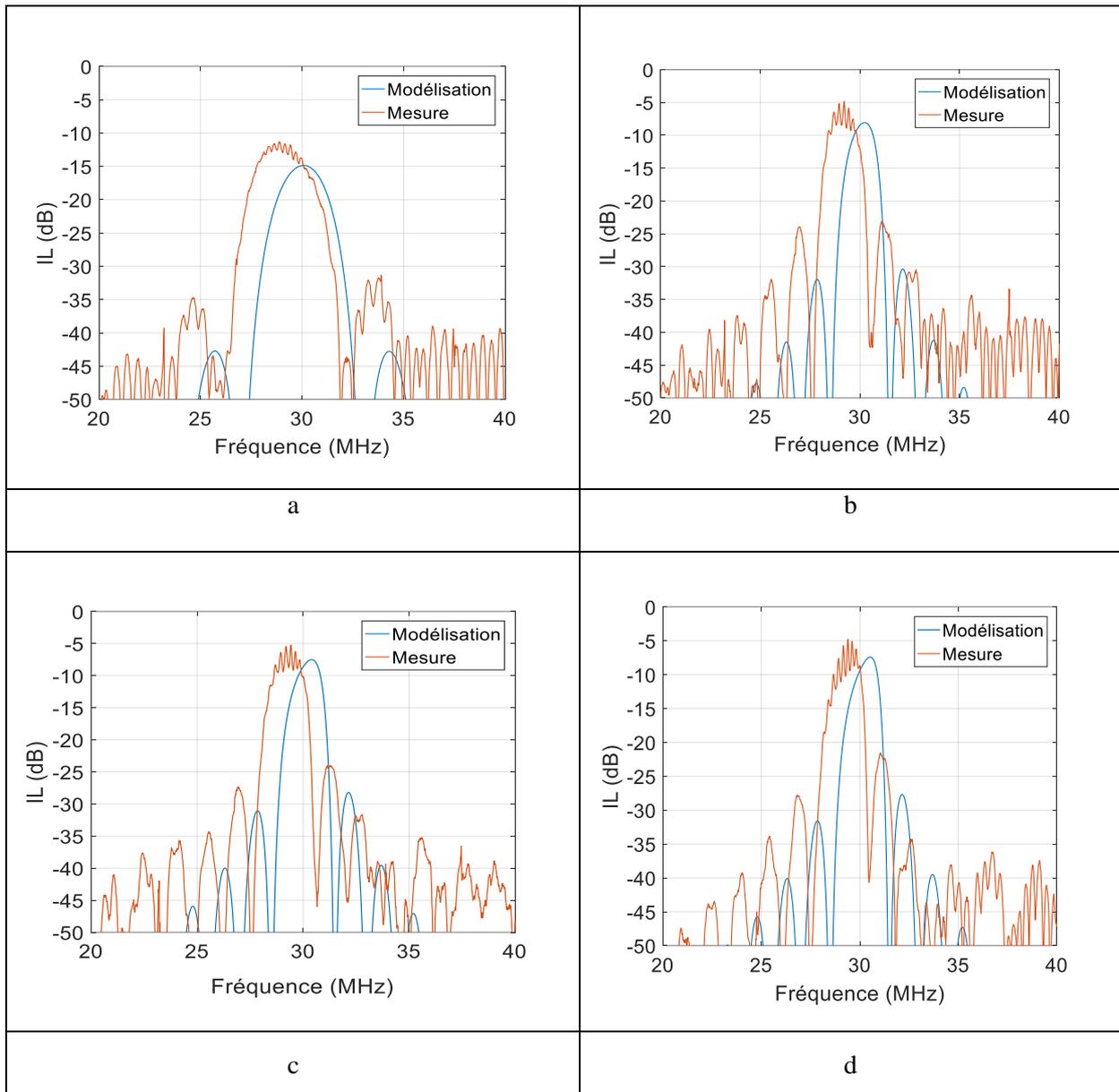


Figure 2-17: Modélisation et mesure des pertes d'insertion entre émetteur et récepteur ; (a) : 10 paires d'électrodes et  $w_a = 7 \text{ mm}$  ; (b) : 20 paires d'électrodes et  $w_a = 7 \text{ mm}$  ; (c) : 20 paires d'électrodes et  $w_a = 11 \text{ mm}$  ; (d) : 20 paires d'électrodes et  $w_a = 15 \text{ mm}$

La figure 2-20 montre un décalage fréquentiel entre la modélisation et la mesure. Ce décalage est dû à la lithographie optique. En effet, lors de la modélisation une fréquence fixe de 30 MHz est imposée mais cette fréquence diffère légèrement par rapport à l'expérimentation (voir tableau 2-10). Les fréquences expérimentales ainsi que les pertes d'insertion modélisées et mesurées des différentes configurations sont représentées dans le tableau 2-10.

Tableau 2-10: Fréquence et pertes d'insertion des capteurs

Configuration	Modélisation		Mesure	
	Fréquence (MHz)	IL (dB)	Fréquence (MHz)	IL (dB)
10 paires et $w_a = 7$ mm	30	-14	28,87	-12
20 paires et $w_a = 7$ mm	30	-8	29,21	-5
20 paires et $w_a = 11$ mm	30	-7	29,42	-5
20 paires et $w_a = 15$ mm	30	-7	29,39	-5

Le tableau 2-10 montre une bonne corrélation entre modélisation et mesure avec un écart relatif maximum de 16%. Les pertes d'insertion diminuent lorsque le nombre de paires ou la puissance émise augmente. L'augmentation de la largeur de recouvrement permet également de diminuer ces pertes d'insertion.

### 2.3. Généralités sur les procédés de fabrication des capteurs SAW

Les capteurs SAW sont basés sur des électrodes interdigitées déposées sur un substrat piézoélectrique. La largeur des électrodes peut atteindre quelques millimètres alors que l'épaisseur des électrodes qui correspond au quart de la longueur d'onde des ondes de surface est de quelques micromètres. La réalisation de ces capteurs SAW nécessite une grande résolution et est généralement fait avec des techniques telles que l'ablation par laser, l'impression par jet d'encre aérosolisé et la par lithographie optique.

#### 2.3.1. L'ablation par laser

La technique de l'ablation par laser est une technique de réalisation des électrodes interdigitées. La CRIBC, un des partenaires dans le cadre de ce projet "CUBISM", dispose de cette technique mais elle n'a pas été utilisée pour la réalisation des capteurs SAW dans le cadre de ce travail. Nous décrivons donc le principe de fonctionnement de l'appareillage dont dispose la CRIBC.

Le principe de dépôt par ablation par laser (Pulsed Laser Deposition) est relativement simple. Une faisceau laser impulsionnel est focalisé sur une cible massive, placée dans une enceinte ultra – vide. La CRIBC dispose d'un équipement laser excimere dont le faisceau avec une longueur d'onde UV de 248 nm et est générée par un pompage photonique à travers un mélange gazeux krypton/fluor. Ainsi, avec cette énergie, le laser peut ablater quasiment tous les matériaux. Cette technique permet d'afficher un profil d'ablation net au niveau des bords du motif et permet aussi d'atteindre des résolutions jusqu'à 2  $\mu$ m. L'appareillage est représenté sur la figure 2-18.

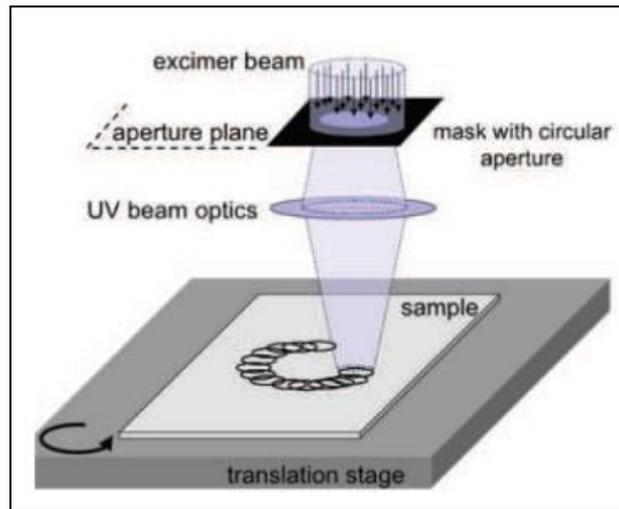


Figure 2-18: Principe de fonctionnement de l'ablation laser au CRIBC

Les avantages de cette technique basée sur l'ablation par laser sont la rapidité, sans contact et offre la possibilité de réaliser assez facilement des schémas complexes d'électrodes et de pouvoir modifier au souhait puisque le spot laser vaporise le métal au fur et à mesure de son passage sur les zones où il faut supprimer le métal, sans avoir à recouvrir à l'utilisation de masques comme pour la lithographie optique [R. Takpara, 2015].

Par contre, il est nécessaire de déposer une couche d'accroche métallique sur le substrat de niobate de lithium, dans notre cas. Il peut y avoir également un léger réchauffement local de la surface usinée qui peut être préjudiciable en particulier pour les polymères.

### 2.3.2. L'impression par jet d'encre aérosolisé

Cette technique de réalisation des électrodes interdigitées est un procédé sans contact dans lequel de petites gouttes micrométriques d'encres sont transportées et concentrées par des buses. Elle permet d'imprimer des électrodes sur différents substrats et est disposée par le SIRRIS. Cette technique n'est pas utilisée dans le cadre de ce travail mais nous décrivons l'appareillage dont dispose le SIRRIS.

L'Aerosol Jet Printing (AJP) dont dispose le SIRRIS est une technique haute résolution (10  $\mu\text{m}$  de largeur et 150 nm d'épaisseur minimum) à partir d'une solution ou suspension de nanoparticules dans un solvant (encre). Cette encre est nébulisée par le biais d'un mécanisme ultrasonique ou pneumatique. Le jet d'aérosol est ensuite véhiculé par un gaz inerte (azote) vers la tête de l'impression où il est propulsé sur le substrat de dépôt (voir figure 2-19).

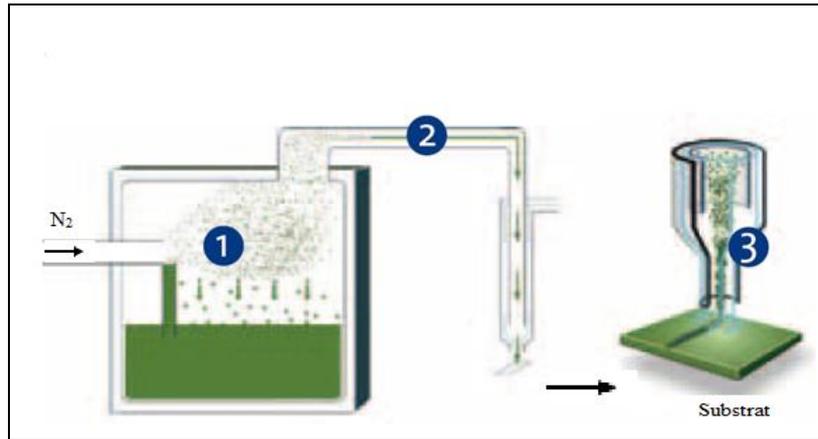


Figure 2-19: Les étapes de l'impression par jet d'encre au SIRIS

Avec :

- (1) : création de l'aérosol sous forme de gouttelettes nanométriques par un système ultrasonique et véhiculé par l'azote ;
- (2) : transport de l'aérosol vers la tête de l'impression ;
- (3) : tête de l'impression et concentration de jet.

Cette technique permet de réaliser les électrodes des capteurs SAW sans utilisation de masques. Cette technique permet également de déposer tous les matériaux à l'échelle micrométrique sur des substrats plans, flexibles et tridimensionnels.

Par contre, la sensibilité et la stabilité du système dépendent de l'environnement d'impression et la qualité du dépôt est affectée par l'état de surface et la porosité du substrat. Enfin, les électrodes sont réalisées au fur et à mesure et les risques d'éclaboussures ne sont pas négligeables ce qui est particulièrement le cas pour la réalisation des IDT (grand nombre d'électrodes) sachant que le moindre court-circuit annihile le capteur.

### 2.3.3. La lithographie optique

Cette technique permet de réaliser les électrodes des capteurs SAW en utilisant un masque contenant les motifs que l'on souhaite reproduire sur le substrat. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé cette technique pour réaliser les électrodes des capteurs IDT. Ainsi, nous avons réalisé le masque contenant les motifs que l'on souhaite reproduire sur le wafer de niobate de lithium avec le logiciel Clewin® (voir figure 2-20).

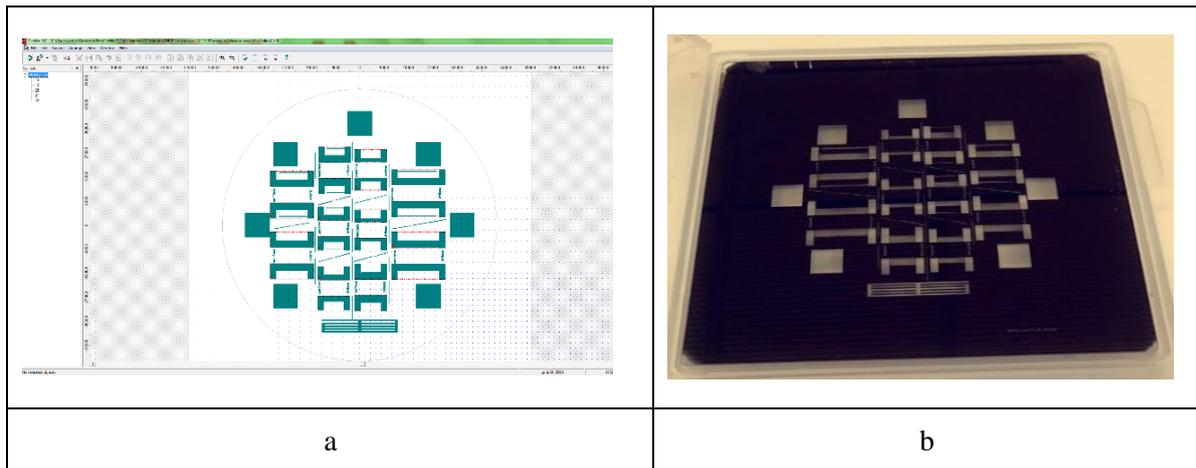


Figure 2-20: Réalisation du masque : (a) : interface Clewin® ; (b) : masque réalisé

La lithographie optique comprend trois grandes étapes :

- L'enduction, c'est-à-dire le dépôt sur tournette de la résine sur l'ensemble de la surface du wafer de  $\text{LiNbO}_3$ . Le wafer est ensuite aligné et exposé sous UV pour insoler les motifs constituant les électrodes. La révélation dans un développeur permet ensuite d'éliminer les parties exposées précédemment aux UV pour une résine positive comme dans notre cas.
- La seconde étape correspond à la métallisation par évaporation. Pour avoir une bonne accroche sur le substrat de  $\text{LiNbO}_3$ , nous avons déposé une couche de 50nm de titane sur laquelle est déposée ensuite une seconde couche de 400 nm d'or.
- L'étape finale correspond à l'élimination de la résine photosensible par une immersion dans l'acétone : c'est le lift-off.

Ces différentes étapes sont représentées sur la figure 2-21.

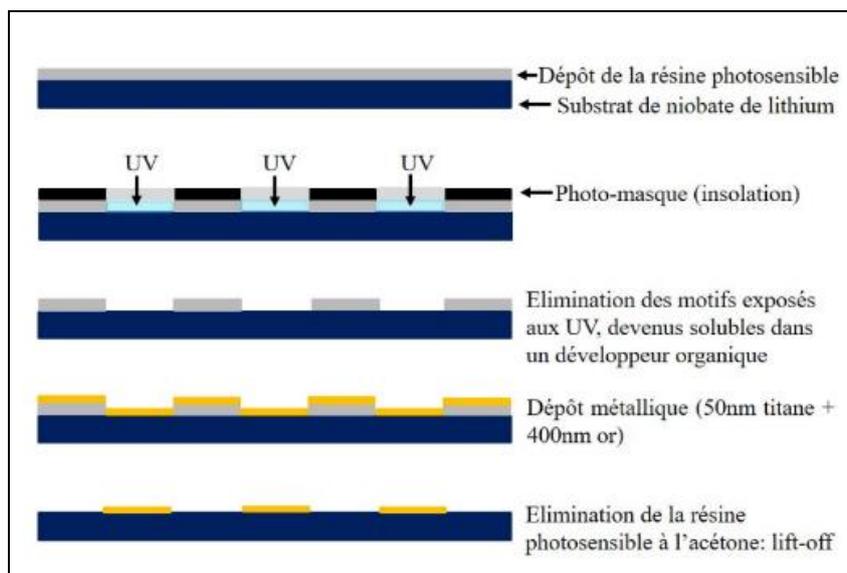
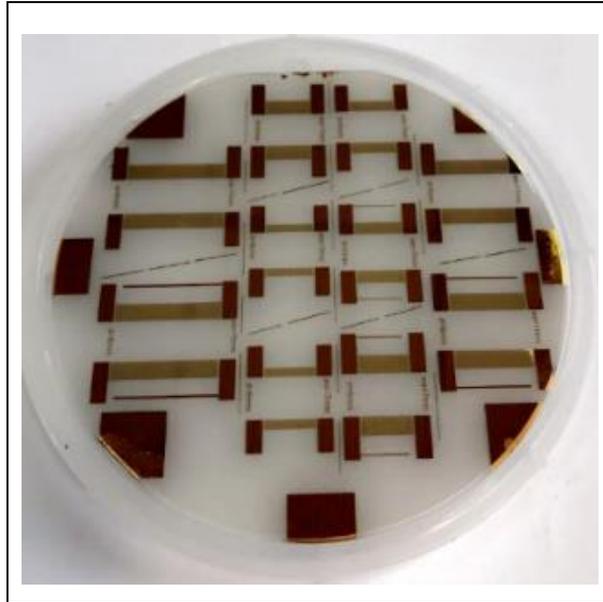


Figure 2-21: Différentes étapes de la lithographie optique

Ainsi, après avoir réalisé les différentes étapes de lithographie, nous obtenons le wafer de niobate de lithium contenant les paires d'IDTs configurées (voir figure 2-22).



*Figure 2-22: Wafer de niobate de lithium après lithographie optique*

Ces quatre configurations ainsi modélisés et réalisés seront fonctionnalisés en déposant une couche d'alcool polyvinylique. La sensibilité à l'humidité sera alors diagnostiquée en fonction de la configuration du capteur SAW.

## **2.4. Caractérisation expérimentale des champs de déplacement générés par les capteurs SAW 30 MHz réalisés**

### **2.4.1. Montage des capteurs : découpe et connectique**

Afin de caractériser le bon fonctionnement des capteurs SAW réalisés, nous avons découpé au scie à fil diamanté le wafer de niobate de lithium en paires d'IDTs. Ces paires d'IDTs sont ensuite collés sur des supports en époxy sur lesquels ont été fixés des bords de carte de type SMA (voir figure 2-23). Pour l'alimentation, nous avons choisi la laque d'argent séchant à l'air et ayant une excellente conductivité électrique.

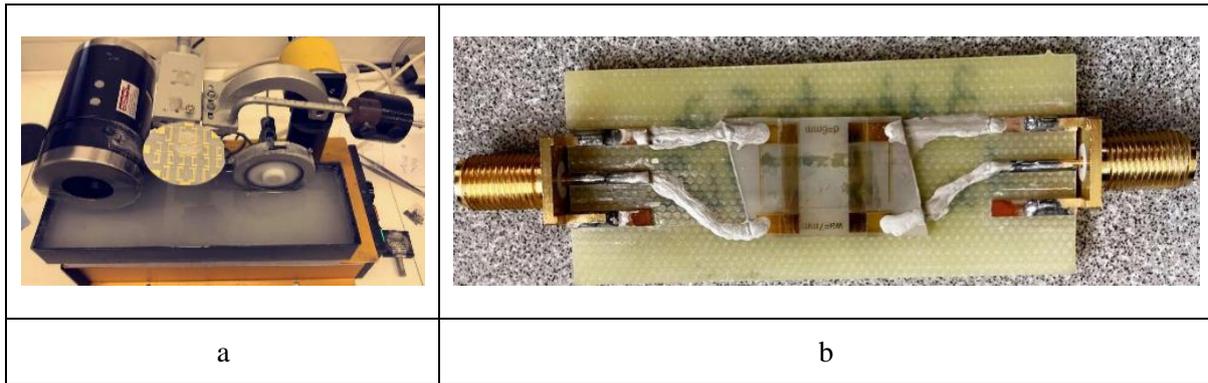


Figure 2-23: Découpe et connectique des capteurs IDT ;(a) : découpe ; (b) : connectique

## 2.4.2. Mesure des champs de déplacement avec l’UHF 120

Pour la caractérisation acoustique des capteurs SAW, nous avons mesuré les déplacements normaux des ondes de surface pour chaque groupe de doigt d’électrodes imbriquées directement sur le niobate de lithium. La détection de ces déplacements est interférométrique à l’aide de l’UHF 120 (plateforme wavesurf) avec une excitation de type Dirac (voir figure 2-24).

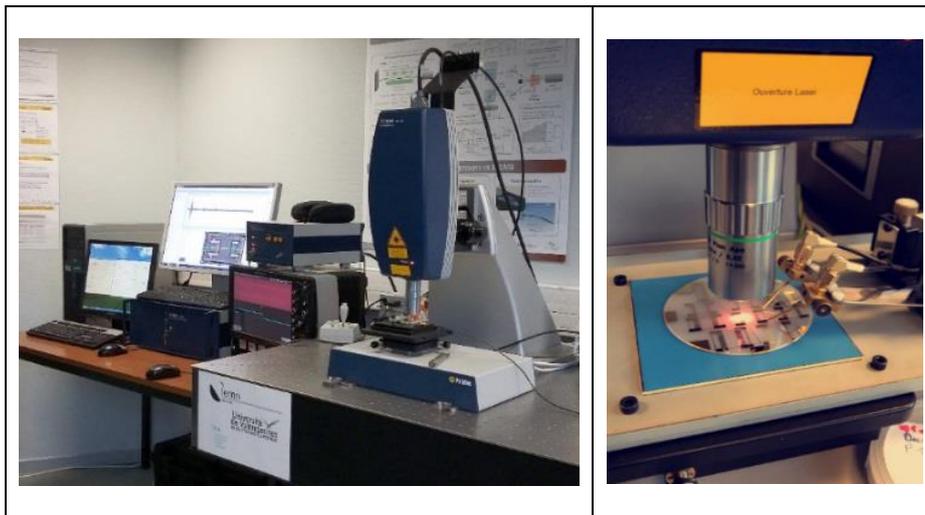


Figure 2-24: Mesure des champs de déplacement avec l’interféromètre UHF 120

Les amplitudes des déplacements temporels détectés pour les quatre configurations sont représentées sur la figure 2-25.

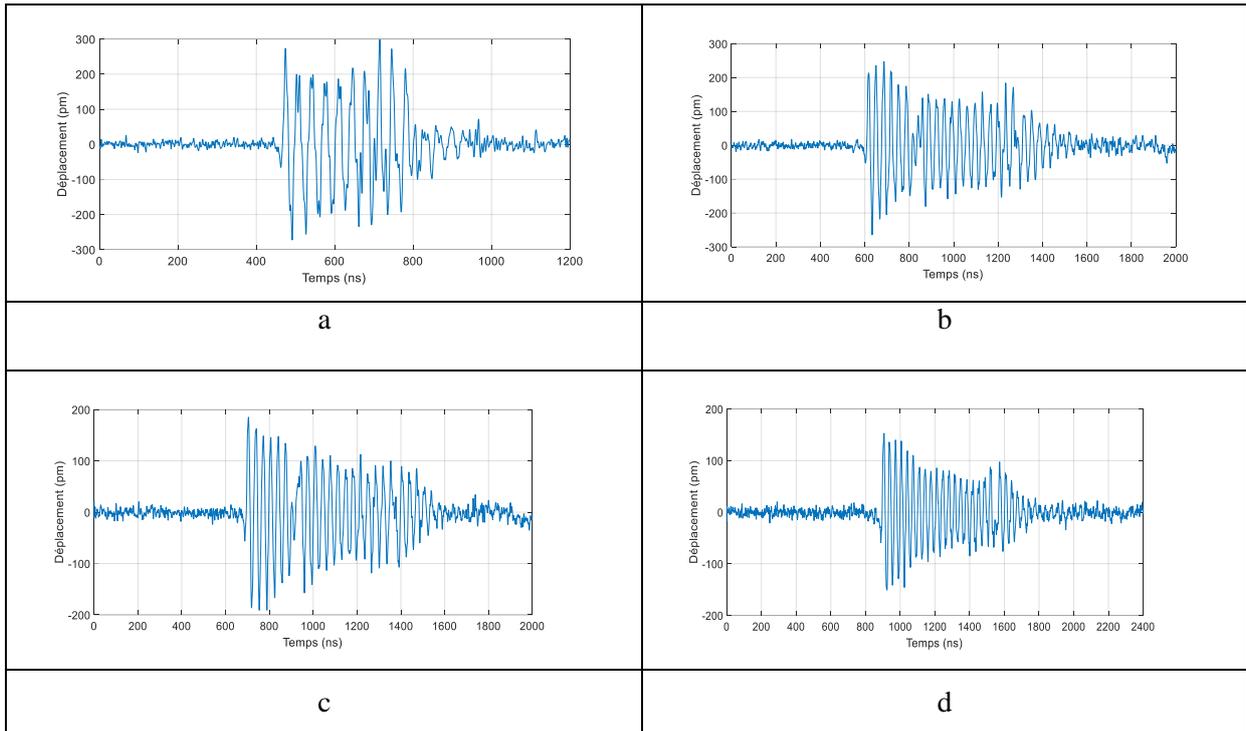


Figure 2-25: Caractérisation interférométrique des champs de déplacement temporels des différentes configurations ;(a) : 10 paires et  $w_a = 7 \text{ mm}$  ; (b) : 20 paires et  $w_a = 7 \text{ mm}$  ; (c) : 20 paires et  $w_a = 11 \text{ mm}$  ; (d) : 20 paires et  $w_a = 15 \text{ mm}$

La figure 2-25 montre que l'amplitude des déplacements temporels détectés est tout à fait exploitable pour des mesures en ligne à retard. Le nombre de sinusoïdes correspond au nombre de paires d'électrodes, ce qui témoigne du bon fonctionnement de tous les doigts. Les capteurs réalisés sont ainsi opérationnels pour leur fonctionnalisation en capteur d'humidité en déposant la couche sensible à l'humidité.

### 2.4.3. Mesure du niveau de l'amplitude des différentes configurations

Après avoir réalisé les quatre configurations de capteurs SAW, nous avons mesuré les niveaux de l'amplitude de chaque capteur. L'excitation est de type "burst" et est constituée de 25 sinusoïdes avec une amplitude  $\pm 5$  volts. Les signaux pour chaque configuration sont présentés sur la figure 2-26.

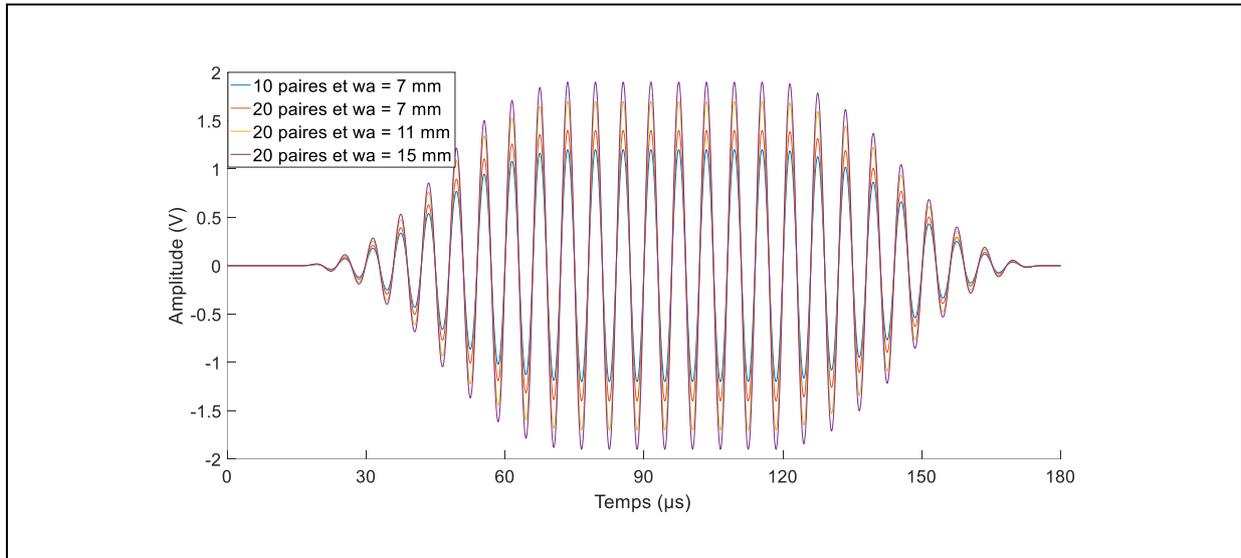


Figure 2-26 : Réponse des différentes configurations de capteurs SAW pour une excitation "burst"

Les amplitudes obtenues pour chaque configuration ainsi que celles imposées aux capteurs en tenant compte de leur résistance, d'après l'équation 2-55, sont présentées dans le tableau 2-11.

Tableau 2-11 : Amplitude des différentes configurations de capteurs SAW

Configuration	Excitation crête ( $\pm V$ )	Amplitude crête imposée ( $\pm V$ )	Amplitude crête de sortie ( $\pm V$ )
10 paires et $w_a = 7$ mm	5	3,52	1,20
20 paires et $w_a = 7$ mm	5	3,77	1,40
20 paires et $w_a = 11$ mm	5	3,31	1,70
20 paires et $w_a = 15$ mm	5	2,83	1,90

Le tableau 2-11 montre des niveaux d'amplitude supérieurs à  $\pm 1$  volt en sortie (IDT récepteur). Ces niveaux d'amplitude permettent d'avoir d'excellents rapports signal/bruit.

Ces amplitudes importantes permettent également d'envisager le dépôt de couches sensibles sur les IDTs. Sachant que malgré l'atténuation qu'elles engendreront sur les SAW, les niveaux d'amplitude en réception resteront tout à fait exploitables.

## Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons exposé le principe de fonctionnement des capteurs d'humidité basés sur des lignes à retard. Les mécanismes à la base de la réponse des capteurs SAW à l'humidité sont également exposés ainsi que les équations fondamentales. La modification de la vitesse et l'atténuation des ondes SAW sont principalement impactées par trois facteurs : la prise de masse, la modification des coefficients élastiques de la couche ainsi que la perturbation du champ électrique par les porteurs de charges contenus dans le fluide (humidité) qui sont attirés en surface par la couche. Notons que la prise de masse ne participe pas à l'atténuation des ondes SAW. La modélisation par éléments finis sur COMSOL<sup>®</sup> a permis d'observer l'influence de cette prise de masse sur la vitesse des ondes SAW.

Nous avons également modélisé les caractéristiques électriques (résistance et pertes d'insertion) des capteurs SAW 30 MHz réalisés dans le cadre de ce travail. Le formalisme de Smith est en adéquation avec les mesures électriques réalisées vis-à-vis des évolutions de l'impédance et de la bande passante en fonction du nombre d'électrodes et des largeurs de recouvrement. Enfin, après avoir réalisé les capteurs par lithographie optique, la caractérisation acoustique à l'UFF 120 montre des niveaux de déplacement tout à fait exploitable pour des mesures en ligne à retard et des tensions supérieures à  $\pm 1$  volt en sortie de l'IDT "récepteur" pour une excitation de  $\pm 5$  volts en entrée sur l'IDT "récepteur". Les capteurs SAW 30 MHz ainsi réalisés et caractérisés sont prêts pour une fonctionnalisation en capteur d'humidité par dépôt de la couche sensible à l'humidité.



## **Chapitre 3 : Fonctionnalisation des capteurs basse température**

### **Sommaire**

Introduction .....	75
3.1. Revêtement du substrat par dip coating .....	75
3.1.1. Principe du dip coating.....	75
3.1.2. Paramètres physique et épaisseur déposée.....	76
3.2. Couches sensible à l'humidité relative .....	77
3.2.1. Dopage du PVA par le PEDOT:PSS.....	78
3.2.2. Elaboration et dépôt des couches de PVA seules et dopée au PEDOT:PSS .....	79
3.2.3. Résultats : caractéristiques des dépôts.....	80
3.2.3.1. Microscopie confocale .....	81
3.2.3.2. Microscopie électronique à balayage haute résolution.....	82
3.3. Chaîne de mesure de l'humidité relative.....	83
3.4. Résultats de mesure de l'humidité relative à 30°C.....	84
3.4.1. Répétabilité et plage de sensibilité .....	84
3.4.2. Quantité maximale d'eau adsorbée et/ou absorbée .....	92
3.4.3. L'hystérésis des capteurs.....	93
3.4.4. Temps de réponse et de récupération des capteurs.....	96
3.4.5. Reproductibilité d'un capteur à l'autre.....	97
3.4.6. Effets du dopage du PVA par le PEDOT:PSS .....	98
3.4.7. Contribution de l'effet "electric loading" dans la réponse .....	100
3.5. Comparaison des différentes configurations de schéma d'électrodes.....	103
3.5.1. Variation du nombre de paires d'électrodes .....	103
3.5.2. Variation de la largeur de recouvrement (wa).....	104
Conclusion .....	106

## Introduction

Après avoir réalisé les capteurs SAW basés sur des lignes à retard, notre choix s'est porté sur l'alcool polyvinylique pour la fonctionnalisation des capteurs basse température. Les couches de PVA sont classiquement utilisées dans les capteurs d'humidité capacitifs ou résistifs car elles sont sensibles à la présence d'humidité et sont de faibles coûts. Toutefois, compte tenu de leur forte impédance, pour les capteurs capacitifs ou résistifs, il est impératif de doper les couches de PVA par du poly (3,4-éthylènedioxythiophène) polystyrène sulfonate (PEDOT:PSS), justement, pour réduire leur impédance. Ce dopage a pour avantage de rendre les couches un peu moins résistives et d'obtenir la possibilité de caractériser des plus faibles taux humidité relative mais a comme inconvénient majeur de diminuer globalement leur sensibilité.

Le travail dans ce chapitre consiste d'une part à évaluer la composition optimale de la couche d'alcool polyvinylique permettant d'avoir une meilleure sensibilité à la prise d'humidité et d'autre part la meilleure configuration des capteurs SAW réalisés. L'interaction entre couche et ondes acoustiques est évaluée en termes de variation de vitesse ou temps de vol et d'atténuation en amplitude. Nous avons également étudié les effets du dopage du PVA par le PEDOT:PSS sur les capteurs basés sur des ondes acoustiques de surface.

Cette étude nous permettra, en définitive, de :

- Mettre en évidence les différents mécanismes influents sur les paramètres acoustiques (vitesse, amplitude) des ondes acoustiques lors de la prise d'humidité ;
- Sélectionner la composition optimale de la couche de PVA présentant une meilleure sensibilité à la présence d'humidité ;
- Mettre en évidence l'effet du dopage du PVA par le PEDOT:PSS ;
- Mettre en évidence la contribution de la réponse des capteurs SAW due à l'"electric loading" ou chargement électrique ;
- Déterminer la meilleure configuration des électrodes ayant la meilleure sensibilité vis-à-vis de la prise d'humidité avec la couche optimale de PVA.

### 3.1. Revêtement du substrat par dip coating

#### 3.1.1. Principe du dip coating

Lorsqu'un objet plus ou moins complexe (plaque plane, fibre, cylindre...) est plongé et extrait d'un bain liquide avec une vitesse constante, un film liquide est déposé sur sa surface. Cette méthode est utilisée notamment pour le revêtement de couches très minces sur des substrats planaires ou non planaires. Par rapport à d'autres processus de dépôt sous vide comme la pulvérisation cathodique ou le

dépôt chimique en phase vapeur, le revêtement par dip coating ou immersion est une méthode très simple où moins d'équipement est nécessaire. Cette méthode de dépôt est largement utilisée dans l'industrie notamment pour la protection des aciers (peintures, émaillage...), la fonctionnalisation des films plastiques, le traitement du verre (verre de lunette anti rayures, pare-brise hydrophobe...).

### 3.1.2. Paramètres physique et épaisseur déposée

Plusieurs paramètres physiques liés au bain liquide (viscosité, tension de surface, type de solvant, précurseurs...) et aussi au substrat (porosité, rugosité, énergie de surface, mouillabilité...) influent sur la qualité et l'épaisseur du dépôt. Lorsqu'un substrat est plongé dans un liquide, la mouillabilité et la gravité sont responsables de la déformation de la surface libre du liquide : un liquide mouillant comme l'éthanol aura tendance à remonter le long du substrat de niobate de lithium pour s'étaler alors que la gravité aura tendance à maintenir la surface du fluide de trempage horizontale. Cette compétition contraint à incurver l'interface fluide sur substrat et un ménisque statique de longueur appelé longueur capillaire ( $l_c$ ) définie à l'équilibre par :

$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

Eq.3.1

Avec :

- $g$  : accélération de la pesanteur ;
- $\rho$  : masse volumique du fluide ;
- $\gamma$  : tension de surface du fluide.

Si la vitesse de retrait du substrat est constante ( $V_0 = \text{cte}$ ), le liquide est entraîné car les molécules adhérant à la surface du substrat entraînent leurs voisins par effet visqueux. Le ménisque statique se déforme en ménisque dynamique de longueur ( $\lambda$ ) déposant un film d'épaisseur ( $e$ ) sur la surface de la plaque. A proximité du fluide, les forces visqueuses sont faibles et le ménisque garde sa forme statique.

Dans l'hypothèse où le film adhère parfaitement à la paroi (condition de non glissement), et en négligeant les effets d'inertie (nombre de Reynolds  $R_e = \frac{\rho e V}{\eta} \ll 1$ ), les théories fondamentales sur le revêtement aux moyens du dip coating ont été établies par Landau et Levich et améliorées par Derjaguin (LLD). Ces derniers ont montré par la résolution de l'équation de Navier Stokes que l'épaisseur ( $e$ ) du film de fluide newtonien déposé par dip coating sur une surface plane peut être estimée par [H. Kurt 2016]:

$$e \approx 0,94 * l_c * C_a^{\frac{2}{3}} = 0,94 \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} * \left(\frac{\eta V}{\gamma}\right)^{\frac{2}{3}}$$

quand  $C_a \ll 1$  Eq.3.2

$$e \approx l_c * C_a^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} * \left(\frac{\eta V}{\gamma}\right)^{\frac{1}{2}}$$

quand  $C_a \gg 1$  Eq.3.3

Avec :

- $e$  : épaisseur du film (m)
- $g$  : l'accélération de la pesanteur ( $m.s^{-2}$ )
- $\rho$  : la masse volumique du fluide ( $kg.m^{-3}$ )
- $\gamma$  : la tension de surface du fluide ( $N.m^{-1}$ )
- $\eta$  : la viscosité dynamique ( $N.s.m^{-2}$ )
- $V$  : la vitesse de retrait ( $m.s^{-1}$ )

Le nombre capillaire ( $C_a$ ) compare les effets visqueux entrainant le liquide lors du déplacement du substrat avec les forces dues à la tension de surface du liquide. Il est défini par :

$$C_a = \frac{\eta V}{\gamma}$$

Eq.3.4

Lorsque  $C_a \ll 1$ , les effets visqueux prédominent sur la tension de surface alors que si  $C_a \gg 1$ , la gravité domine la tension de surface. Il y a donc une compétition entre les effets visqueux et gravitationnels. Un drainage du film d'épaisseur ( $e$ ) s'effectue donc à la vitesse ( $V = \frac{\rho g e^2}{\eta}$ ), ce qui implique une limitation en épaisseur et des hétérogénéités si le drainage n'est pas homogène.

### 3.2. Couches sensible à l'humidité relative

En raison de la fabrication complexe des oxydes métalliques et céramiques sensibles à l'humidité et de la meilleure sensibilité à l'humidité de certains polymères par rapport aux oxydes, les capteurs d'humidité résistifs et capacitifs basés sur un film polymérique sont principalement les plus développés. La couche de PVA est largement utilisée comme matériau sensible à l'humidité. Ces types de capteur présentent un faible cout, une facilité de mise en œuvre et de caractérisation ainsi qu'une bonne réponse à l'humidité [Choi et al., 2015]. Les capteurs résistifs basés sur un film polymérique constituent le meilleur choix pour des humidités moyennes. Ces derniers présentent un faible cout et sont plus simple à réaliser que les capteurs capacitifs, mais le principal inconvénient de ces capteurs est leur insensibilité au niveau des faibles taux d'humidité relative due à leur haute impédance [Li et al., 2007]. Pour résoudre ce problème, des polymères conducteurs ont été utilisés pour détecter de

faible taux d'humidité relative [Li et al., 2005] en améliorant la conductivité du film hygroscopique mais ceci conduit à une diminution de la sensibilité pour ces types de capteurs (résistifs et capacitifs). Parmi les dopants (polymère conducteur électrique) utilisés, nous pouvons citer le noir de carbone et le poly (3,4-éthylènedioxythiophène) polystyrène sulfonate (PEDOT:PSS).

Pour les capteurs basés sur les ondes acoustiques, une faible résistance électrique n'est pas obligatoire. Cependant, nous avons voulu vérifier si une modification de la résistance électrique des couches de PVA pourrait ou non avoir un effet bénéfique sur la réponse acoustique : l'ajout de PEDOT:PSS a été investigué.

### 3.2.1. Dopage du PVA par le PEDOT:PSS

Etant donné la résistance électrique importante de l'alcool polyvinylique, il est impératif de doper ce polymère pour les capteurs résistifs. Ce dopage avec un composé conducteur électrique permet de diminuer cette résistance électrique et favorise ainsi une meilleure détection des faibles taux d'humidité relative. Jiang et al. [Jiang et al., 2014] ont montré qu'il est possible de réduire la résistivité du PVA en ajoutant du noir de carbone mais Choi et al. [Choi et al., 2015] ont signalé que ce composite est toutefois devenu moins sensible à l'humidité. Ces derniers auteurs ont développé un film composite de PVA dopé au poly (3,4-éthylènedioxythiophène) polystyrène sulfonate (PEDOT:PSS). Ils ont obtenu une meilleure sensibilité à l'humidité relative que Jiang et al. Leur plage de sensibilité est de 0 à 80% d'humidité relative à température ambiante (25°C).

Sheha et al. [Sheha et al., 2013] ont effectué une caractérisation chimique du composite PVA/PEDOT:PSS et ont mis en évidence l'augmentation de la conductivité électrique du PVA avec l'ajout de PEDOT:PSS. Alors que Sheha et al. [Sheha et al., 2015] ont étudié l'effet de l'addition de  $MgBr_2$  sur ce composite PVA/PEDOT:PSS, initialement pour augmenter la conductivité ionique. Cependant, ils ont observé que l'addition de  $MgBr_2$  provoque une amorphisation du composite qui conduit à une augmentation de sa conductivité.

De plus, le PEDOT et le PSS établissent des liaisons entre eux, entre les groupes  $(SO_3)^-$  de PSS et  $S^+$  de PEDOT tandis que le groupe hydroxyle (OH) du PVA est libre (voir figure 3-1). Il n'y a pas de liaison directe entre PEDOT:PSS et PVA mais il existe une interaction. Ainsi, l'addition de PEDOT:PSS à une quantité fixe de PVA diminue le nombre d'ions hydroxyles libres dans la solution [Sheha et al., 2013]. Ces groupes hydroxyles étant responsables du piégeage des molécules d'eau, leur diminution est donc préjudiciable à la détection de faibles taux d'humidités relatives. Mais en même temps, son addition diminue la résistance électrique du PVA permettant ainsi une détection des faibles taux d'humidités relatives. Il y a donc un compromis entre la quantité d'OH sensible et la faible

résistivité. Ce compromis se situe aux alentours de 0,45% en masse solide de PEDOT:PSS [Choi et al., 2015].

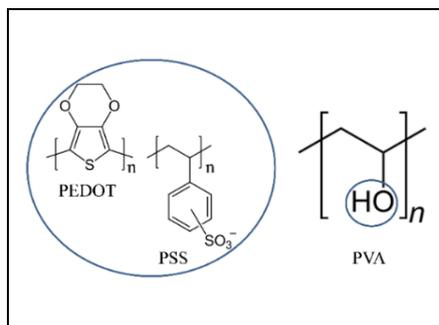


Figure 3-1: Structure du PEDOT:PSS

La réponse des capteurs d'humidité basés sur des ondes acoustiques est généralement due à trois effets simultanément à température constante: la mass loading, l'électric loading et la viscoelastic loading (voir chapitre 2). Ainsi l'ajout d'une charge électrique constante (dopage au PEDOT:PSS) pourrait accentuer la réponse du capteur. Ceci pourrait être dû à une augmentation de la part de la réponse provenant de l'électrique loading avec la prise d'eau.

### 3.2.2. Elaboration et dépôt des couches de PVA seules et dopée au PEDOT:PSS

L'alcool polyvinylique est largement utilisé comme couche hygroscopique. L'hydrophilie du PVA provient de son groupement hydroxyle (OH) lié à un atome de carbone de son monomère ( $-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$ )<sub>n</sub> (Lu et al., 2016). Ce polymère a un poids moléculaire de  $10^4$  à  $10^5$  u.m.a. et une température de transition vitreuse de 70°C. Il contient sur chaque monomère un groupement hydroxyle (voir figure 3-2). Ces groupements hydroxyles forment des liaisons hydrogènes avec l'eau rendant ainsi ce polymère sensible à l'humidité.

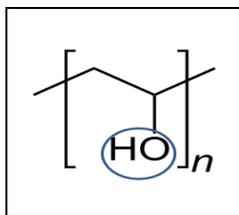


Figure 3-2: Structure du monomère du PVA

La solution de PVA de départ est généralement préparée en dissolvant 10% en masse de PVA dans de l'eau. La dissolution se fait entre 50 et 70°C sous agitation magnétique jusqu'à l'homogénéisation de la solution. Ce pourcentage massique permet d'avoir une densité adéquate de la couche après séchage dans la plupart des études [Penza and Cassano, 2000].

Dans ce travail, nous avons varié ce pourcentage massique de PVA en rendant la couche moins dense. Ainsi, nous avons dissout 10%, 5% et 2,5% en masse de PVA dans de l'eau. Les solutions sont maintenues sous agitation magnétique et sous une température de 60°C pendant deux heures. Ensuite, les solutions préparées sont déposées par dip coating sur la surface entre émetteur et récepteur ainsi que sur les électrodes (voir figure 3-3).

Parallèlement à ce protocole, nous avons préparé une solution de PVA dopée avec le PEDOT:PSS suivant le procédé présenté par Choi et al. [Choi et al., 2015]. Ainsi, nous avons préparé un volume  $V$  d'une solution (S1) contenant 10% en masse de PVA comme préalablement. Ensuite, une solution (S2) de même volume  $V$  contenant 0,9% en masse de PEDOT:PSS est préparée. Cette dernière solution est préparée en mélangeant 70% de PEDOT:PSS (contenant 1,3% en matière solide) avec de l'eau. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à température ambiante pendant 30 mn. Par la suite, les deux solutions S1 et S2 sont mélangées et maintenu sous agitation magnétique pendant une durée de 5h. La solution ainsi obtenue contient 5% en masse de PVA et 0,45% en masse de PEDOT:PSS. Après dépôt par dip coating avec une vitesse de tirage de 85,86 mm/min, les capteurs ont subi un séchage à 120°C pendant 1h.

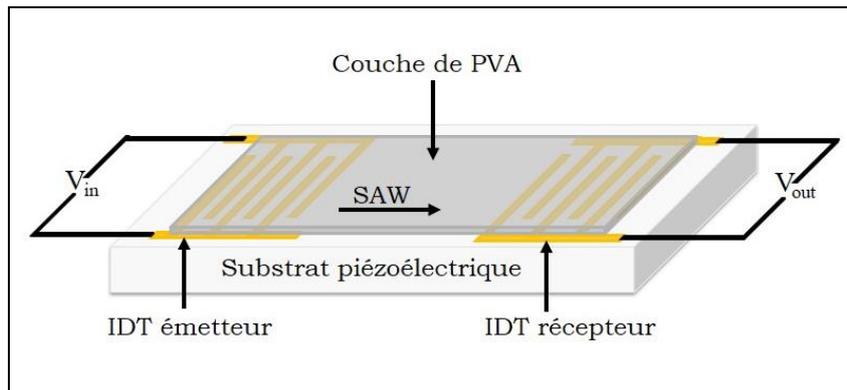


Figure 3-3: Configuration des capteurs fonctionnalisés avec la couche de PVA

### 3.2.3. Résultats : caractéristiques des dépôts

Les différentes formulations réalisées dans ce travail sont:

- Une couche obtenue à partir d'une solution de trempage contenant 2,5% en masse de PVA ;
- Une couche obtenue à partir d'une solution de trempage contenant 5% en masse de PVA ;
- Une couche obtenue à partir d'une solution de trempage contenant 5% en masse de PVA et dopée avec 0,45% en masse de PEDOT:PSS ;
- Une couche obtenue à partir d'une solution de trempage contenant 10% en masse de PVA.

Ces différentes couches sont caractérisées par la microscopie confocale (état de surface) et par microscopie électronique à balayage haute résolution (épaisseur).

### 3.2.3.1. Microscopie confocale

Les différentes couches d'alcool polyvinylique élaborées précédemment sont caractérisées à la microscopie confocale. Ainsi, nous avons observée l'état de surface de ces dépôts (rugosité apparente, voir figure 3-4).

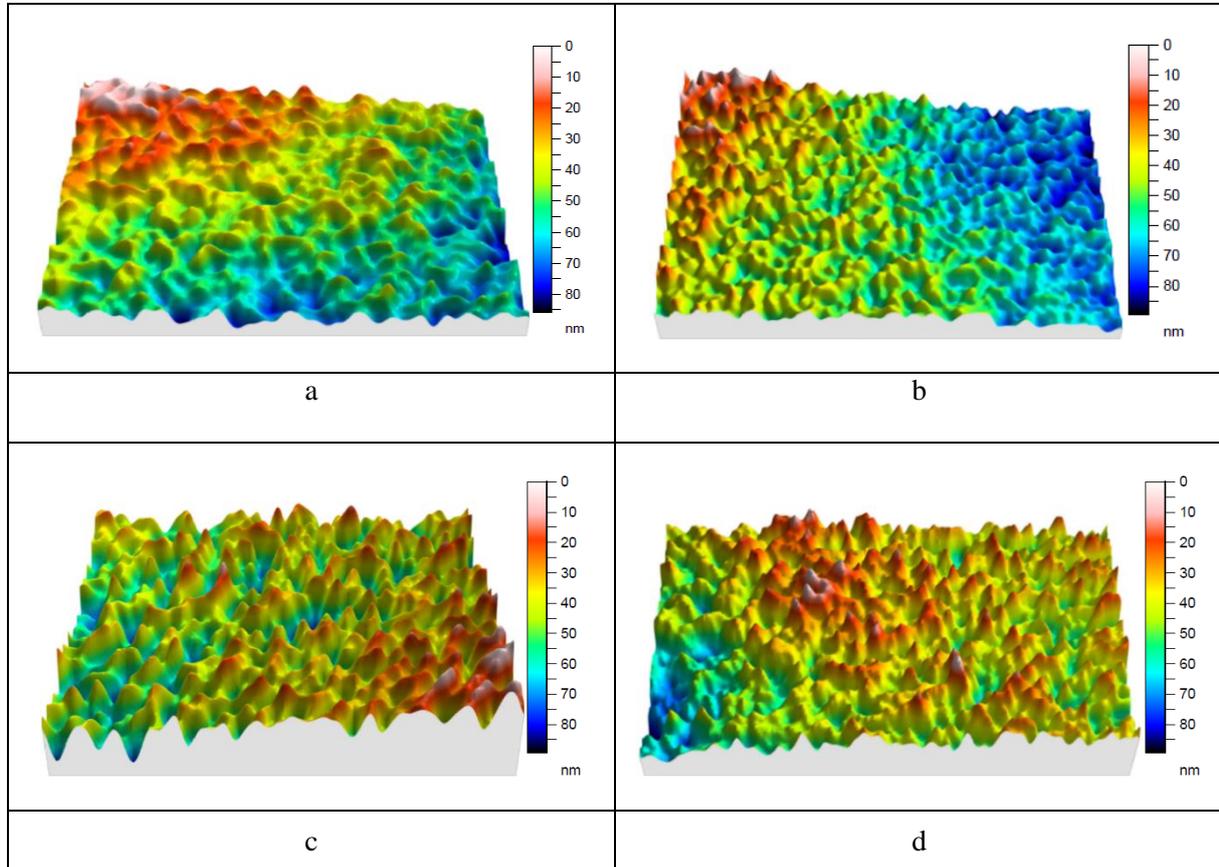


Figure 3-4: Etats de surface des dépôts observés à la microscopie confocale; (a) : 2,5% en masse de PVA ; (b) : 5% en masse de PVA ; (c) : 5% en masse de PVA et 0,45% en masse de PEDOT:PSS ; (d) : 10% en masse de PVA

La figure 3-4 montre que la rugosité augmente légèrement lorsque le pourcentage massique de la formulation de la solution de dip coating augmente. Les rugosités apparentes obtenues sont représentées dans le tableau 3-1.

Tableau 3-1: Rugosité apparente des dépôts en fonction du % massique en PVA sans la solution de dip coating

P. massique PVA(%)	2,5%	5%	5% +0,45% de PEDOT:PSS	10%
RA (nm)	2,38	3,06	7,87	3,58

Cette augmentation de la rugosité apparente peut augmenter la sensibilité à la prise d'humidité. Toutefois, notons que cette modification est très faible pour avoir un grand impact sur la sensibilité à l'humidité. En effet, la rugosité apparente est passée de 2,38 nm à 3,58 nm lorsque le pourcentage massique de PVA passe de 2,5% à 10%. La couche dopée au PEDOT:PSS est sensiblement plus rugueuse d'où une plus grande surface réactionnelle.

### 3.2.3.2. Microscopie électronique à balayage haute résolution

Afin de mesurer l'épaisseur des dépôts réalisés, nous avons observé la tranche des échantillons réalisés par microscopie électronique à balayage haute résolution. Les images obtenues sur chaque dépôt sont représentées sur la figure 3-5.

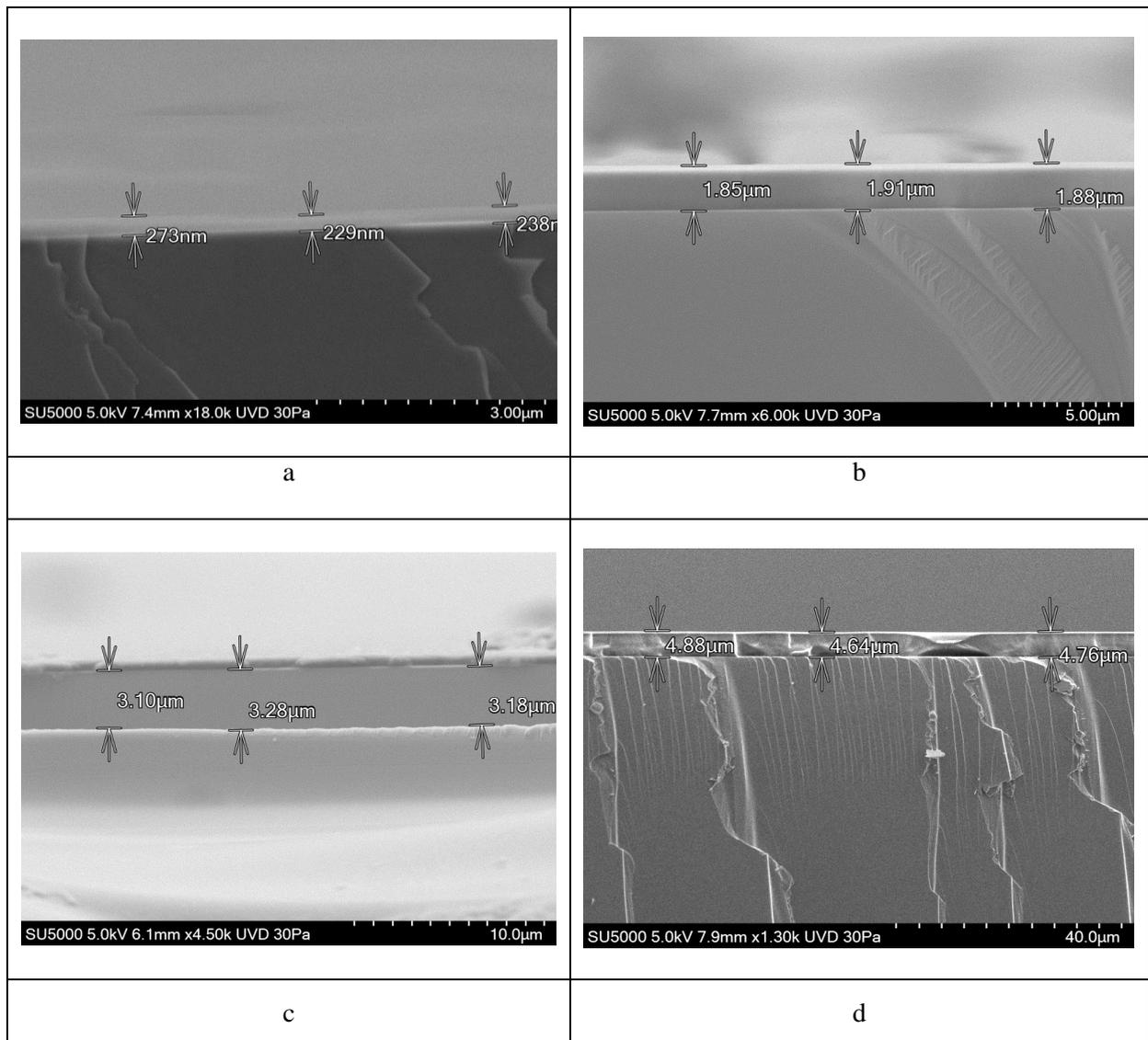


Figure 3-5: Résultats de mesure de l'épaisseur des dépôts par microscopie électronique à balayage haute résolution ; (a) : 2,5% en masse de PVA ; (b) : 5% en masse de PVA ; (c) : 5% en masse de PVA et 0,45% en masse de PEDOT:PSS ; (d) : 10% en masse de PVA

Les valeurs des épaisseurs sont représentées dans le tableau 3-2.

Tableau 3-2: Epaisseur des dépôts à base d'alcool polyvinylique en fonction du % massique en PVA dans la solution de dip coating

P. massique PVA(%)	2,5	5	5%+0,45% de Pedot :pss	10%
Epaisseur (µm)	0,18	1,88	3,19	4,76

Le pourcentage massique de PVA augmente ainsi la viscosité dynamique du fluide et par conséquent l'épaisseur du dépôt suivant la relation LLD (voir équations 3-2 et 3-3). Notons que cette épaisseur est passée de 1,88 µm à 3,19 µm après dopage au PEDOT:PSS (voir tableau 3-2). En effet, la charge massique ajoutée (0,45% de PEDOT:PSS) ainsi que le temps de dissolution (5h) à température ambiante augmentent la viscosité de la solution et par conséquent l'épaisseur du dépôt.

### 3.3. Chaîne de mesure de l'humidité relative

Afin de quantifier les plages de sensibilité, l'hystérésis et la répétabilité des capteurs en fonction de pourcentage de PVA dans la solution de dip coating, ceux-ci ont été placés dans une chambre climatique (Votch C3441 ; voir figure 3-6) et des cycles d'humidification et de déshumidification ont été imposés. Les plages de RH ont été comprises entre 10 et 98%. Un pas de 10% a été fixé pour la plage de 10% à 90% puis deux RH de 95% et 98% ont été imposés, afin de quantifier avec précision la sensibilité aux forts taux d'humidité. Toutes les mesures ont été menées à 30°C. Afin de quantifier la répétabilité des mesures, trois cycles d'humidité ont systématiquement été réalisés.

La chaîne de mesure peut être résumée en trois parties comme le montre la figure 3-6: un générateur de l'excitation de type "burst" du capteur (partie I), la chambre climatique pour le contrôle de l'humidité relative (partie II), le capteur SAW revêtu de la couche sensible à l'humidité (partie III) et enfin le système de collecte et d'analyse des données constitué d'un oscilloscope et d'un ordinateur (partie IV).

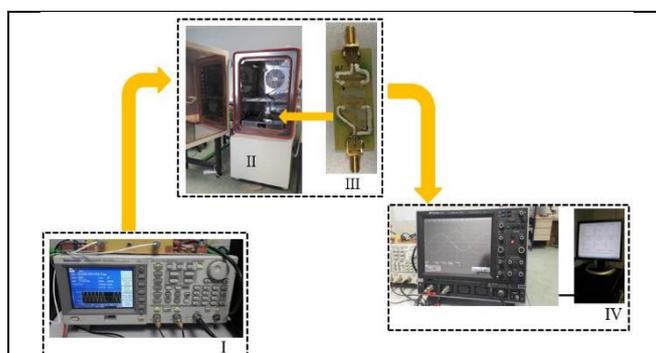


Figure 3-6 : Chaîne de mesure de l'humidité relative à 30°C (I: générateur du signal burst; II : chambre climatique ; III : capteur SAW ; IV : système d'enregistrement des données)

La chaîne électronique est constituée d'un générateur à partir duquel une excitation de type burst est appliquée aux capteurs SAW. Cette excitation est constituée de 25 sinusoïdes avec une fréquence d'environ 30MHz, fréquence adaptée à celle propre de chaque capteur, et une amplitude de 10 Vpp (voir figure 3-7.a). Le suivi du décalage temporel du capteur et de son niveau d'amplitude en fonction de la prise d'humidité à température constante permet d'établir une relation entre ces deux paramètres (décalage temporel et amplitude) et l'humidité relative (voir figure 3-7.b).

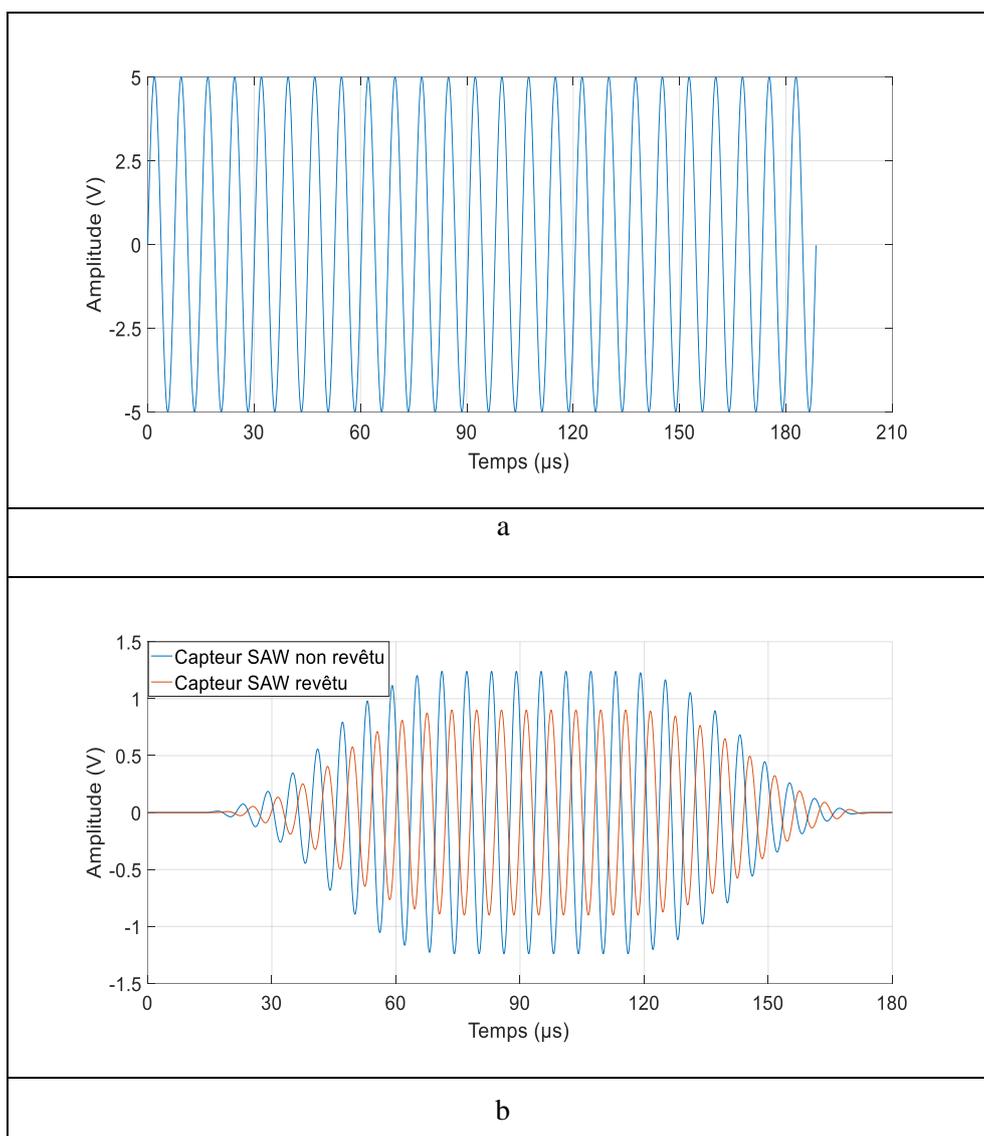


Figure 3-7: Excitation et réponse des capteurs ; (a) : excitation burst ; (b) : réponse des capteurs

### 3.4. Résultats de mesure de l'humidité relative à 30°C

#### 3.4.1. Répétabilité et plage de sensibilité

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la plage de sensibilité des capteurs à l'humidité suivant le décalage temporel ou le niveau de l'amplitude. Pour ce faire, nous avons d'abord réalisé des

cycles de mesure dans la plage de 10% à 90% d'humidité relative avec un pas de 10% et en fixant la température à 30°C (voir figure 3-8). Ensuite deux points de 95 et 98% d'humidité relative ont été imposés pour quantifier avec précision cette plage de sensibilité aux hauts taux de RH. La plage de 10 à 98% RH constitue la gamme maximale de mesure permise par la chambre climatique. Ces mesures sont systématiquement répétées trois fois pour pouvoir quantifier la répétabilité des mesures.

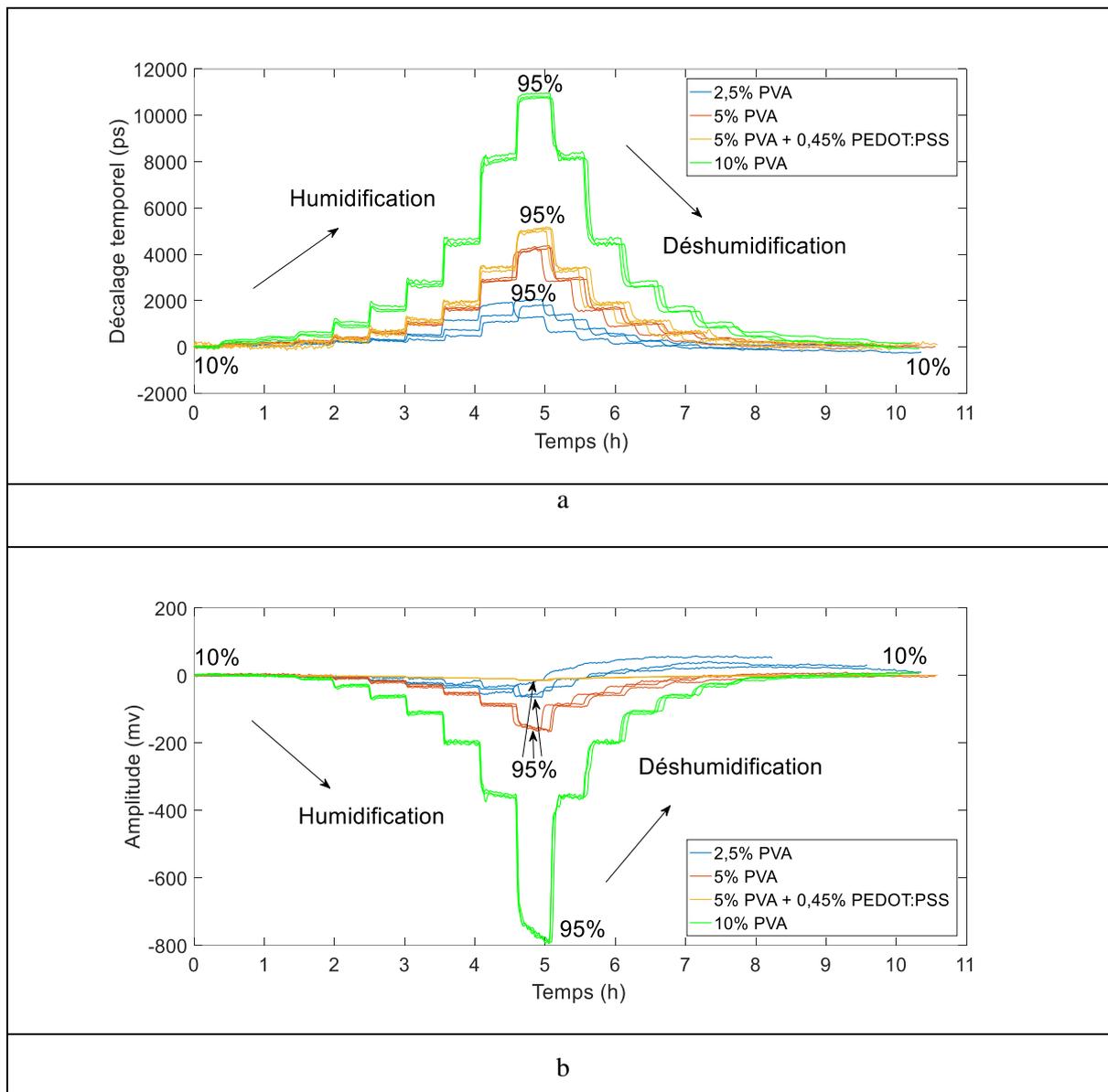


Figure 3-8 : Variation des paramètres acoustiques en fonction du temps ; (a) : décalage temporel ; (b) : amplitude

Sur la figure 3-8 est reporté l'ensemble des résultats pour les cycles des RH entre 10% et 95% (humidification) puis entre 95% et 10% (dés humidification). Les évolutions du décalage temporel et du niveau d'amplitude (atténuation) sont reportées en prenant 10% de RH comme référence (décalage temporel ou amplitude égale à zéro). Le temps de mesure est maintenu à 30 mn pour chaque taux

d'humidité relative dans le but de garantir à la fois la stabilité du niveau de l'humidité relative dans la chambre climatique et, par conséquent, la valeur du paramètre acoustique suivie. Ces résultats montrent clairement qu'il est possible de distinguer les différents taux d'humidités avec ces capteurs SAW aussi bien en suivant le décalage temporel que le niveau de l'amplitude sur les couches sensibles uniquement constituées de PVA. La sensibilité est d'autant plus importante que le pourcentage de PVA dans la solution de dip coating est grand. Ceci est bien évidemment logique puisque la sensibilité de la couche est obtenue avec la présence du PVA. Sur la figure 3-9 est reportée la sensibilité des capteurs lorsque le RH passe de 10% à 98%.

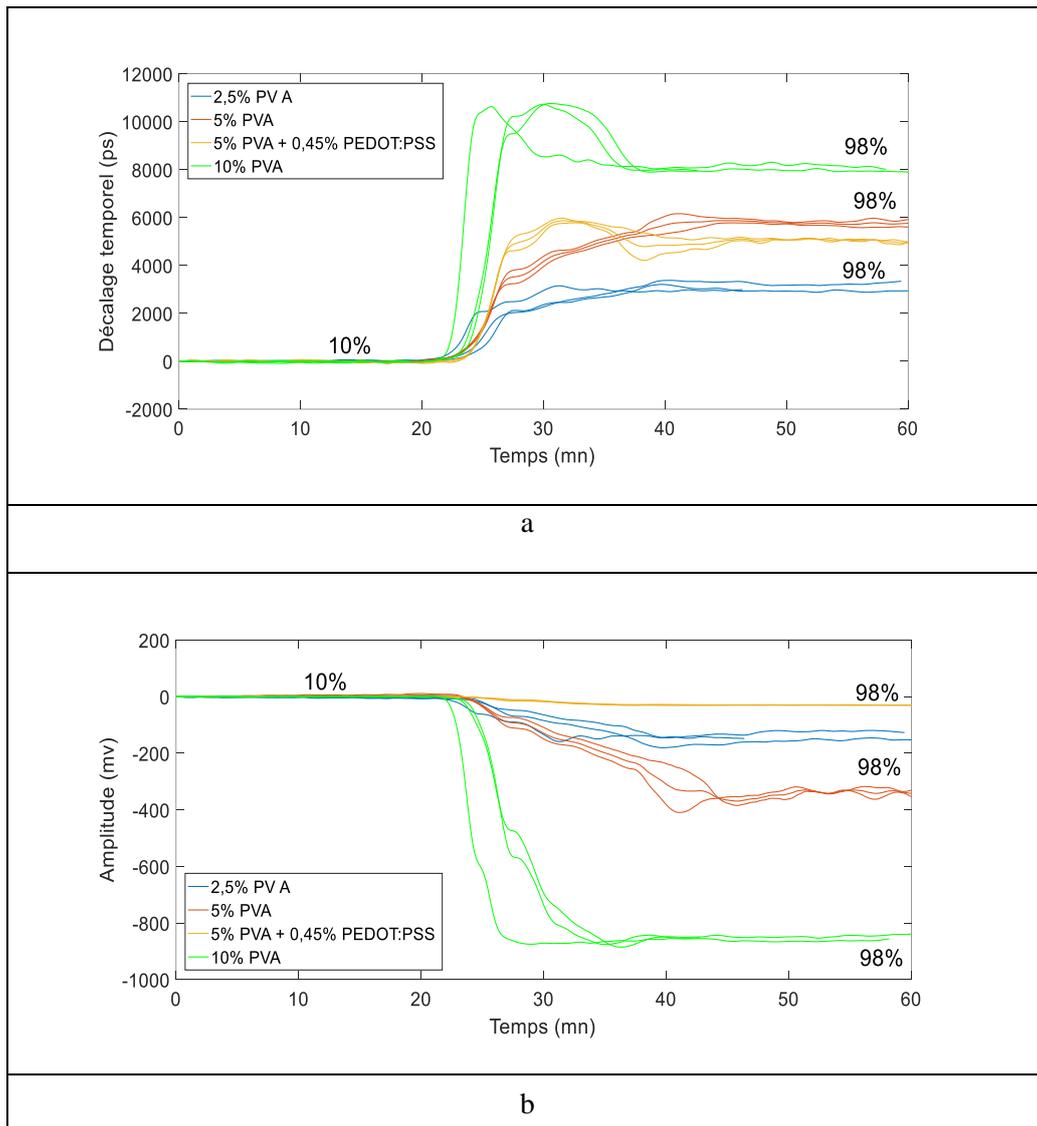


Figure 3-9 : Variation des paramètres acoustiques en fonction du temps dans la plage de 10 à 98% RH ; (a) : décalage temporel ; (b) : amplitude

Le dopage au PEDOT:PSS diminue drastiquement le niveau de l'amplitude ainsi que les variations de ce niveau d'amplitude en fonction de la prise d'humidité. En effet, le niveau d'amplitude est passé de 400 mv à 53 mv après dopage au PEDOT:PSS en comparaison avec la couche réalisée

avec une solution de dip coating contenant 5% de PVA. Normalement le pourcentage massique en PVA des formulations de dip coating est la même pour ces deux couches ; c'est-à-dire la quantité de phase active est la même. Cependant, l'adsorption de l'eau se fait à la surface par les groupements hydroxyles et éventuellement à cœur en cas de diffusion.

La couche de PVA dopée au PEDOT:PSS présente donc une concentration surfacique plus faible en hydroxyles par rapport à celle non dopée, ce qui peut conduire à une moindre sensibilité à l'humidité.

Par ailleurs, il n'est pas improbable que l'ajout de la couche sensible dopée au PEDOT:PSS court-circuite partiellement les électrodes interdigitées, ce qui participe à la diminution du niveau de l'amplitude.

Afin de quantifier la répétabilité des mesures pour chaque capteur, nous avons calculé l'écart type standard ( $\sigma_{n-1}$ ) .

Ainsi, suivant le décalage temporel, les valeurs d'écart type standard sont représentées dans le tableau 3-3.

*Tableau 3-3: Ecart type standard des capteurs suivant le décalage temporel en fonction du pourcentage en PVA dans la solution de dip coating*

RH(%)	2,5% PVA		5% PVA		5%PVA+0,45% P		10% PVA	
	t(ps)	$\sigma_{n-1}$ (ps)	t(ps)	$\sigma_{n-1}$ (ps)	t(ps)	$\sigma_{n-1}$ (ps)	t(ps)	$\sigma_{n-1}$ (ps)
10	<b>0</b>	85	0	37	<b>0</b>	21	0	49
20	<b>122</b>	100	92	33	<b>66</b>	60	225	19
30	<b>157</b>	109	142	33	<b>34</b>	31	352	24
40	<b>162</b>	106	187	31	138	36	525	11
50	<b>200</b>	106	338	43	235	35	936	19
60	<b>275</b>	75	577	33	628	44	1632	22
70	362	50	948	40	1092	20	2711	18
80	602	19	1610	35	1879	31	4549	7
90	1244	20	2892	49	3400	26	8179	29
95	1962	18	4262	51	5063	26	10830	23
98	3034	65	5765	166	<b>4775</b>	143	<b>8043</b>	27

Le tableau 3-3 montre que la plage de sensibilité est de 70% à 98% pour le capteur fonctionnalisé avec une solution de dip coating contenant 2,5% en masse de PVA. Sur la plage de 10% à 60% les variations du décalage temporel sont comprises dans l'intervalle de variation de l'écart type. Cette plage de sensibilité est de 10% à 98% d'humidité relative pour la couche réalisée avec une solution contenant 5% en masse de PVA. La couche dopée au PEDOT:PSS réalisée avec une solution de dip coating contenant 5% en masse de PVA n'est sensible que dans la plage de 40% à 95% d'humidité relative à 30°C. Cela pourrait probablement venir de la réduction de la quantité d'ions hydroxyles par le PEDOT:PSS. La couche réalisée avec une solution de dip coating contenant 10% en masse de PVA est sensible dans la plage de 10% à 95% d'humidité relative. De 95% à 98% la variation du décalage temporel est comprise dans l'intervalle de variation de l'écart type. A cette humidité relative (98%), les pertes de viscosité pourraient être trop importantes à cause de la grande quantité d'eau adsorbée. La figure 3-10 représente les variations du décalage temporel en fonction de la prise d'humidité pour chaque capteur.

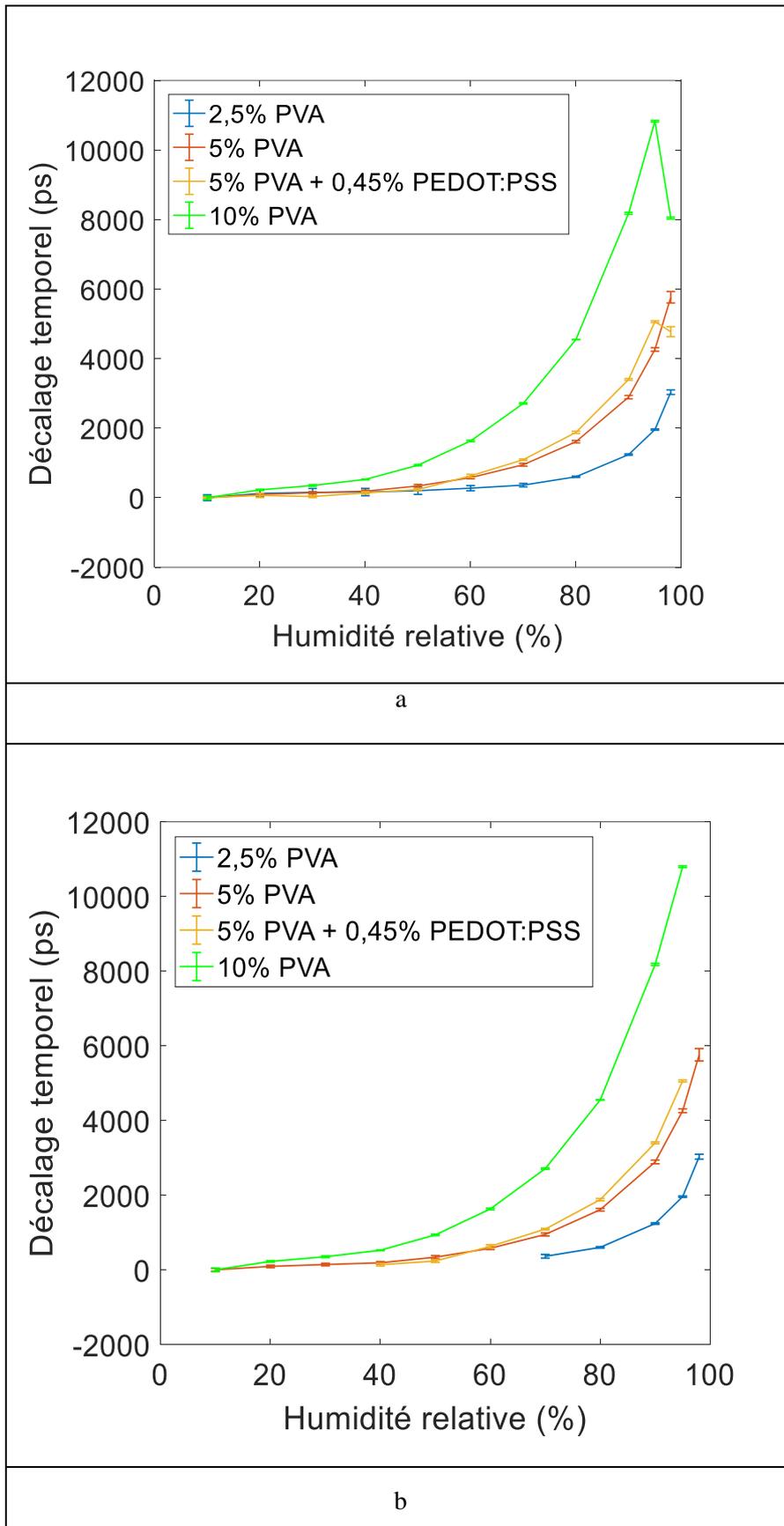


Figure 3-10: Suivi du décalage temporel des capteurs en fonction de l'humidité relative à 30°C ; (a) : plage de mesure de 10% à 98% ; (b) : plage de sensibilité des capteurs

Suivant le niveau de l'amplitude, les valeurs d'écart type standard sont représentées dans le tableau 3-4.

Tableau 3-4: Ecart type standard des capteurs suivant le niveau de l'amplitude en fonction du % en PVA de la solution de dip coating

RH(%)	2,5% PVA		5% PVA		5%PVA+0,45% P		10% PVA	
	A (mv)	$\sigma_{n-1}$ (mv)	A (mv)	$\sigma_{n-1}$ (mv)	A(mv)	$\sigma_{n-1}$ (mv)	A(ps)	$\sigma_{n-1}$ (mv)
10	<b>0</b>	25,97	<b>0</b>	3,64	0	0,18	0	1,56
20	<b>0,06</b>	26,42	<b>-0,45</b>	4,50	-0,40	0,11	-2,84	1,32
30	<b>-1,24</b>	26,35	<b>-1,00</b>	3,89	-0,84	0,20	-5,43	0,72
40	<b>-1,51</b>	26,45	<b>-3,40</b>	4,15	-1,39	0,15	-13,83	0,17
50	<b>-4,36</b>	27,61	-10,22	4,70	-2,41	0,21	-33,41	0,13
60	<b>-9,24</b>	28,41	-20,97	4,15	-3,76	0,17	-64,50	0,51
70	<b>-16,05</b>	30,53	-34,13	3,41	-5,68	0,18	-114,15	0,83
80	<b>-23,98</b>	31,87	-55,94	4,27	-7,79	0,15	-204,74	1,61
90	<b>-34,18</b>	29,51	-90,04	3,50	-10,15	0,21	-362,88	0,56
95	<b>-52,95</b>	32,01	-165,60	4,06	-14,97	0,20	-789,83	3,93
98	-104,78	24,88	-440,42	42,4	-28,60	0,34	-929,80	5,91

Le tableau 3-4 montre que le capteur fonctionnalisé avec une solution de dip coating contenant 2,5% en masse de PVA ne peut distinguer que le point 98% RH. Au-dessous de 98% RH, les variations sont dans l'intervalle de l'écart type et par conséquent les points de mesure ne sont pas distincts. Le capteur fonctionnalisé avec une solution de dip coating contenant 5% en masse de PVA est sensible dans la plage de 50 à 98% RH. Les capteurs fonctionnalisés avec les solutions de dip coating contenant 5% de PVA dopé au PEDOT:PSS et 10% de PVA sont sensibles dans toute la plage de mesure (de 10 à 98% RH). La figure 3-11 représente les variations du niveau d'amplitude en fonction de la prise d'humidité pour chaque capteur.

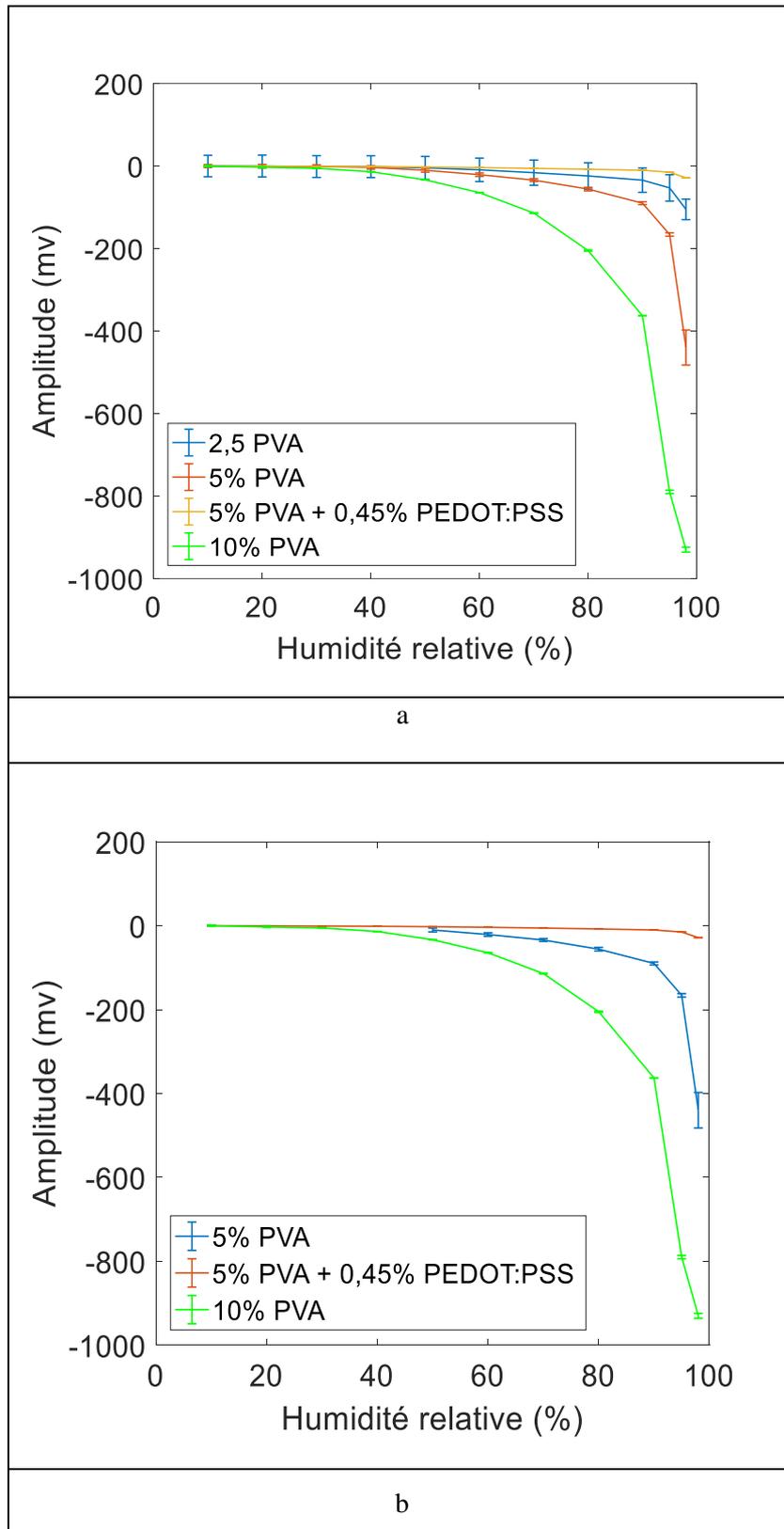


Figure 3-11: Suivi du niveau de l'amplitude des capteurs en fonction de l'humidité relative à 30°C ;  
 (a) : plage de mesure de 10% à 98% ; (b) : plage de sensibilité des capteurs

Le dopage au PEDOT:PSS a ainsi permis d'avoir une sensibilité sur toute la plage de mesure en terme d'amplitude comparé à la couche réalisée avec une solution de dip coating contenant 5% de PVA non dopée. Le PEDOT:PSS facilite ainsi la conductivité électrique aux bas taux de RH et amplifie l'atténuation du niveau d'amplitude dû à la perturbation du champ électrique ou "electric loading".

### 3.4.2. Quantité maximale d'eau adsorbée et/ou absorbée

En supposant que les décalages temporels aux différents taux d'humidité relative est uniquement dus à la prise de masse par la couche (effet "mass loading"), nous pourrions alors calculer cette masse d'eau. Ce calcul sera uniquement fait pour la couche obtenue à partir d'une solution de trempage contenant 10% en masse de PVA.

Par modélisation sur COMSOL<sup>®</sup>, nous avons déterminé la relation décalage temporel en fonction de la masse d'eau ajoutée sur le capteur (hypothèse relation affine). Nous en avons ensuite, en partant des résultats de décalage temporel en fonction de l'humidité relative expérimentaux, déduit les masse d'eau ( $m_{RH}$ ) qui devraient être ajoutées à la couche sensible pour expliquer ces valeurs de décalage temporels (hypothèse tout s'explique par l'effet "mass loading").

$$m_{RH} = \frac{tM}{t_{molaire}}$$

Eq.3-5

Avec:

- $m_{RH}$ : masse d'eau relative à RH donnée ;
- $t$  : décalage temporel à RH donnée ;
- $t_{molaire}$  : décalage temporel molaire ( $t_{molaire} = 5013,06 \text{ ps/mol}$ ).

Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 3-5. La masse relative ( $m_0$ ) correspond à la quantité d'eau présente dans l'atmosphère humide de l'enceinte climatique (gaz parfait,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $V = 335$  litres).

Tableau 3-5 : Masse d'eau dans la chambre climatique et celle maximale adsorbée et/ou absorbée par la couche de PVA

RH (%)	$m_0$ relative (g)	$m_{RH}$ (g)
10	0	0
20	1,01	0,81
30	2,03	1,26
40	3,05	1,89
50	4,06	3,36
60	5,08	5,86
70	6,09	9,74
80	7,11	16,35
90	8,12	29,39
95	8,63	38,92

Les résultats montrent que la quantité d'eau nécessaire pour expliquer le décalage temporel par effet unique "mass loading" est très importante voire trop. Pour les humidités relatives les plus importantes, il faudrait condenser plus que la totalité de la vapeur d'eau contenue dans l'air humide de l'enceinte climatique. Ce qui est aberrant. En se basant sur ces résultats, nous pouvons conclure que le décalage temporel est loin d'être lié uniquement à la prise de masse. Les effets "electric loading" et "viscoelastic loading" y participent majoritairement. Rappelons que ces résultats sont basés sur la modélisation réalisée sur COMSOL®.

### 3.4.3. L'hystérésis des capteurs

Le principe de base de l'hystérésis est que pour atteindre un certain état, il faut passer un seuil d'enclenchement et pour sortir de cet état il faut descendre en dessous d'un seuil de déclenchement. Ces deux seuils n'ont pas la même valeur en absorption et en désorption d'où une hystérésis. Ainsi pour quantifier l'hystérésis en humidité relative, nous avons tracé les cycles d'humidification et de déshumidification dans la plage de sensibilité de chaque capteur (voir figure 3-12).

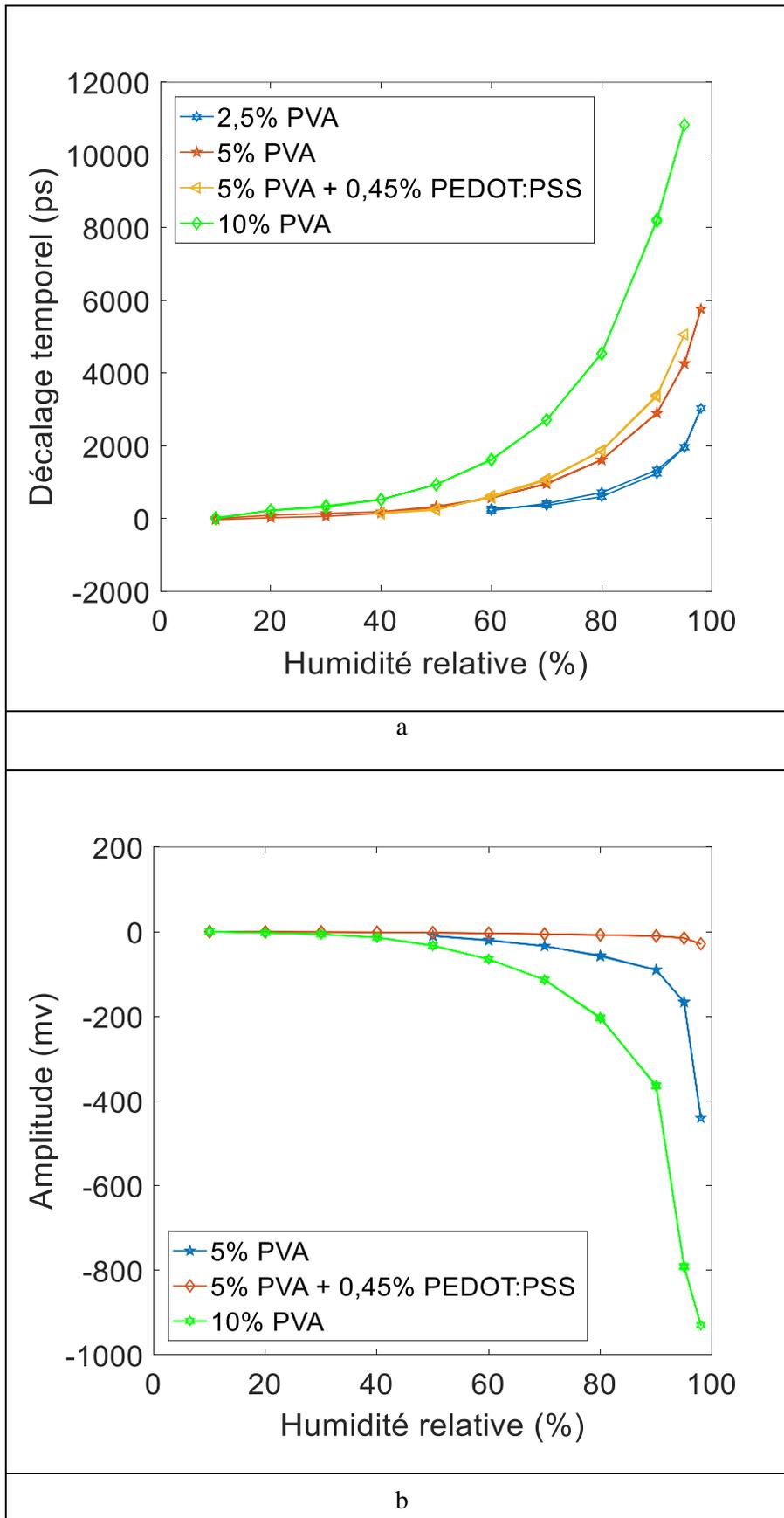


Figure 3-12: Cycle d'hystérésis des capteurs ;(a) : décalage temporel ; (b) : amplitude

Les hystérésis ( $\gamma$ ) pour chaque point de mesure est définie par :

$$\gamma = \frac{\Delta X}{X_{RHmax} - X_{RHmin}} * 100$$

Eq.3.6

Avec :

- $\Delta X$  : Variation du décalage temporel ou de l'amplitude pour une humidité relative donnée lors de l'humidification et de la déshumidification ;
- $X_{RHmax}$  : Variation maximale du décalage temporel ou de l'amplitude correspondant au plus haut taux de RH ;
- $X_{RHmin}$  : Variation minimale du décalage temporel ou de l'amplitude correspondant au plus faible taux de RH.

Les hystérésis obtenues pour chaque taux d'humidité relative et suivant les deux paramètres acoustiques (décalage temporel et amplitude) contenu dans le cycle sont consignées dans le tableau 3-6.

*Tableau 3-6: Hystérésis des différents capteurs en % en fonction du % en PVA de la solution de dip coating*

RH(%)	Hystérésis à partir du décalage temporel				Hystérésis à partir de l'amplitude		
	2,5% PVA	5% PVA	5% PVA +0,45% PEDOT:PSS	10% PVA	5% PVA	5% PVA +0,45% PEDOT:PSS	10% PVA
10	-	-0,46	-	0,19	-	-0,28	-0,06
20	-	-1,07	-	-0,03	-	-0,19	-0,05
30	-	-1,28	-	-0,33	-	-0,35	0,08
40	-	-0,66	0,41	-0,02	-	-0,34	-0,08
50	-	-0,49	0,52	0,01	-0,15	-0,72	-0,14
60	-2,07	-0,26	-0,97	-0,21	-0,38	-0,67	0,09
70	2,03	0,32	-0,68	0,01	-0,10	-0,97	-0,29
80	4,32	0,12	-0,36	-0,19	-0,54	-1,32	0,31
90	3,55	0,16	-0,87	0,44	-0,13	-0,50	0,31
95	2,51	0,18	0	0	-0,29	-0,36	0,31
98	0	0	-	-	0	0	0

L'hystérésis des capteurs est relativement faible (<5%). Par ailleurs, nous remarquons que ces valeurs d'hystérésis sont globalement meilleures en comparaison avec les capteurs résistifs ou capacitifs. Cette hystérésis est plus importante pour le capteur fonctionnalisé avec la couche obtenue avec une solution de dip coating contenant 2,5% en masse de PVA. Ces faibles valeurs d'hystérésis semblent montrer que le phénomène physique mis en jeu dans le cas d'une couche en présence d'humidité est le phénomène d'adsorption. En effet, une absorption aurait entraîné une diffusion à travers l'épaisseur de la couche, ce qui aurait rendu la désorption plus difficile d'où une hystérésis plus importante. Si nous faisons l'hypothèse que le phénomène principal est l'adsorption, donc surfacique, lorsque l'on augmente le pourcentage massique en PVA de la solution de dip coating, donc il y a plus de PVA actif en surface. Il est donc probable qu'en fonction du ratio PVA/H<sub>2</sub>O on se retrouve avec des quantités surfaciques en PVA plus ou moins important.

Pour notre application à basse température, nous utiliserons le capteur SAW fonctionnalisé avec une solution de trempage contenant 10% en masse de PVA. Certes, cette dernière n'est sensible que dans la plage de 10% à 95% RH à 30°C mais les variations observées sur chaque palier sont plus importantes. De plus son hystérésis est plus faible avec une meilleure répétabilité.

#### **3.4.4. Temps de réponse et de récupération des capteurs**

Parmi les caractéristiques d'un capteur (hystérésis, sensibilité, plage de mesure...) le temps de réponse est un facteur à prendre en grande considération. En effet, ce temps permet de suivre l'évolution temporelle de la réponse du capteur. Le temps de réponse sert à quantifier la rapidité du capteur ; c'est-à-dire son aptitude à suivre les variations de l'humidité relative. Un temps de réponse nul signifie que le capteur serait capable de suivre instantanément les variations de l'humidité relative. Ce n'est jamais le cas ! Il s'ensuit un régime transitoire qu'il convient de connaître sa durée : temps de réponse.

Pour déterminer le temps de réponse, de brusques variations de l'humidité relative sont imposées de 10% à 95% à 30°C. En sortie, la réponse du capteur (décalage temporel) ne s'établit que progressivement. Ainsi le temps de réponse correspond généralement à la durée qui s'écoule après une variation brusque de l'humidité relative (échelon de 10% à 95% RH) jusqu'à ce que la variation de la sortie du capteur ne diffère plus que de  $\varepsilon\%$  de la valeur finale.

A l'inverse, le temps de récupération correspond au temps s'écoulant après une brusque variation de l'humidité relative (de 95% à 10% RH) jusqu'à ce que la variation de la sortie du capteur ne diffère plus que de  $\varepsilon\%$  de la valeur finale. Les temps de réponse et de

récupération sont généralement déterminés respectivement de 10% à 90% et de 90% à 10% de la valeur finale de la réponse du capteur (décalage temporel), d'où  $\varepsilon = 10\%$  [Zhang 2015; Choi et al. 2015; Islam et al. 2014]. La figure 3-13 présente la courbe obtenue.

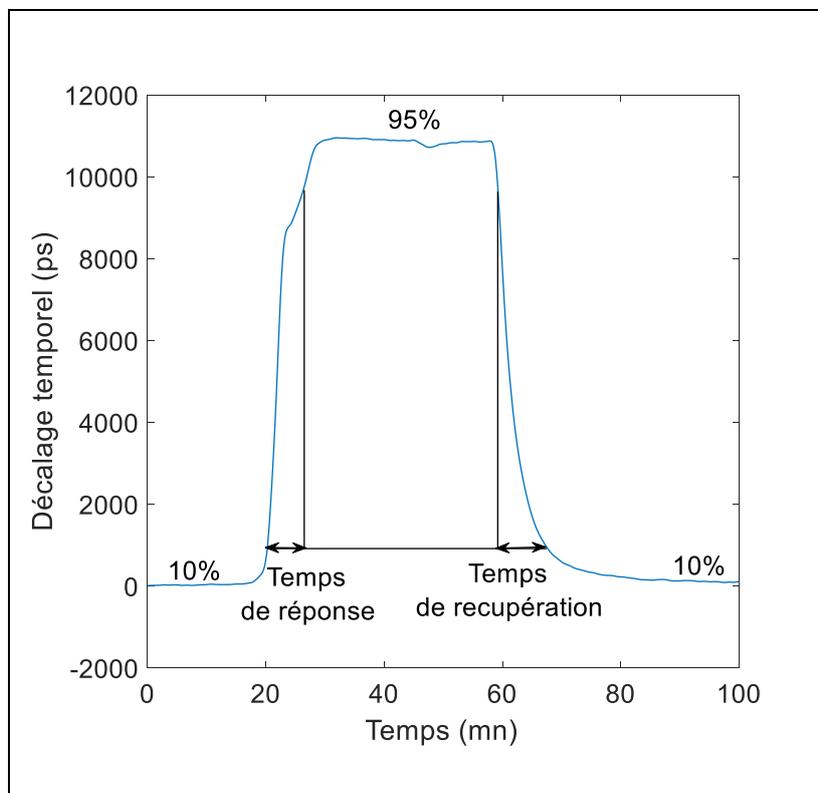


Figure 3-13 : Temps de réponse et de récupération du capteur SAW fonctionnalisé avec 10% en masse de PVA

Les temps de réponse et de récupération obtenus d'après la figure 3-13 sont d'environ 350 s et 450 s respectivement. Ces temps incluent le temps de stabilisation de l'humidité relative dans l'enceinte climatique. Compte tenu du volume important de l'enceinte climatique, ce temps de stabilisation pourrait être important. Les temps de réponse et de récupération du capteur SAW seraient alors de quelques secondes.

### 3.4.5. Reproductibilité d'un capteur à l'autre

Afin de diagnostiquer la maîtrise du protocole de réalisation des capteurs (dépôt de la couche de PVA surtout), nous avons déposé sur trois capteurs différents la couche de PVA contenant 10% en masse. La figure 3-14 présente les courbes obtenues dans la plage de 10% à 95% avec un pas de 10% RH à 30°C.

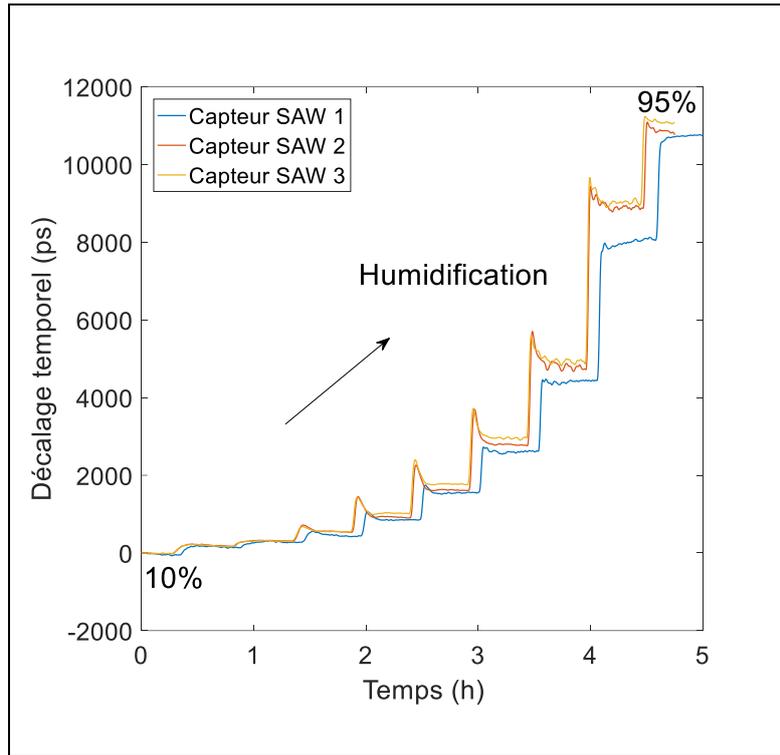


Figure 3-14 : Reproductibilité du protocole de réalisation des capteurs SAW fonctionnalisés avec 10% en masse de PVA

L'écart type standard du décalage temporel pour chaque point de mesure est présenté sur le tableau 3-7.

Tableau 3-7 : Ecart type standard des points de mesure entre les trois capteurs SAW

RH (%)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95
Décalage temporel (ps)	0	187	320	531	954	1674	2805	4759	8711	1092
$\sigma$ (ps)	5	4	4	32	51	74	100	175	380	106

Les variations de l'écart type sur le tableau 3-7 sont relativement comparables, dans la plage de 10% à 50% RH, aux valeurs obtenues sur un capteur (tableau 3-3 ; 10% PVA). Au-delà de 50% RH, les écarts types sont plus importants. La répétabilité du protocole de réalisation des capteurs SAW d'humidité fonctionnalisés avec 10% en masse de PVA d'humidité est ainsi donnée et maîtrisée.

### 3.4.6. Effets du dopage du PVA par le PEDOT:PSS

L'ajout de PEDOT:PSS bloque dans le composite polymérique un certain nombre de groupements hydroxyles du PVA lesquels deviennent alors insensibles à l'humidité. Ces ions

hydroxyles sont responsables du piégeage des molécules d'eau. Ainsi leur diminution rend la couche moins sensible aux faibles taux d'humidité relative. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons dopé avec 0,45% en masse de PEDOT:PSS la couche réalisée avec une solution de dip coating contenant 5% en masse de PVA. La figure 3-15 représente les variations du décalage temporel et de l'amplitude en fonction de l'humidité relative pour les deux types de couche.

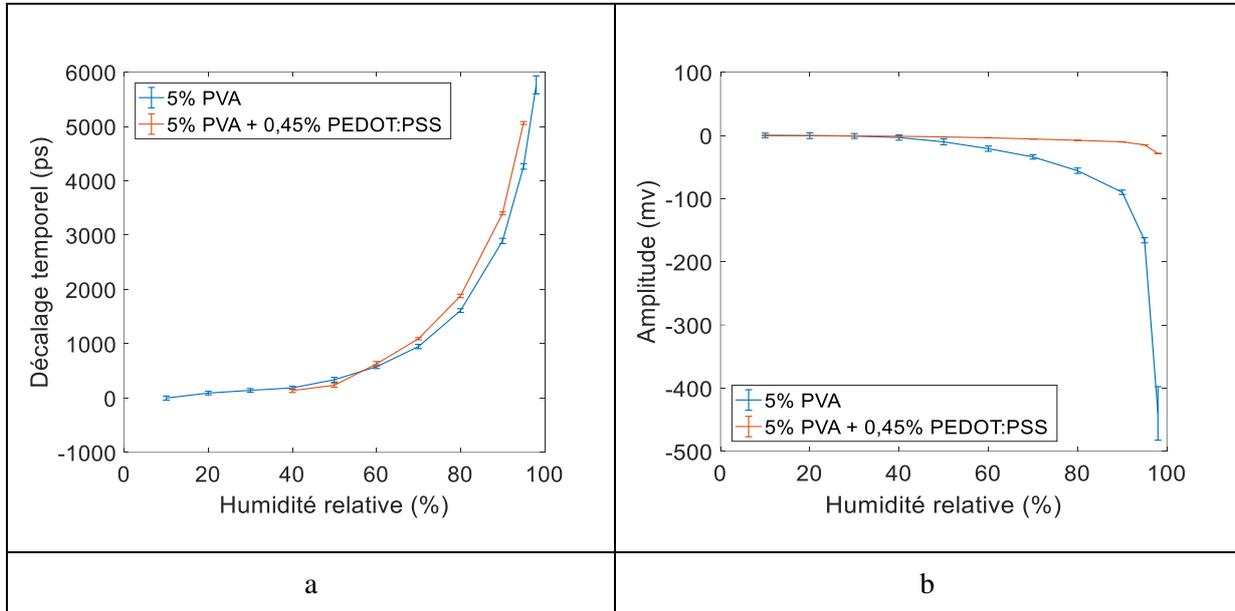


Figure 3-15 : Plage de sensibilité des capteurs avec 5% en masse de PVA seul et dopé avec 0,45% en PEDOT:PSS ;(a) : décalage temporel ; (b) : amplitude

Le capteur fonctionnalisé avec la couche réalisée avec une solution de dip coating contenant 5% en masse de PVA est sensible dans la plage de 10% à 98% à 30°C suivant le décalage temporel ou le niveau de l'amplitude. Celui fonctionnalisé avec la couche dopée au PEDOT:PSS n'est sensible que dans la plage de 40% à 95% d'humidité relative suivant le décalage temporel. Par contre, il est sensible dans la plage de 10 à 98% RH suivant le niveau de l'amplitude.

La conductivité électrique étant principalement à la base de l'atténuation du niveau de l'amplitude, le dopage au PEDOT:PSS facilite la conductivité électrique aux faibles taux de RH et permet d'avoir une bonne sensibilité sur toute la plage de mesure. Cette conductivité électrique fait partie des trois contributions à la base du décalage temporel. Le PEDOT:PSS réduit le nombre de groupement hydroxyles libres en surface et par conséquent la prise de masse. La diminution de la prise de masse réduit la plage de sensibilité aux faibles taux de RH et conduit à une saturation plus rapide aux hauts taux de RH.

Au cours de cette étude trois formulations avec des pourcentages massiques de PVA ont été étudiées. Le capteur SAW avec la couche réalisée avec une solution de dip coating contenant 10% en

masse de PVA, bien qu'elle soit la plus sensible, ne peut détecter des variations de RH que jusqu'à 95%. Au-delà il semble qu'il y ait une saturation et le capteur ne peut plus donner une information pertinente. Le capteur SAW avec la couche réalisée avec une solution de dip coating contenant 2,5% en masse de PVA est quant à lui capable de différencier des RH de 95 et 98% mais par contre son faible pourcentage de PVA (2,5%) ne lui permet pas d'être sensible en dessous de 70% de RH. Enfin, le capteur SAW avec la couche réalisée avec une solution de dip coating contenant 5% en masse de PVA, semble être le meilleur compromis. Certes la sensibilité a diminuée par rapport à la couche avec la solution de trempage contenant 10% en masse de PVA puisque le pourcentage de PVA est plus faible, mais ce capteur a la capacité de distinguer les RH de 95 et 98% tout en conservant la possibilité de distinguer les RH à partir de 10%. Ainsi, il est le seul à garantir une mesure sur toute la gamme recherchée, à savoir de 10 à 98% de RH. Néanmoins, l'hystérésis et la répétabilité sont moins bonnes. La couche réalisée avec la solution de trempage contenant 10% en masse de PVA présente une meilleure précision de mesure et une plus faible hystérésis. Ainsi, pour la suite de ce travail, nous avons décidé de travailler avec la couche réalisée avec une solution de dip coating contenant 10% en masse de PVA.

### **3.4.7. Contribution de l'effet "electric loading" dans la réponse**

Il est bien connu que trois mécanismes de détection peuvent contribuer simultanément à la réponse des capteurs lors de la prise d'humidité. Ces mécanismes sont la "mass loading" ou chargement massique, l'"electric loading" ou le chargement électrique et la "viscoelastic loading" ou variation des coefficients élastiques de la couche. Ces trois effets participent à la variation du décalage temporel des capteurs lors de la prise d'humidité. L'atténuation du niveau de l'amplitude quant à elle n'est affectée que par l'"electric loading" pour les couches parfaitement élastiques (sans perte de viscosité). Sinon, en plus de l'"electric loading", la "viscoelastic loading" participe également à l'atténuation du niveau de l'amplitude.

Ainsi, afin d'isoler la part de la réponse due à l'effet "electric loading", deux capteurs SAW sans et avec couche métallique ont été fonctionnalisés avec la même couche de PVA (celle réalisée avec une solution de trempage contenant 10% en masse) comme le montre la figure 3-16.

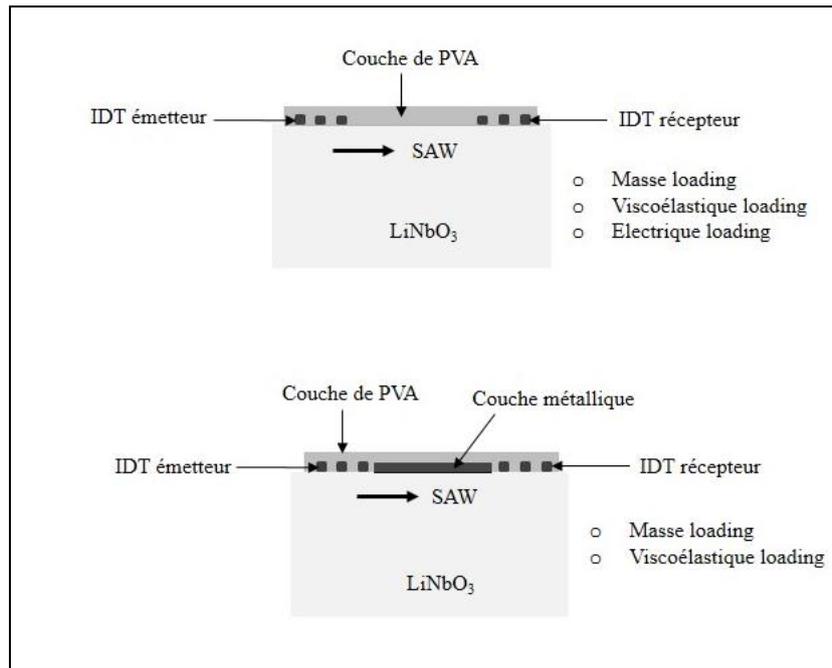


Figure 3-16: Schéma des deux capteurs SAW sans et avec couche métallique et fonctionnalisés avec la même couche de PVA réalisée avec la solution de trempage contenant 10% en masse

Le dépôt de la couche métallique (50nm de titane et 400 nm d'or) entre les transducteurs interdigitaux émetteur et récepteur rend la surface équipotentielle et court-circuite le champ électrique généré par le déplacement des ondes SAW. Cette configuration permet d'éliminer l'effet électrique loading sur la réponse des capteurs lors de la prise d'humidité [Penza and Anisimkin, 1999]. La réponse des deux capteurs dans la plage de 10% à 95% d'humidité relative à 30°C est représentée sur la figure 3-17.

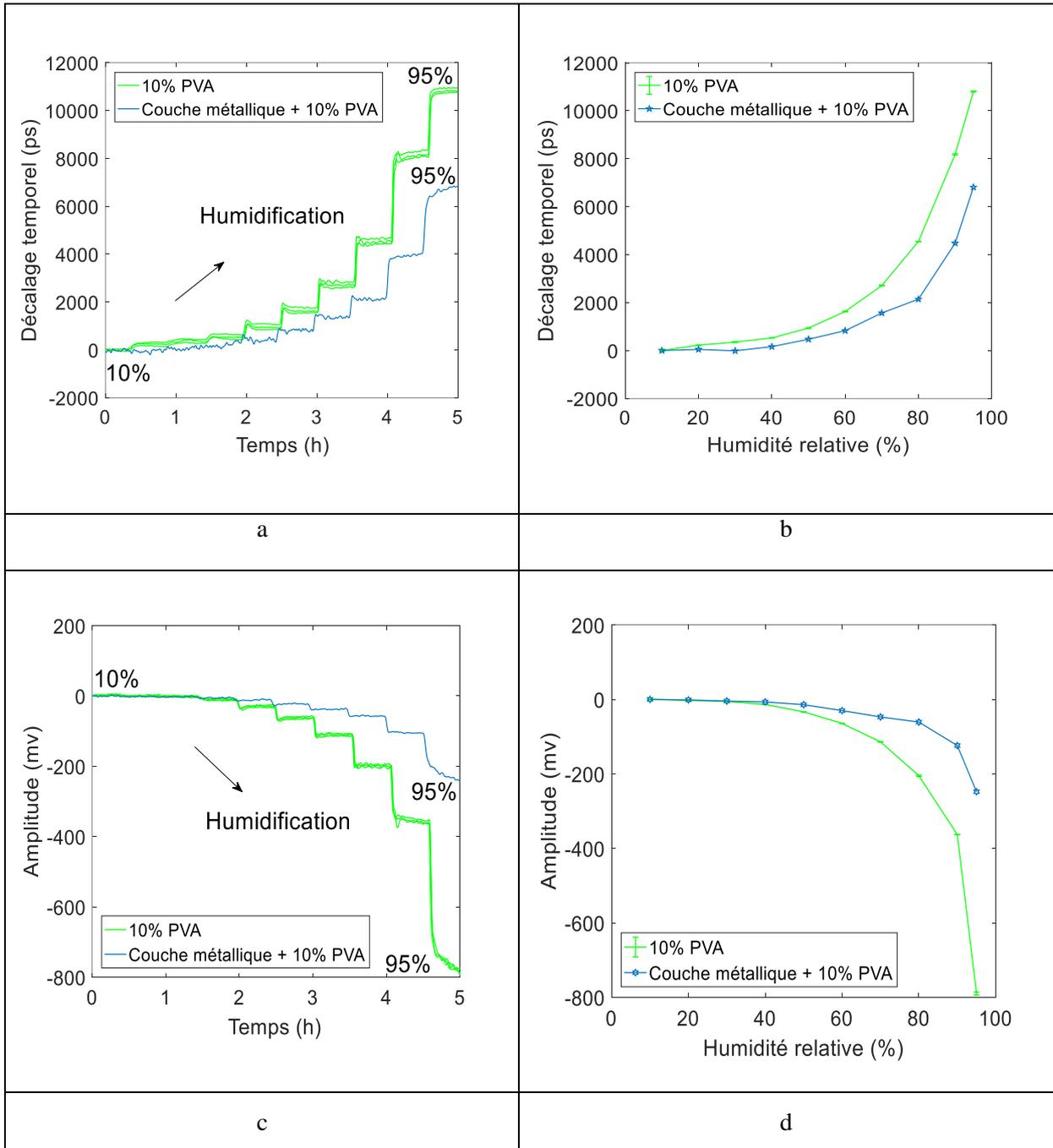


Figure 3-17 : Courbes de réponse à l'humidité des capteurs fonctionnalisés avec 10% en masse de PVA avant et après dépôt de la couche métallique ; (a) : décalage temporel ; (b) : amplitude

La figure 3-17.a montre de faibles variations du décalage temporel en fonction de la prise d'humidité aux bas taux de RH (entre 10 et 40% RH) après le dépôt de la couche métallique entre émetteur et récepteur. Dans cette zone, toutes les contributions à la base de la réponse des capteurs SAW sont faibles. Ainsi, l'élimination de la part due à l'"electric loading" rend le capteur très peu sensible à la prise d'humidité au niveau des faibles taux de RH. Au-delà de 40% RH, la prise de masse (mass loading) et la variation des coefficients élastiques en fonction de la prise d'humidité

("viscoelastic loading") deviennent assez importantes et permettent de distinguer les différents taux de RH.

La figure 3-17.c montre les variations du niveau d'amplitude en fonction de l'humidité relative avant et après le dépôt de la couche métallique. L'atténuation du niveau de l'amplitude n'est due qu'aux effets "electric loading" et "viscoelastic loading". Pour une couche parfaitement élastique (pas de pertes de viscosité), cette atténuation du niveau de l'amplitude n'est alors imputable qu'à l'effet "electric loading" or nous observons le contraire. En effet, les variations du niveau de l'amplitude observées après l'élimination de cet effet "electric loading" semble montrer que la couche de PVA n'est pas parfaitement élastique et qu'il y a des pertes de viscosité en fonction de la prise d'humidité.

Au cours de ce travail, nous avons suivi simultanément le décalage temporel et le niveau de l'amplitude en fonction de la prise d'humidité. Tous deux présentent une sensibilité à la prise d'humidité tout à fait exploitable. Cependant, le suivi du niveau de l'amplitude présente plus de contraintes que le décalage temporel. En effet, ce niveau dépend de la résistance et la longueur des fils utilisés. De plus, expérimentalement les fils de connexion ne sont pas parfaits (rectitude, longueur...) et imparfaitement répétable d'un échantillon à l'autre suivant le niveau de l'amplitude. Au regard de toutes ces raisons, nous avons décidé de ne suivre que le décalage temporel en fonction de la prise d'humidité tout au long de la suite de ce travail.

### **3.5. Comparaison des différentes configurations de schéma d'électrodes**

#### **3.5.1. Variation du nombre de paires d'électrodes**

Afin de vérifier, l'impact de la qualité de génération des SAW à partir des électrodes sur la sensibilité à l'humidité, nous avons doublé le nombre de paires d'électrodes émettrices et réceptrices. Ainsi, nous sommes passés de 10 à 20 paires d'électrodes de part et d'autres. La distance entre émetteur et répéteur et la largeur de recouvrement ( $w_a$ ) sont maintenues fixes à 6 mm et 7 mm respectivement. La couche contenant 10% de PVA est déposée sur la distance entre émetteur et récepteur ainsi que sur la surface couvrant les électrodes. Cette couche étant sensible dans la plage de 10 à 95% d'humidité relative à 30°C, nous avons fait des mesures dans cette plage pour les comparer. La figure 3-18 présente la superposition des mesures réalisées avec les deux configurations d'électrodes (10 et 20 paires).

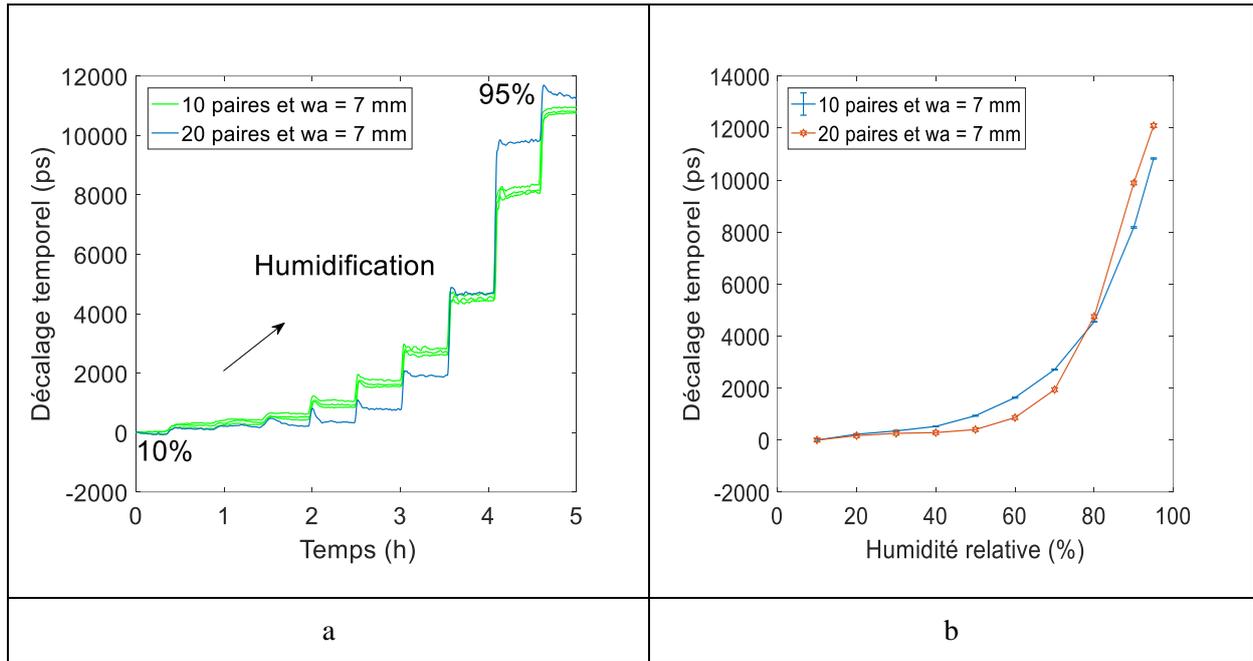


Figure 3-18: Décalage temporel en fonction du temps (a) ou de l'humidité relative (b) des deux configurations : 10 paires et 20 paires d'électrodes

La figure 3-18.a permet de distinguer trois parties :

- De 10% à 30%, l'augmentation du nombre de paires d'électrodes n'a pas beaucoup d'influence sur la sensibilité à l'humidité. Les deux capteurs montrent quasiment la même sensibilité.
- De 30% à 70% le capteur contenant 10 paires d'électrodes semble être plus sensible à l'humidité.
- Enfin, de 70% à 95%, le capteur avec 20 paires d'électrodes montre une meilleure sensibilité à l'humidité.

Les deux courbes de la figure 3-18.b sont légèrement différentes aux écarts types de répétabilité de mesure près sur un capteur (voir tableau 3-4). Cette différence provient probablement du manque de reproductibilité dans la réalisation des capteurs (surtout dans la préparation et le dépôt de la couche de PVA, voir figure 3-14). Notons également que le niveau d'amplitude est déjà satisfaisant avec 10 paires d'électrodes (environ 1,2 V en sortie pour 5 V en entrée) et qu'avec 20 paires, nous obtenons environ 1,4 V pour également 5 V en entrée.

### 3.5.2. Variation de la largeur de recouvrement (wa)

Nous allons à présent étudier la variation de la largeur de recouvrement des doigts d'électrode (wa) su la prise d'humidité. Le nombre de paires est maintenu à 20 et la largeur de recouvrement wa est variée. Cette largeur de recouvrement est ainsi passée de 7 mm à 11 mm puis 15 mm.

L'augmentation de la largeur de recouvrement permet d'augmenter la surface active de la couche de PVA et en même temps permet de diminuer la résistance électrique des capteurs (voir tableau 3-8).

Tableau 3-8 : Caractéristiques des capteurs avec l'augmentation de la largeur de recouvrement

Configuration	10 paires et wa = 7 mm	20 paires et wa = 11 mm	20 paires et wa = 15 mm
Surface active (mm <sup>2</sup> )	60	125	170
Résistance électrique (Ω)	119	98	65

Ainsi, la même couche de PVA contenant 10% en masse est déposée sur le parcours des ondes ainsi que sur les électrodes. La figure 3-19 représente les courbes obtenues.

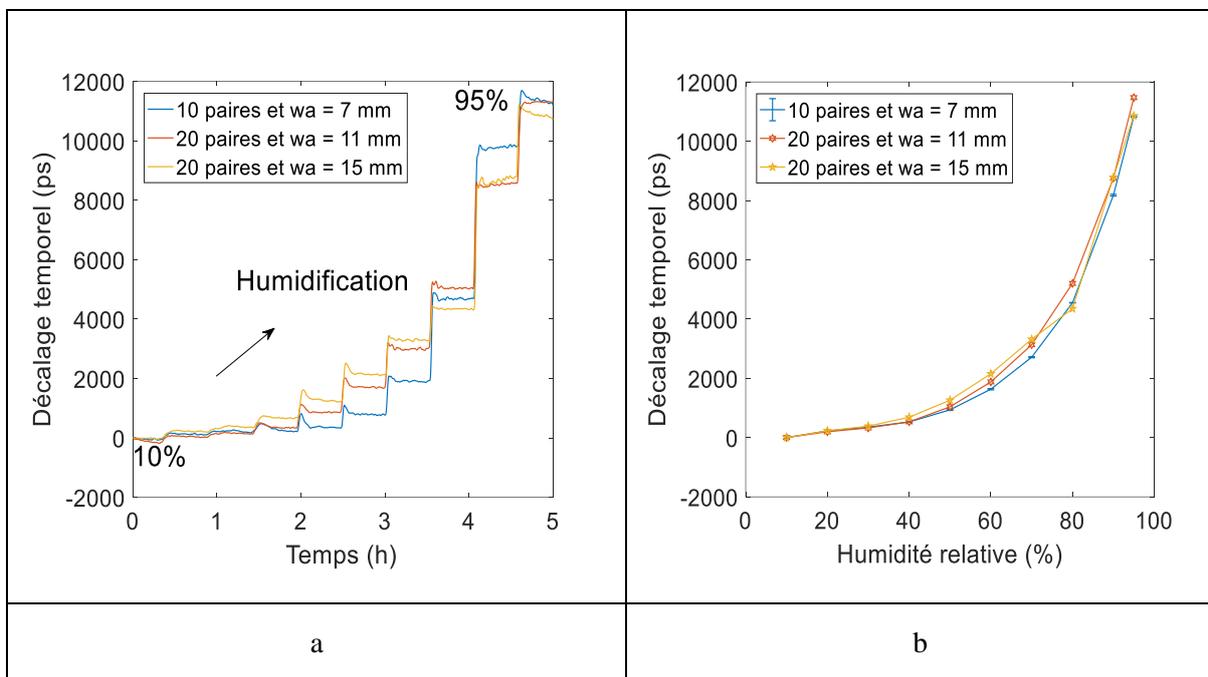


Figure 3-19: Décalage temporel en fonction du temps (a) ou de l'humidité relative (b) des trois configurations : 10 paires et 20 paires d'électrodes avec une variation de la largeur de recouvrement (wa = 7 mm ; 11 mm et 15 mm)

La figure 3-19.a montre que la sensibilité à la prise d'humidité augmente légèrement lorsque la surface active augmente. Ainsi, sur la figure 3-19.b, nous pouvons voir que la pente de la configuration avec 20 paires et 15 mm de wa (surface active = 172 mm<sup>2</sup>) est légèrement plus importante. Cependant, cette augmentation de sensibilité à la prise d'humidité avec la surface active n'est pas assez significative.

A partir de ces résultats et tenant compte des dimensions du capteur, nous avons décidé de garder la configuration de départ ; c'est-à-dire 10 paires d'électrodes avec une largeur de recouvrement de 7 mm.

## Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié la formulation d'alcool polyvinylique la plus sensible à l'humidité. Ainsi, il ressort de cette étude que la couche réalisée avec une solution de trempage contenant 10% en masse de PVA présente une meilleure sensibilité à la prise d'humidité puisque le pourcentage massique de PVA est plus importante. Cette couche présente une saturation au-delà de 95% RH en termes de décalage temporel mais avec une meilleure précision et une plus faible hystérésis.

Nous avons également étudié l'influence du dopage du PVA par le PEDOT:PSS. Ce dernier diminue la résistance électrique du PVA et atténue fortement le niveau de l'amplitude du capteur. Cela permet d'avoir une sensibilité en termes de niveau d'amplitude sur toute la plage de mesure. Ceci est principalement dû à l'amplification de la contribution de l'effet "electric loading" sur l'atténuation de l'amplitude. En termes de décalage temporel, ce dopant inerte certains groupements hydroxyles qui sont responsables du piégeage des molécules d'eau et rend ainsi le capteur moins sensible aux bas taux de RH et une saturation au-delà de 95% RH.

Nous avons également étudié la contribution de l'"electric loading" sur la réponse globale du capteur. L'élimination de cette contribution par le dépôt de la couche métallique entre émetteur et récepteur rend le capteur insensible aux bas taux de RH (entre 10 et 40%). L'étude de cette contribution sur l'atténuation du niveau de l'amplitude montre que la couche de PVA n'est pas parfaitement élastique et qu'il y a probablement des pertes de viscosité lors de la prise d'humidité.

Le capteur fonctionnalisé avec la solution de trempage contenant 10% en masse de PVA montre ainsi une sensibilité tout à fait exploitable pour le monitoring de l'humidité relative ambiante.



## **Chapitre 4 : Fonctionnalisation des capteurs haute température**

### **Sommaire**

Introduction .....	109
4.1. L'oxyde de silicium comme capteur d'humidité.....	109
4.1.1. Procédé de synthèse Stöber de la silice .....	110
4.1.2. Préparation du gel déposé.....	113
4.1.3. Revêtement du substrat par dip coating.....	113
4.2. Caractérisation de la couche de silice déposée.....	114
4.2.1. Influence des conditions de traitement thermique sur l'état cristallin .....	115
4.2.2. Influence des conditions de traitement thermique sur la surface spécifique .....	115
4.2.3. ATD/ATG sur le gel juste séché et après un traitement thermique à 500°C/4h .....	116
4.2.4. Influence des conditions de traitement thermique sur la composition chimique (spectroscopie infrarouge IR).....	117
4.2.5. Influence du nombre de traitement thermique dans les dépôts sur leur topographie .....	118
4.2.6. Influence des traitements thermiques sur la morphologie des poudres et dépôts (observation par MEB-FEG).....	119
4.2.6.1. Observation des poudres obtenues.....	119
4.2.6.2. Observation de l'état de surface des dépôts réalisés sur niobate de lithium .....	120
4.2.6.3. Epaisseur des dépôts réalisés.....	122
4.3. Résultats de mesure de l'humidité relative à 30°C.....	122
4.3.1. Réponse à l'humidité des deux types de couche de silice réalisés .....	123
4.3.2. Répétabilité du protocole de synthèse sur des capteurs SAW différents .....	124
4.3.3. Répétabilité, plage de sensibilité et hystérésis .....	126
4.3.3.1. Courbe d'humidification .....	126
4.3.3.2. Courbe de déshumidification.....	127
4.3.3.3. L'hystérésis du capteur SAW d'humidité .....	129
4.3.4. Temps de réponse et de récupération du capteur .....	130
Conclusion .....	132

## Introduction

Les capteurs développés dans ce projet sont destinés à suivre le séchage des bétons réfractaires. Dans ce dernier cas en particulier, une évaporation brusque de l'eau lors des cycles de séchage risque d'exercer de fortes pressions au niveau des pores et par conséquent conduit à des risques d'endommagement de la structure. L'optimisation du cycle de séchage du béton doit être associée à des mesures physiques in-situ pertinentes (humidité, pression, température) et à de la modélisation thermomécanique. La disponibilité en temps réel de ces données physiques via des capteurs spécifiques intégrés dans le béton, est donc une clef pour un monitoring efficace du cycle de mise en œuvre. Le domaine de température critique pour le cycle de séchage peut aller jusqu'à 500°C. Ainsi, pour ce projet, une couche hygroscopique à base d'un matériau céramique est la plus à même de répondre au cahier des charges.

Ainsi, dans ce chapitre, nous allons d'abord présenter un état de l'art sur l'oxyde de silicium qui est l'oxyde le plus utilisé comme couche hygroscopique. Ensuite nous aborderons une partie expérimentale consacrée à la méthode de synthèse par voie **SOL-GEL**, la synthèse de l'oxyde de silicium utilisé dans ce travail ainsi que son dépôt par dip coating sur surface plate et la caractérisation de cette couche par différentes techniques. Enfin, la réponse à l'humidité des différentes configurations de couches de silice déposées sera discutée.

### 4.1. L'oxyde de silicium comme capteur d'humidité

La plus grande attention des chercheurs qui ont développé des matériaux céramiques sensibles à l'humidité est portée sur la composition chimique et la porosité du matériau après frittage. La composition chimique détermine l'affinité du matériau avec l'eau mais la structure des pores ou plus généralement la surface spécifique est le principal facteur qui détermine la sensibilité d'un matériau par rapport à un autre. En effet une plus grande surface spécifique offre une plus grande surface réactionnelle aux molécules d'eau lors de la chimisorption selon le mécanisme de Grotthuss (voir chapitre 1). L'hygroscopicité est également plus marquée pour les matériaux présentant des pores très fins (<100nm). Cela s'explique par les phénomènes de capillarités.

Parmi les oxydes, la silice est largement utilisée comme matériau hygroscopique pour la détection de l'humidité. L'oxyde de silice est le plus souvent synthétisé en utilisant la voie Sol-Gel dans laquelle l'oxyde de silice est précipité par hydrolyse de certains alcoolates de silane. L'une des principales raisons de l'utilisation de l'oxyde de silice comme matériau hygroscopique est sa compatibilité avec les composants électroniques. Comme d'autres céramiques poreuses, la sensibilité à l'humidité de l'oxyde de silice peut être améliorée en ajoutant des dopants électrolytiques comme, par exemple, le LiCl dans le cas des capteurs résistifs [Geng et al., 2007, p. 15]. La plupart des capteurs d'humidité basés sur l'oxyde de silice comme matériau hygroscopique ne sont sensibles qu'à partir de

20% d'humidité relative [Tang et al., 2015]. Cependant, [Krutovertsev et al., 1997] ont rapporté un capteur d'humidité capacitif sensible jusqu'à 4% d'humidité relative.

#### 4.1.1. Procédé de synthèse Stöber de la silice

Dans ce travail, nous avons synthétisé l'oxyde de silice par voie Sol-Gel en utilisant le procédé Stöber. Ce dernier est un procédé utilisé pour synthétiser des particules de silice de taille contrôlable et uniforme pour diverses applications. Il a été rapporté par Werner Stöber et son équipe en 1968 [Stöber et al., 1968] et reste aujourd'hui l'approche de synthèse la plus largement utilisée en chimie humide pour les nanoparticules de silice. Pour le procédé Sol-Gel un précurseur moléculaire (typiquement du tétraéthylorthosilicate) est d'abord mis à réagir avec de l'eau dans une solution alcoolique (éthanol) et en présence d'ammoniaque comme catalyseur. Les molécules résultantes se rejoignent ensuite pour construire des structures plus grandes et sont constituées d'un réseau oxo-hydraté de silicium. Après traitement thermique adéquat ( $<500^{\circ}\text{C}$ ), le réseau se transforme en silice amorphe (voir figure 4-1). La réaction produit des particules de silice ayant des diamètres allant de 50 nm à 2000 nm selon les conditions expérimentales.

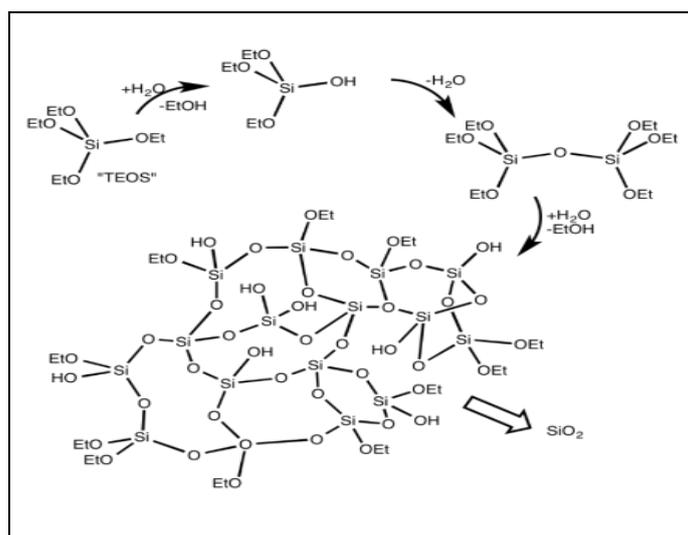


Figure 4-1: Procédé Stöber de synthèse de la silice

Les réactions d'hydrolyse et de condensation fournissent les espèces précurseurs et la sursaturation nécessaire pour la formation de particules de silices. Pendant la réaction d'hydrolyse, les groupes éthoxy du TEOS réagissent avec les molécules d'eau pour former l'intermédiaire  $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH})_x]$  avec les groupes éthoxy substitués par les groupes hydroxyles. L'ammoniac agit comme un catalyseur basique lors de cette réaction.

Un **catalyseur acide** facilite la protonation des groupements alcoolates. Ainsi la diminution de la densité électronique du centre métallique rend ce dernier plus électrophile. La protonation augmente

le caractère nucléofuge du groupement partant. Le transfert de proton entre les groupements entrant et partant n'est plus nécessaire, ce qui facilite donc la réaction d'hydrolyse. L'hydrolyse de la première molécule de précurseur de silane est plus rapide que les suivantes. La polycondensation se fera ainsi progressivement jusqu'à l'obtention d'une structure moléculaire **linéaire ramifiée** [Brinker and Scherer, 2013]. Cela peut donc conduire à la précipitation de particules relativement larges. A contrario, un **catalyseur basique** rend les réactions d'hydrolyse très rapide. En effet, l'ion hydroxyle, plus réactif, remplace l'eau comme agent nucléophile. L'hydrolyse des molécules de précurseur de silane est donc complète avant même que ne débute les réactions de polycondensation. Les espèces sont ainsi ordonnées en **particules colloïdales** [Brinker and Scherer, 2013] . Et donc cela doit conduire à la précipitation de particules plus fines, de plus grande surface spécifique et donc potentiellement plus sensible à la prise d'humidité. Nous avons donc choisi un catalyseur basique (ammoniaque).

Les vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation sont plus importantes en milieu basique qu'en milieu acide. Ceci augmente la cinétique de la transition sol-gel [Brinker and Scherer, 2013]. La moyenne des pores des gels obtenus en milieu basique est généralement plus importante qu'en milieu acide, les matériaux obtenus en milieu acide sont plus denses. En conclusion, le type de gel (linéaire ramifié ou particule colloïdales) et la porosité du matériau final sont essentiellement contrôlés par le pH de la solution (voir figure 4-2).

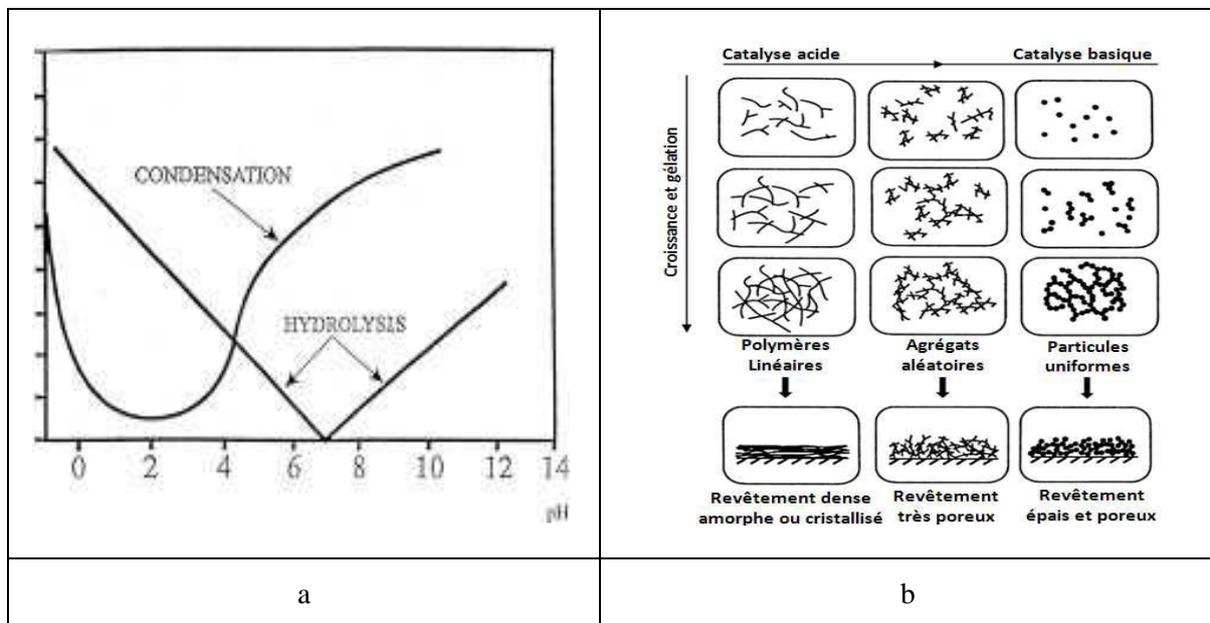
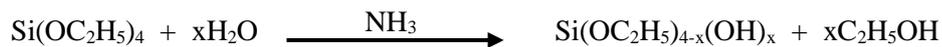


Figure 4-2: Influence du pH dans une synthèse SOL-GEL ; (a) : évolution des vitesses d'hydrolyse et de condensation en fonction du pH [K.R. Woznica, 2008] ; (b) :morphologie des gels obtenus en fonction du pH [Hench and West, 1990]

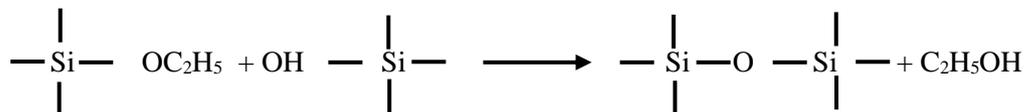
Le diamètre des particules de silice synthétisées par le procédé Stöber est contrôlé par la contribution relative des processus de nucléation et de croissance [Ibrahim et al., n.d.]. Ces deux processus peuvent être contrôlés par une maîtrise des taux d'hydrolyse et de condensation. En effet, une augmentation de la concentration du précurseur de silane ou du catalyseur basique augmente les taux d'hydrolyse et de condensation [Bogush and Zukoski, 1991]. Ainsi, l'intermédiaire  $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH})_x]$  augmente rapidement en raison de la vitesse d'hydrolyse élevée. Lorsque cet intermédiaire atteint la région de sursaturation, le taux de consommation de la réaction de condensation intermédiaire est également relativement rapide, ce qui raccourcit très probablement le temps de nucléation [Chen et al., 1997]. De ce fait, le nombre total de noyaux formés est réduit et par conséquent, la taille finale des particules de colloïdes en milieu basique, par exemple, est relativement plus grande [Chou and Chen, 2012], pour les fortes concentrations en silane et/ou en catalyseur basique.

Dans ce procédé Stöber, en milieu basique, la réaction d'hydrolyse est initiée par les attaques des anions hydroxyles sur les molécules de TEOS [Brinker and Scherer, 2013; Chou and Chen, 2012]. La réaction chimique est exprimée comme suit :

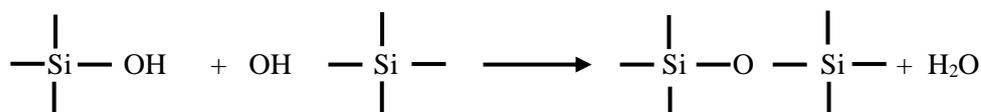


A la suite de la réaction d'hydrolyse, la réaction de condensation se produit immédiatement. Cette réaction se produit lorsque les groupes hydroxyles de l'intermédiaire  $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH})_x]$  réagissent avec les groupes éthoxy d'autres TEOS ; il s'agit d'une **condensation alcoolique**. Cette condensation se produit aussi lorsque les groupes hydroxyles de l'intermédiaire  $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH})_x]$  réagissent; il s'agit d'une **condensation d'eau**. Dans les deux types de condensation, des ponts Si-O-Si sont formés. [Kim et al., 2002] ont montré que le taux de condensation de l'eau est des milliers de fois plus rapide que la condensation alcoolique. Les deux réactions de condensation sont exprimées comme suit :

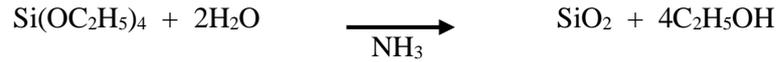
➤ Condensation alcoolique



➤ Condensation de l'eau



La réaction globale est exprimée comme suit :



Ainsi dans ce procédé, un solvant protique et polaire (éthanol) est utilisé. Ce solvant neutralise les anions hydroxyles et ralentit relativement les réactions d'hydrolyse. Les alcools sont également réputés d'être les meilleurs candidats dans le cas de la solvation des alcoolates. La stabilité des espèces solvatés augmente avec la taille et le caractère électropositif du métal [Livage and Sanchez, 1992].

L'éthanol utilisé comme solvant est également l'alcool parent du tétraéthylorthosilicate (même chaîne alkyl). Cette configuration permet de limiter les trans estérifications qui pourraient affecter les réactions d'hydrolyse et de polycondensation.

Donc, pour notre étude, nous choisirons des concentrations faibles en précurseurs et catalyseurs pour favoriser la précipitation de colloïdes les plus fines possible. Les concentrations retenues sont : TEOS/0,2M ; NH<sub>3</sub>/0,2M ; H<sub>2</sub>O/1M dans un solvant d'éthanol. Il faudra aussi que le gel obtenu soit stable sur plusieurs jours et ait la viscosité adéquate pour une mise en œuvre par dip coating.

#### 4.1.2. Préparation du gel déposé

Les nanoparticules de silices ont été préparées par hydrolyse et condensation de TEOS dans l'éthanol et en présence d'ammoniac comme catalyseur [Stöber et al., 1968]. Tout d'abord une solution contenant des quantités appropriées d'éthanol absolu, d'ammoniaque (32%) et d'eau distillée a été agitée pendant cinq minutes pour assurer un mélange homogène. Ensuite une quantité appropriée de TEOS est mélangée avec de l'éthanol et ajoutée à la solution (voir tableau 4-1). Le volume de solution de départ est ensuite ajusté avec de l'éthanol absolu et la réaction s'est déroulée à température ambiante avec un temps de maturation de 24h.

Tableau 4-1: Paramètre de synthèse du gel de silice

Réactifs	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	TEOS
Concentration (M)	1	0,2	0,2

#### 4.1.3. Revêtement du substrat par dip coating

La silice tout comme le PVA (chapitre 3) est un diélectrique, ce qui empêche tout court-circuit avec les électrodes. Le gel ainsi préparé a pu être déposé par dip coating avec une vitesse de tirage de 85,86 mm/min directement sur les substrats piézoélectriques avec ses électrodes interdigités. Les substrats revêtus ont ensuite subi un traitement thermique de 500°C pendant 4h. Nous avons réalisé

un ou trois dépôts sur plusieurs substrats différents avec le même traitement thermique après chaque dépôt (voir figure 4-3).

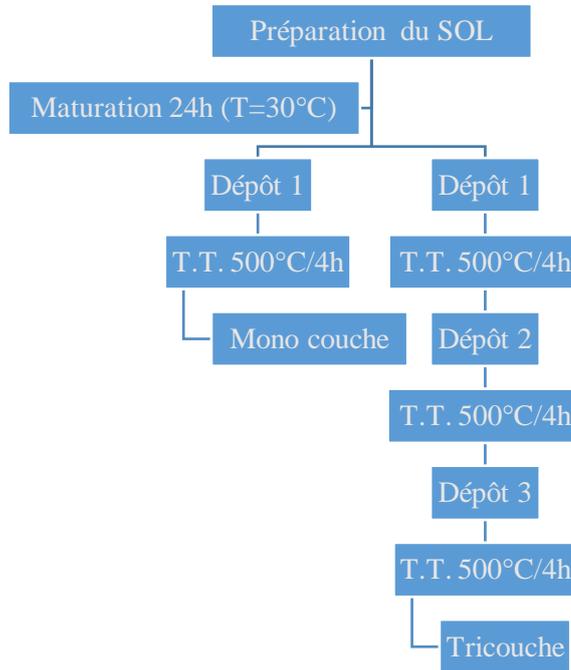


Figure 4-3: Organigramme du processus des dépôts réalisés

## 4.2. Caractérisation de la couche de silice déposée

Les couches obtenues sont très fines et très difficiles à caractériser. A titre de comparaison, nous avons aussi préparé des poudres de silices réalisées dans les mêmes conditions de gélification. Les gels ont été séchés et calcinés. Pour respecter les conditions de traitement thermique, deux types de poudre ont été réalisées :

- Un traitement à 500°C/4h ;
- Trois traitements de 500°C/4h.

Remarquons que la dernière condition ne respecte pas fidèlement ce qu'ont subi les couches sol-gel obtenues par trois cycles de dépôt plus traitements thermiques successifs. En effet, après chaque dépôt, nous avons fait un traitement thermique à 500°C/4h. La première couche déposée subie donc ces trois traitements thermiques, le second dépôt deux traitements thermiques alors que le troisième dépôt n'a subi qu'un seul traitement thermique. Ce troisième dépôt correspond donc à un dépôt avec un seul traitement thermique comme pour la monocouche.

### 4.2.1. Influence des conditions de traitement thermique sur l'état cristallin

Pour caractériser l'état de l'organisation cristallographique de l'oxyde de silicium synthétisé, nous avons fait une analyse par diffraction aux rayons X (DRX). Il en ressort de cette analyse que la silice reste amorphe même après trois traitements thermiques à 500°C pendant 4h (voir figure 4-4).

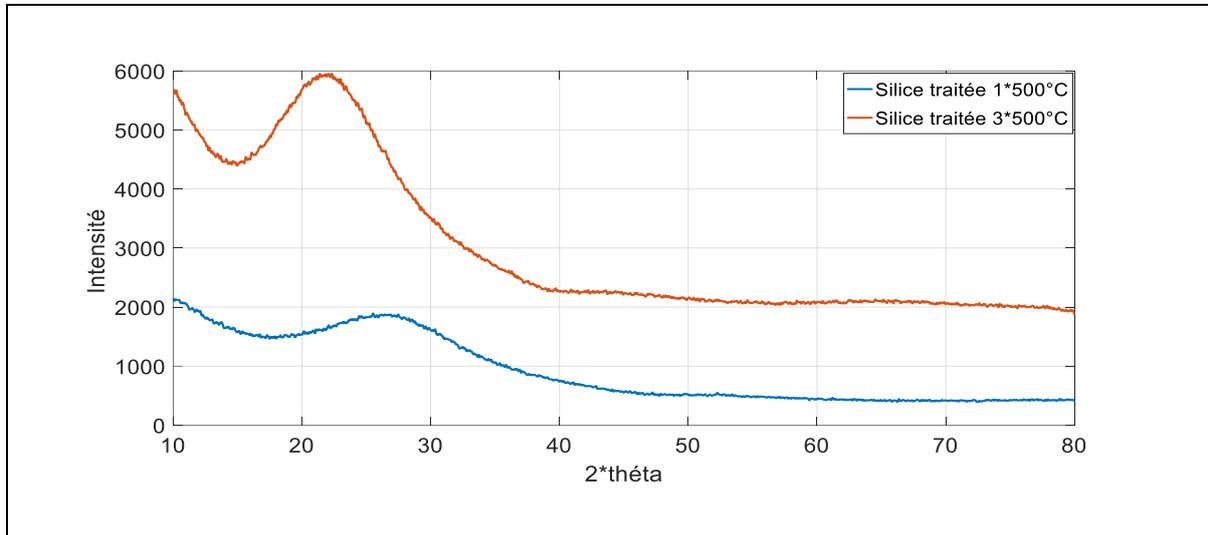


Figure 4-4: Diffractogramme de la silice traitée une et trois fois à 500°C/4h

On observe quelques évolutions. Tout en état amorphe, le halot amorphe du diffractogramme est plus intense, plus étroit et est décalé vers les petits angles pour le traitement thermique le plus long (3\*4h à 500°C). Cela traduit une meilleure organisation de la phase amorphe. Le traitement thermique du gel doit conduire in fine à l'apparition de phase cristallisée. Avant cela, le gel (amorphe) se réorganise et cela peut être vu sur les diffractogrammes de la figure 4-4.

En conclusion, multiplier les traitements thermiques est potentiellement néfaste car nous cherchons la couche d'oxyde de silicium la plus réactive possible, donc normalement la plus désordonnée possible. Ces deux dépôts restent tout de même amorphe.

### 4.2.2. Influence des conditions de traitement thermique sur la surface spécifique

La détermination de la surface spécifique d'une poudre est une caractéristique pouvant être définie comme étant la surface totale réelle d'un "lit" de poudre rapportée à sa masse. Elle s'exprime en m<sup>2</sup>/g. La connaissance de ce paramètre permet de mettre en évidence la surface réactionnelle offerte par une poudre pour adsorber l'eau ainsi que la taille moyenne des grains.

La surface spécifique des poudres de silice traitées une et trois fois à 500°C/4h sont déterminée en utilisant la méthode Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T). Les isothermes d'adsorption à l'azote liquide à -195°C sont représentés sur la figure 4-5.

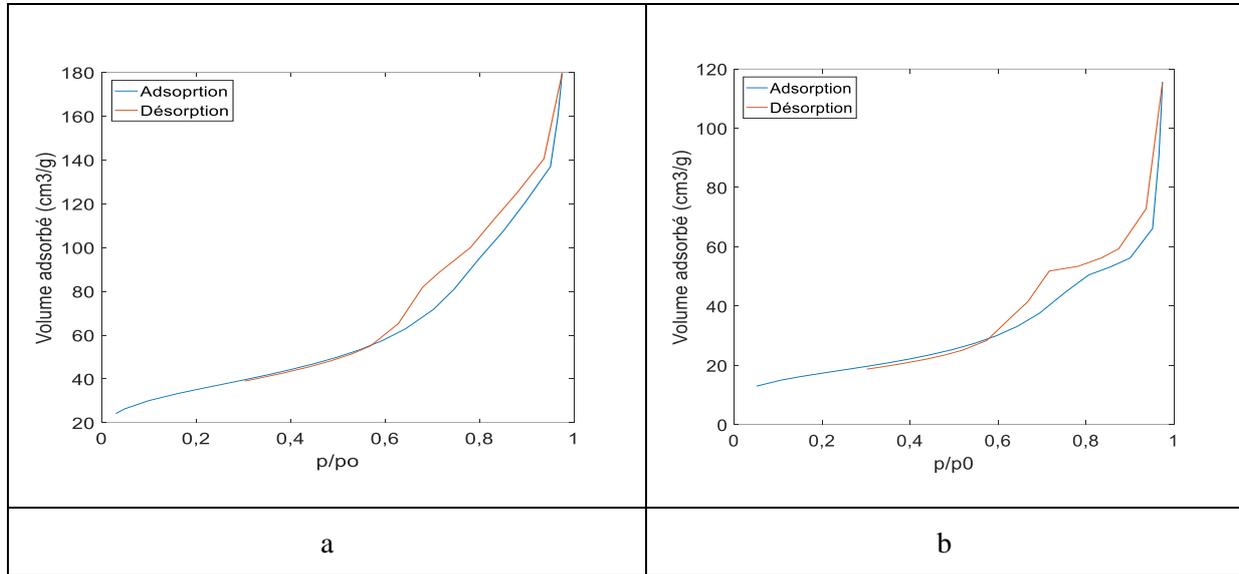


Figure 4-5: Isotherme d'adsorption d'azote liquide à -195°C ; (a) : un traitement thermique à 500°C/4h ; (b) : trois traitements thermiques à 500°C/4h

Les isothermes obtenues pour les deux poudres sont de type IIb. Ce dernier caractérise des agrégats des grains non poreux. La taille moyenne des sphères de silice est passée de 48 nm après un traitement thermique de 500°C/4h à 97 nm après trois traitements thermique 500°C/4h. Cette augmentation de la taille moyenne équivalente des particules de silice est due au phénomène au grossissement/agglomération pour les traitements thermiques les plus longs. La surface spécifique est passée de 120 m<sup>2</sup>/g à 60 m<sup>2</sup>/g. Il est donc probable que le triple traitement thermique conduise à des poudres moins réactives.

#### 4.2.3. ATD/ATG sur le gel juste séché et après un traitement thermique à 500°C/4h

Les figure 4-6.a et b présentent les analyses thermiques différentielles et gravimétrique (ATD/ATG) réalisées sous air et sur les poudres obtenues après simple séchage du gel et après traitement thermique à 500°C/4h.

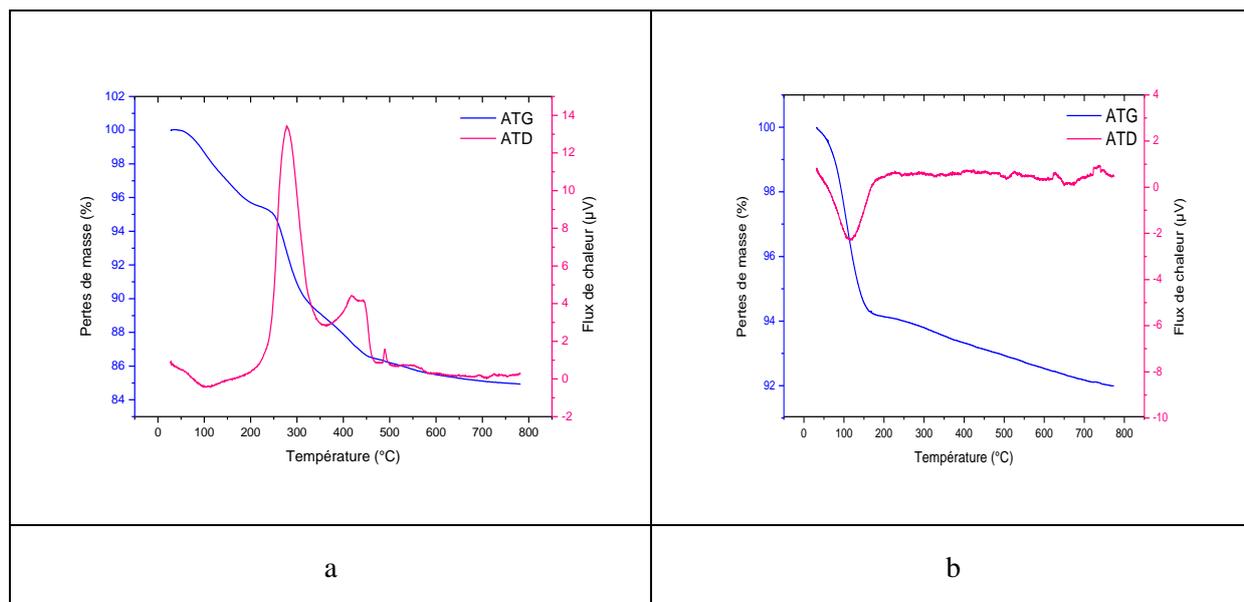


Figure 4-6: Analyse thermique différentielle et gravimétrie (ATD/ATG)

L'ATD/ATG réalisée sur la poudre juste séchée (figure 4-6.a) montre des pertes de masse progressives jusqu'à 217°C (eau libre, eau légèrement liée et matière organique). Cette perte de masse est accompagnée d'un pic endothermique en ATD (déshydratation).

Puis un pic bien défini de perte de masse accompagné d'un dégagement de chaleur aux alentours de 350°C et enfin un pic plus diffus de perte de masse aux alentours de 450°C. Le dégagement de chaleur s'explique par la combustion de la matière organique. Au-delà de 500°C, les pertes de masse sont négligeables. Pour un traitement à 500°C, la couche active semble être stabilisée. Par ailleurs, ces couches seront réalisées sur des substrats qui peuvent se dégrader à des températures supérieures à 500°C. Ainsi, 500°C nous paraît être un bon compromis entre stabilité/réactivité des couches et non dégradation du substrat.

L'ATD/ATG réalisé sur la poudre traitée à 500°C/4h montre une perte de masse à 200°C accompagnée d'un pic endothermique observé précédemment. Cela correspond à une simple déshydratation, c'est-à-dire le départ de l'eau adsorbée. Notons que le pic exothermique observé sur la poudre de silice séchée a disparu. Sa présence était donc due à la présence de matière organique (combustion).

#### 4.2.4. Influence des conditions de traitement thermique sur la composition chimique (spectroscopie infrarouge IR)

La spectroscopie infrarouge (IR) traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Cette technique spectroscopique est basée sur le fait que les molécules chimiques vibrent à des

fréquences spécifiques permettant d'identifier un composé. La silice synthétisée précédemment et traitée une et trois fois 500°C/4h est caractérisée à la spectroscopie infrarouge (voir figure 4-7).

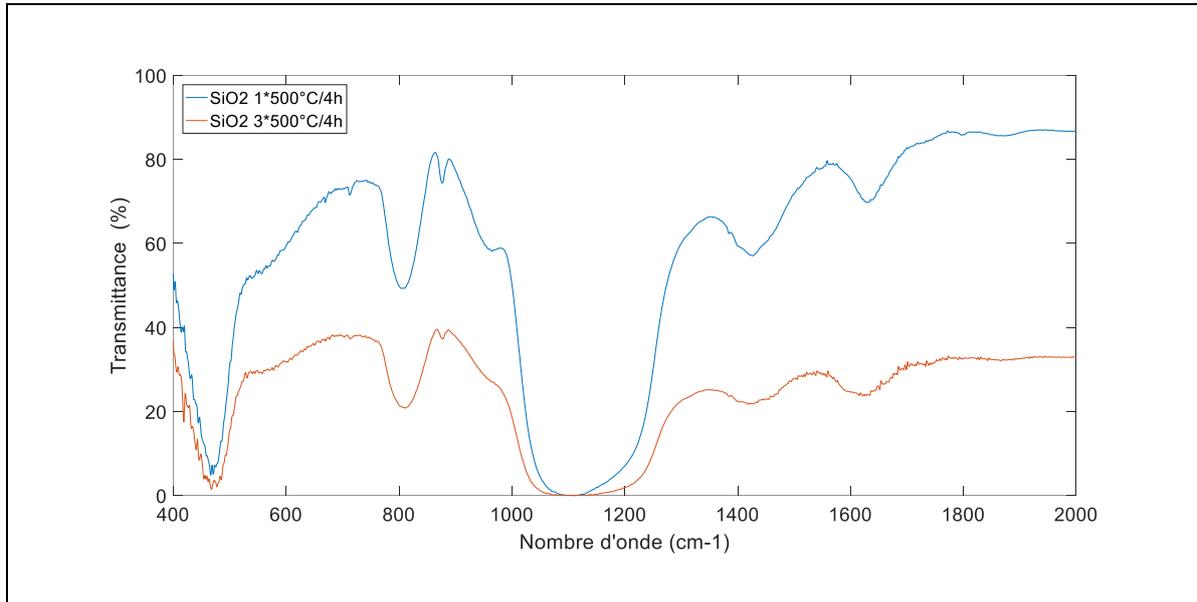


Figure 4-7: Spectroscopie infrarouge, IR

La figure 4-7 montre un pic à 969  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la liaison Si-OH. Les pics à 1454  $\text{cm}^{-1}$  et 1641  $\text{cm}^{-1}$  correspondent au mode de flexion des groupements hydroxyles,  $\delta_{OH}$ . Ces trois pics témoignent de la présence de groupements hydroxyles en surface de la silice facilitant la physisorption des molécules d'eau selon le mécanisme de Grotthuss. Le pic à 969  $\text{cm}^{-1}$  disparaît après trois traitements thermiques à 500°C/4h. Les pics à 1454  $\text{cm}^{-1}$  et 1641  $\text{cm}^{-1}$  sont devenus moins intenses. Ces pics correspondent à des hydroxyles physisorbés. Ainsi, la diminution des intensités de ces pics après trois traitements thermiques indique que la quantité d'hydroxyles adsorbés est plus faible ce qui peut corrélérer à la baisse de surface spécifique montrée précédemment.

Il est alors probable que ce triple traitement thermique conduit à des couches moins sensibles à la prise d'humidité comme l'a montré W. Geng et al. [Geng et al., 2007, p. 15].

#### 4.2.5. Influence du nombre de traitement thermique dans les dépôts sur leur topographie

Nous avons étudié l'état de surface des deux dépôts de silice avec la microscopie confocale (voir figure 4-8). Cette dernière a permis de déterminer la rugosité apparente des couches de silice.

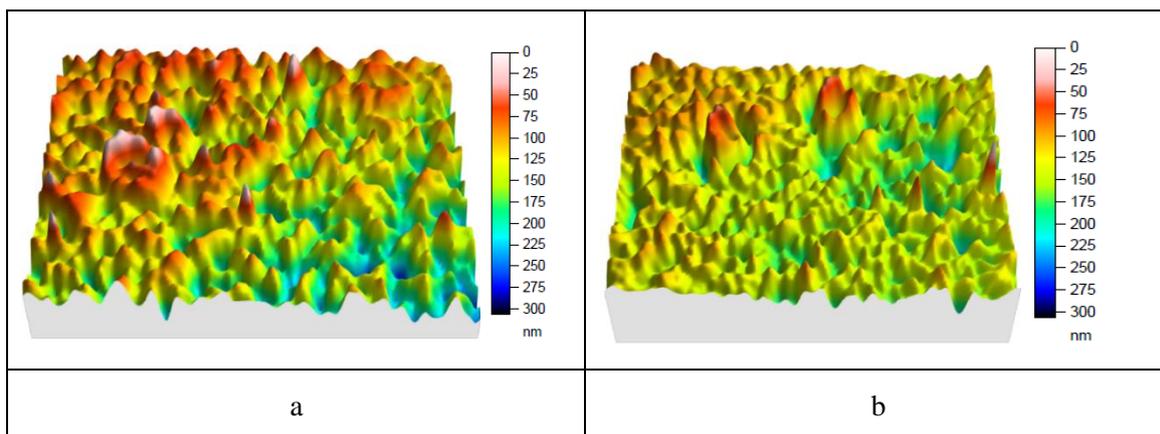


Figure 4-8: Etat de surface des dépôts de silice observé à la microscopie confocale ;(a) : un dépôt de silice ; (b) : trois dépôts de silice

La figure 4-8 montre un léger lissage de la surface de la couche de silice après trois dépôts et trois traitements thermiques. Les rugosités apparentes obtenues sont représentées dans le tableau 4-2.

Tableau 4-2: Rugosité apparentes des couches de silice

Nombre de dépôt	Un dépôt	Trois dépôts
Rugosité apparente (nm)	15	9

Après un seul dépôt, la rugosité apparente (RA) est de 15 nm et descend à 9 nm pour trois dépôts et trois traitements thermiques. On peut ainsi émettre deux hypothèses :

- Les dépôts successifs viennent combler la porosité/la rugosité dans les dépôts précédents ;
- La multiplication des traitements thermiques provoque un lissage de la surface des dépôts.

Il est probable que les deux processus interviennent simultanément. La multiplication du nombre de traitements thermiques conduit à une surface réactive plus faible et donc potentiellement à une moindre sensibilité à la prise d'eau.

## 4.2.6. Influence des traitements thermiques sur la morphologie des poudres et dépôts (observation par MEB-FEG)

### 4.2.6.1. Observation des poudres obtenues

Nous avons réalisé des observations avec une microscopie électronique à balayage avec des canons à émission de champs (FEG). Cette dernière permet d'atteindre de meilleures résolutions pour observer des particules de taille nanométrique par rapport au MEB classique. En effet, pour ce type d'appareil, les électrons sont extraits par effet tunnel d'une cathode métallique en forme de pointe très

fine affectée d'une tension électrique. La brillance ainsi obtenue est bien plus importante que celle obtenue avec les sources thermo-ioniques. Ainsi, l'observation de la surface de nos échantillons avec une source d'émission FEG améliore la résolution. Les observations réalisées sur les poudres obtenues après une et trois traitements thermiques à 500°C/4h montrent que la silice synthétisée est nanométrique. Les particules sont sphériques et leur taille est uniforme ( $\approx 150\text{ nm}$ , voir figure 4 – 9).

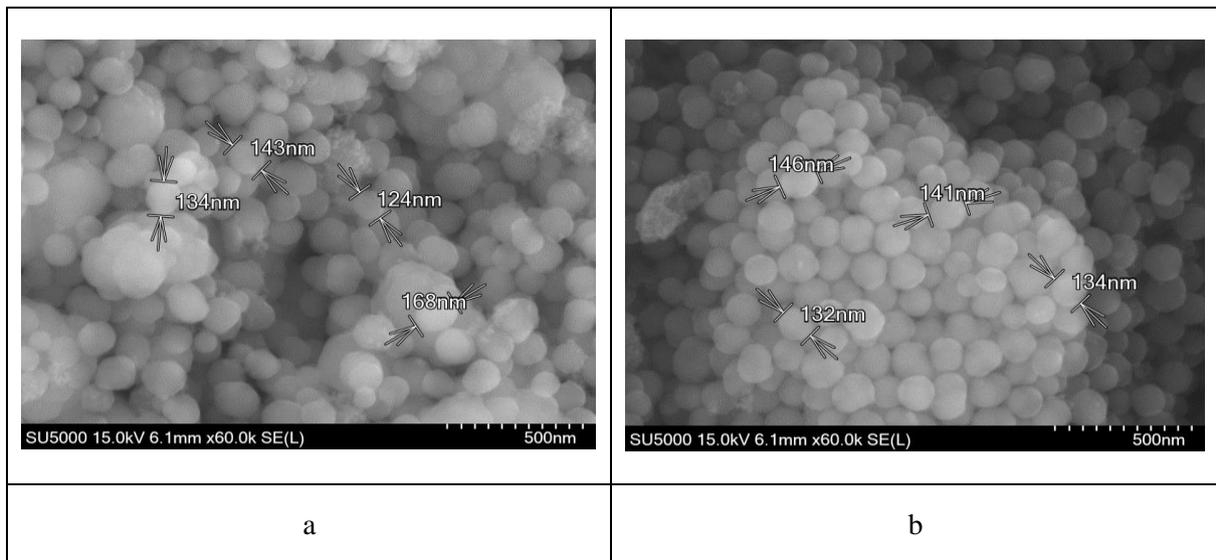


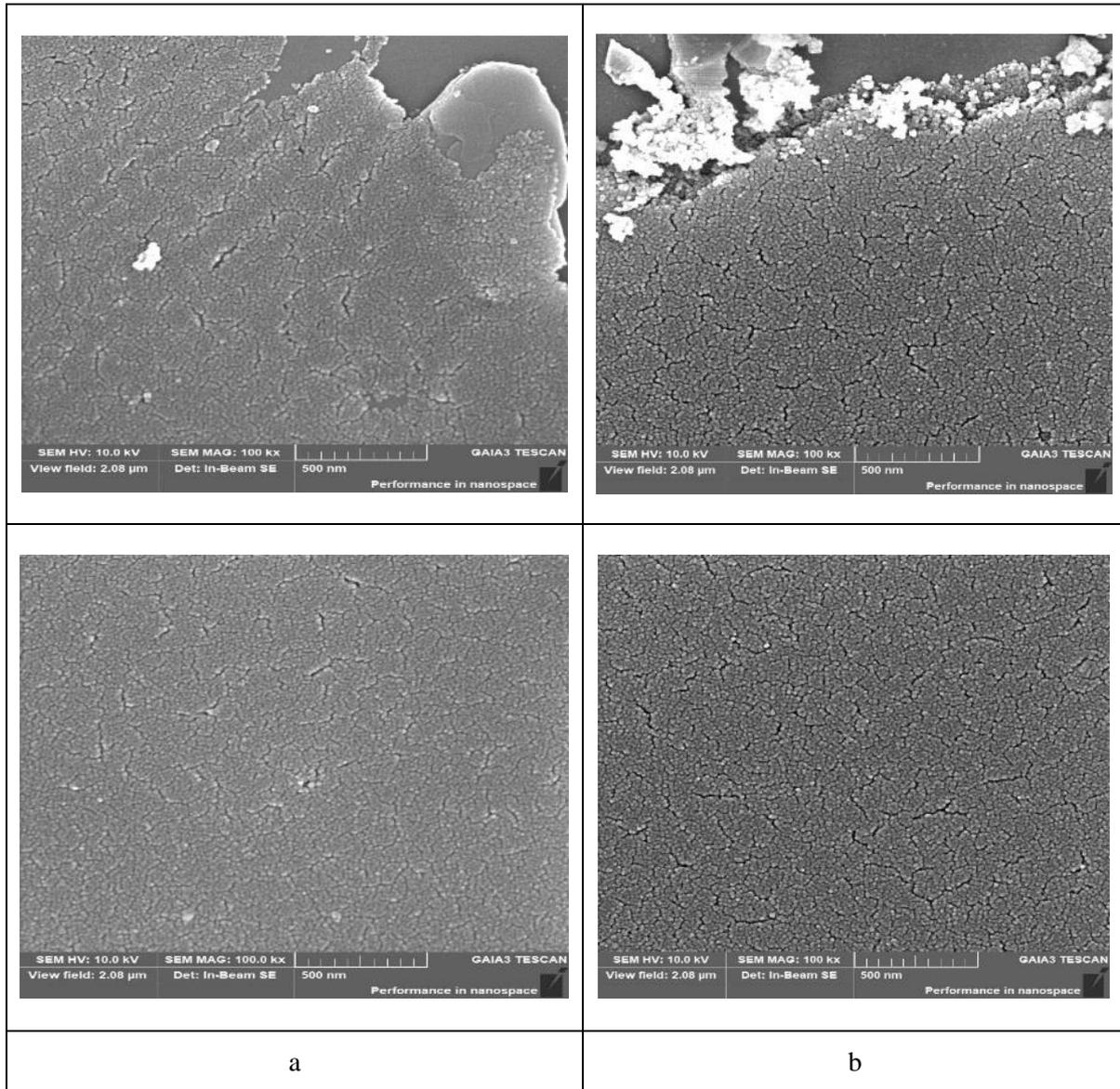
Figure 4-9: Observations FEG des particules de silice synthétisées ;(a) : Cycle de 500°C/4h ;(b) : Cycle de 3 fois 500°C/4h

La figure 4-9 montre que la silice synthétisée se présente sous forme de sphères nanométriques (de taille égale à 150 nm). La multiplication du nombre de traitements thermiques ne semble pas modifier ni leur taille, ni leur aspect. Les nano sphères sont associés sous forme d'agglomérats.

Si l'on fait l'hypothèse que la distribution granulométrique des deux poudres est la même, la diminution de la surface spécifique observée après trois traitements thermiques ne peut s'expliquer que par une diminution de rugosité surfacique (rappelons que l'analyse BET avait montré qu'il n'y avait pas de porosité interne à ces poudres).

#### 4.2.6.2. Observation de l'état de surface des dépôts réalisés sur niobate de lithium

L'état de surface des dépôts réalisés est également observé au MEB-FIB au centre de recherche de l'industrie belge de la céramique (CRIBC) (voir figure 4-11).



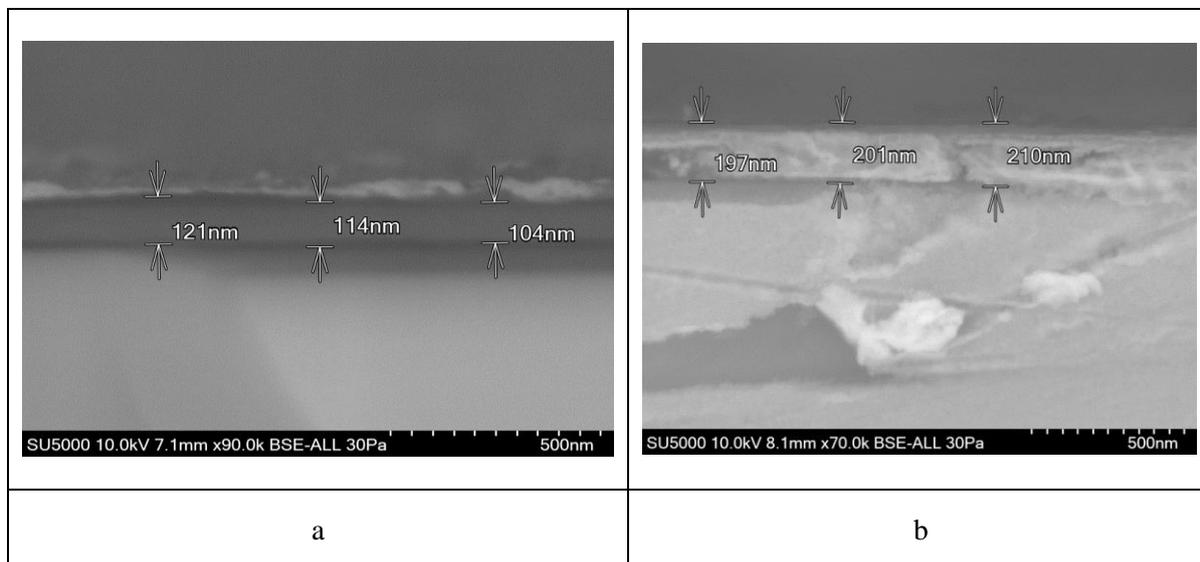
La figure 4-11: Dépôts réalisés (CRIBC) ; (a) : un dépôt ; (b) : trois dépôts

On observe un revêtement relativement homogène sur les substrats. Sur un mono dépôt il semble que certains manques de matières soient observés. Sur la figure 4-11.b (haut), on remarque particulièrement l'empilement successif de chaque dépôt les uns sur les autres. Cette triple couche reste intègre sans manque et donc doit présenter une quantité de matière active plus importante.

Tan et al. ont observés que l'augmentation de la matière active (silice pour capteur d'humidité) sur des capteurs SAW conduisait à une meilleure réponse. Notons que les dépôts ont été réalisés par spin coating et les différentes épaisseurs ont été réalisées en diminuant la vitesse de rotation [Tang et al., 2015]. Il est donc probable que nos multicouches déposées par dip coating conduisent à une meilleure sensibilité.

### 4.2.6.3. Épaisseur des dépôts réalisés

L'épaisseur des deux dépôts réalisés est mesurée directement par observation des tranches (avec fracture cryogénique, voir figure 4-11).



La figure 4-12 : Épaisseur des dépôts ; (a) : un dépôt ; (b) : trois dépôts

La figure 4-11 montre des épaisseurs moyennes de 113 nm et 202 nm pour un et trois dépôts respectivement. L'épaisseur est ainsi particulièrement doublée après trois dépôts.

Pour conclure, nous avons pu réaliser des couches de silice stables sur des substrats de niobate de lithium par dip coating d'un gel de silice suivi d'un traitement thermique à 500°C/4h. Pour un seul dépôt, il n'est pas évident que celui-ci recouvre complètement le substrat sans manque. Des dépôts plus épais ont été réalisés par addition de trois séquences de dip coating plus traitement thermique à 500°C/4h et ceux-ci semblent ne pas montrer de manque. La procédure est répétable. Ces conditions de traitement thermique ont été optimisées suite à nos caractérisations ATD/ATG, IR et MEB-FEG. Pour la suite, nous présentons les résultats concernant les réponses des capteurs SAW ainsi réalisés face à des modifications d'humidité à température ambiante.

### 4.3. Résultats de mesure de l'humidité relative à 30°C

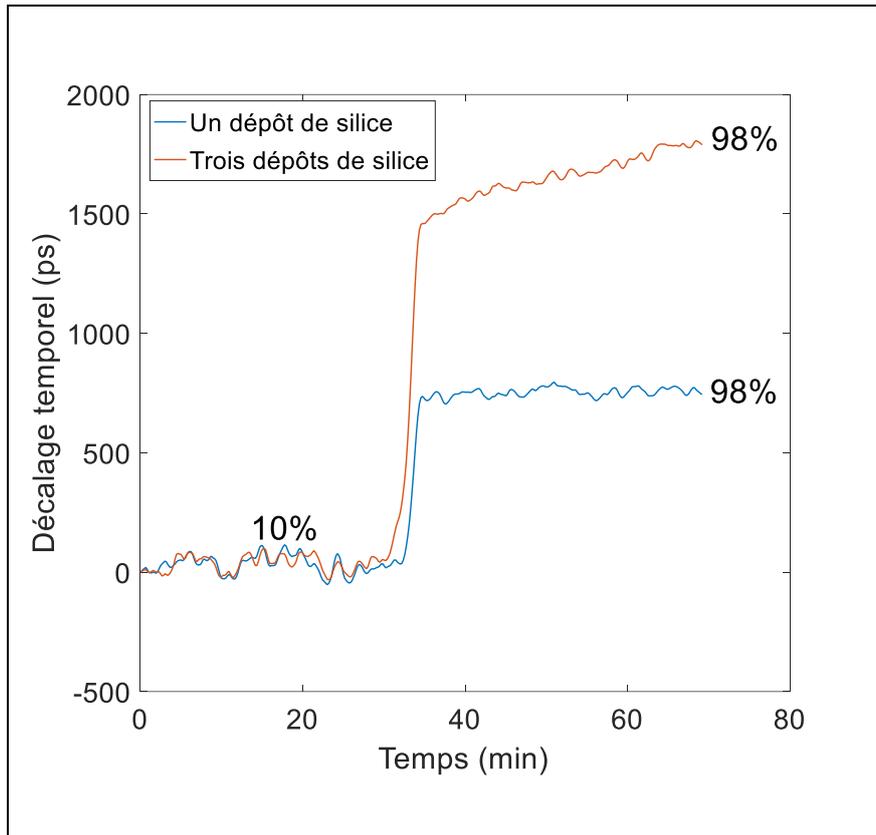
Après avoir déposées et caractérisées les deux couches de silices sur la configuration d'électrodes précédemment choisie (10 paires avec une largeur de recouvrement de 7 mm, voir chapitre 3), nous avons mesuré la réponse à l'humidité de ces deux capteurs SAW. Les deux types de couches sont les suivantes :

- Un dépôt de silice avec un traitement thermique à 500°C/4h ;

- Trois dépôts de silice avec un traitement thermique après chaque dépôt à 500°C/4h.

### 4.3.1. Réponse à l'humidité des deux types de couche de silice réalisés

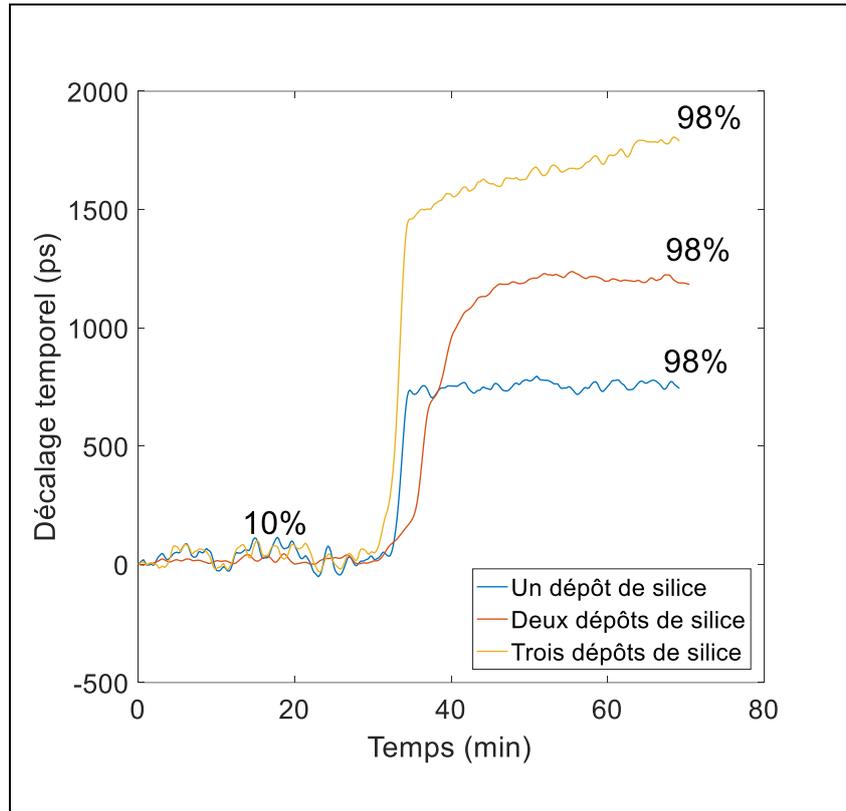
Afin de comparer la sensibilité à l'humidité relative des deux capteurs SAW, nous avons varié brutalement l'humidité relative de 10% à 98% (30°C). Deux paliers de 30mn chacun ont été appliqués à 10% et à 98%RH (voir figure 4-13).



La figure 4-13 : Réponse à l'humidité relative de 10% à 98% des capteurs SAW fonctionnalisés avec une et trois couches de silice

La figure 4-13 présente les réponses obtenues pour un et trois dépôts de silice sur substrat de niobate de lithium. On remarque une plus grande sensibilité à l'humidité relative du capteur SAW fonctionnalisé avec trois dépôts de silice par rapport à celui fonctionnalisé avec un dépôt. Le décalage temporel est passé de 550 ps (un dépôt) à 1870 ps (trois dépôts). On a donc un effet cumulatif.

Dans le but de confirmer cette tendance de l'évolution de la sensibilité à l'humidité avec le nombre de dépôt et de traitement thermique, nous avons également déposé deux couches de silice avec la même succession de traitement thermique (voir figure 4-14).



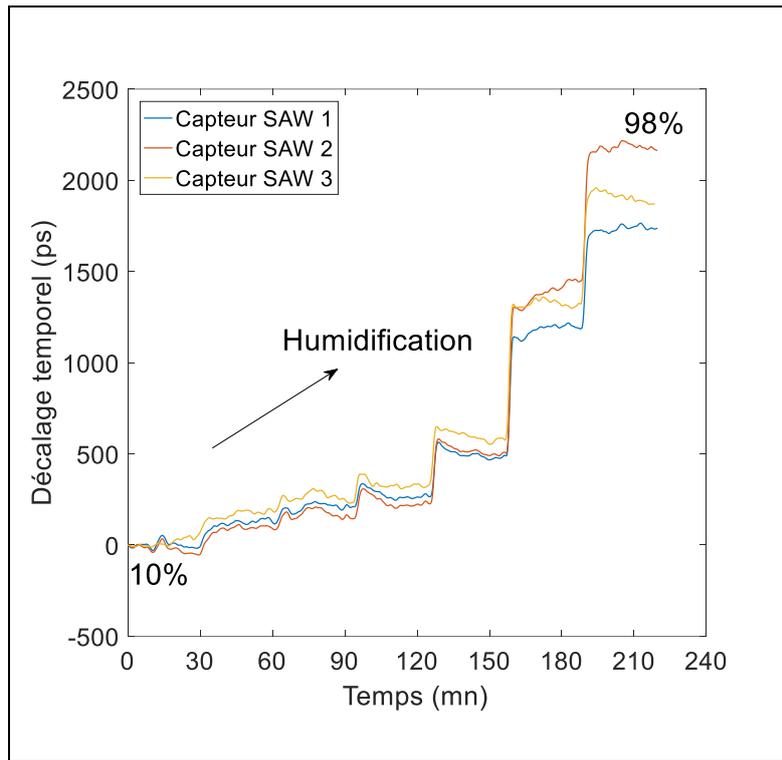
La figure 4-14 : Réponse à l'humidité relative de 10% à 98% des capteurs SAW fonctionnalisés avec un, deux et trois dépôts de silice

Cet effet cumulatif est vérifié : un triple dépôt conduit à une réponse triplée, un double dépôt à une réponse doublée.

Nous avons ainsi un protocole qui permet par la multiplication des cycles dip coating/traitement thermique d'augmenter la réponse à l'humidité. Pour notre application, une réponse d'environ 500ps peut être détectée. Nous pouvons nous adapter aux besoins de l'application.

#### 4.3.2. Répétabilité du protocole de synthèse sur des capteurs SAW différents

Afin de quantifier la répétabilité du protocole de synthèse de la silice, nous avons déposé trois couches de silice sur trois capteurs SAW identiques. La réponse à l'humidité relative dans la plage de 10% à 98% des trois capteurs SAW est représentée sur la figure 4-15. Le pas est de 15% RH et entre 85% et 98%, ce pas est de 17% RH.



La figure 4-15 : Réponse à l'humidité relative de 10% à 98% des trois capteurs SAW avec un pas de 15%

Pour quantifier la reproductibilité du protocole de synthèse et de dépôt des couches de silice, nous avons calculé l'écart type sur chaque point de mesure entre les trois capteurs SAW. Les valeurs obtenues sont présentées sur le tableau 4-3.

Tableau 4-3 : Ecart type des différents points de mesure entre les trois capteurs SAW

RH (%)	10	25	40	55	70	85	98
Décalage temporel (ps)	0	140	211	280	530	1335	1937
$\sigma$ (ps)	57	61	65	64	59	87	96

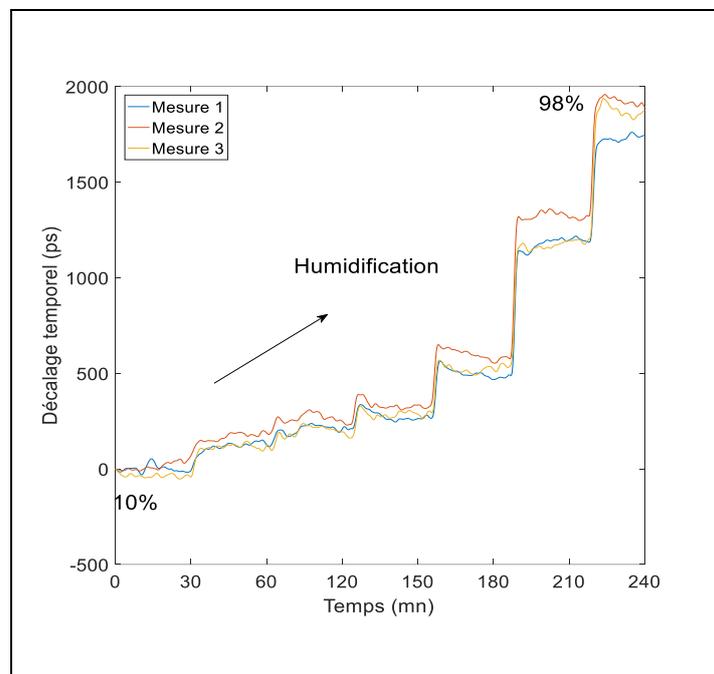
Le tableau 4-3 montre des écarts types relativement faibles et les moyennes pour chaque point de mesure sont distinctes à plus ou moins un écart type. La répétabilité du protocole de réalisation des capteurs SAW d'humidité est ainsi donnée et maîtrisée.

### 4.3.3. Répétabilité, plage de sensibilité et hystérésis

Afin de quantifier la répétabilité des mesures sur un capteur SAW donné, sa plage de sensibilité et l’hystérésis, des cycles d’humidification et de déshumidification dans la plage de 10% à 98% RH à 30°C ont été réalisés. Entre 10 et 85%, un pas de 15% a été appliqué et de 85% à 98% le pas est de 17%. Le temps de chaque palier est de 30 mn.

#### 4.3.3.1. Courbe d’humidification

Les courbes d’humidification sont représentées sur la figure 4-16. Trois mesures ont été réalisées.



La figure 4-16 : Paliers d’humidifications du capteur SAW

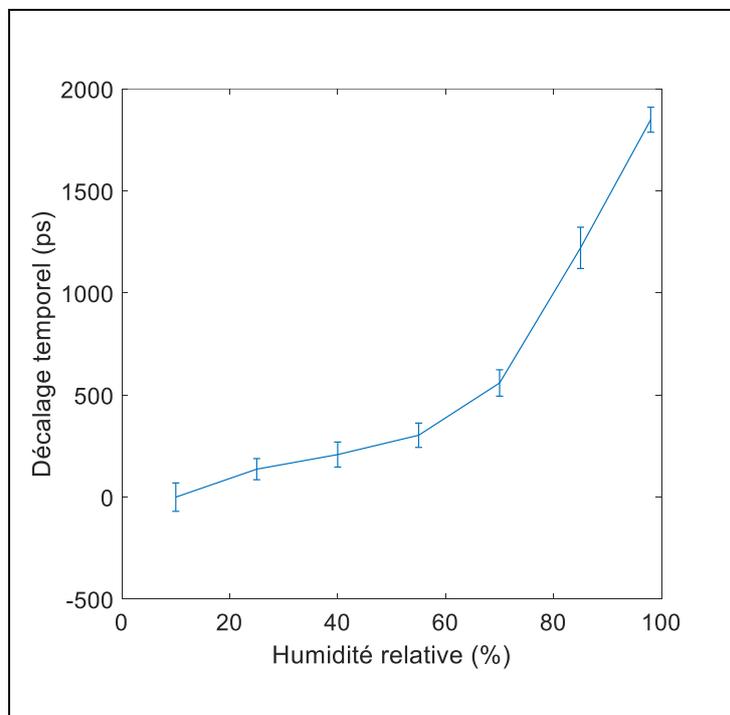
Les écarts types standard calculés pour chaque saut d’humidité relative sont présentés sur le tableau 4-4.

Tableau 4-4 : Ecart type des points de mesure lors de l’humidification

RH (%)	10	25	40	55	70	85	98
Décalage temporel (ps)	0	137	208	303	559	1221	1849
$\sigma$ (ps)	69	52	61	60	65	101	61

Les sauts d'humidité sont environ de 15%. A basse humidité, les sauts en réponse sont peu prononcés et augmente ensuite avec l'humidité. On a donc des capteurs plus sensibles aux forts taux d'humidité qu'aux bas taux. La répétabilité est à peu près la même quelle que soit le taux d'humidité (sauf à 85%). A plus ou moins un écart type, les moyennes en réponse (décalage temporel) sont distinctes pour chaque pas d'humidité relative (environ 15%) même aux plus bas taux d'humidité. Le capteur SAW d'humidité ainsi réalisé est sensible dans toute la plage de mesure ; c'est-à-dire de 10% à 98% RH à 30°C. Notons que ces valeurs d'écart type standard du tableau 4-4 sont comparables à celles du tableau 4-3 ; ce qui confirme la bonne répétabilité du protocole de réalisation et de dépôt des couches.

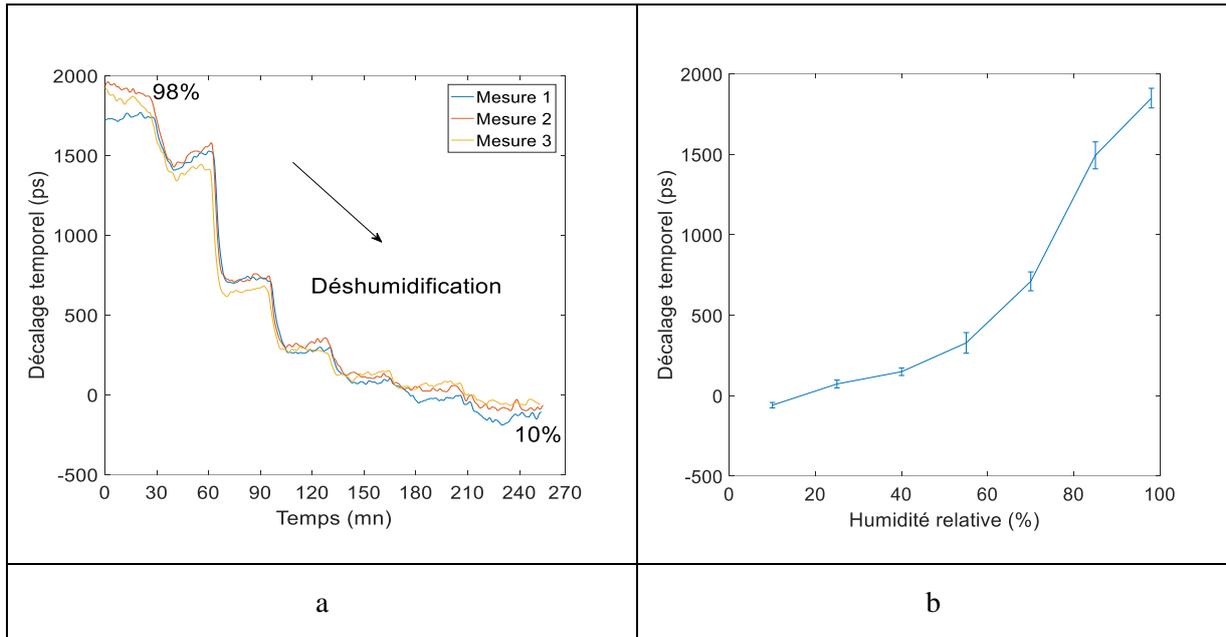
La figure 4-17 présente la courbe de réponse correspondant à la moyenne de trois mesures, ce qui sera par la suite notre courbe de calibration pour ce capteur.



La figure 4-17 : Courbe de calibration en humidification du capteur SAW

#### 4.3.3.2. Courbe de déshumidification

Après avoir réalisé les paliers d'humidifications, nous avons suivi le chemin inverse. La déshumidification consiste à la régression de l'humidité en respectant les mêmes paliers et la même durée (30 mn) que lors de l'humidification. La figure 4-18.a présente la figure obtenue et la figure 4-18.b, la courbe de calibration correspondant.



La figure 4-18 : Evolution du capteur SAW lors de la déshumidification ; (a) : paliers de déshumidification en fonction du temps ;(b) : courbe de calibration du décalage temporel en fonction de l'humidité relative lors de la déshumidification avec écart type correspondant

Les écarts type calculés (voir tableau 4-5) confirment les résultats obtenus en humidification ; c'est-à-dire que le capteur SAW est sensible sur toute la plage de mesure (de 10 à 98% RH).

Tableau 4-5 : Ecart type des points de mesure lors de la déshumidification

RH (%)	98	85	70	55	40	25	10
Décalage temporel (ps)	1849	1493	710	325	148	72	-60
$\sigma$ (ps)	61	84	59	64	24	24	17

L'humidification et la déshumidification sont relativement réversibles. On remarque ici aussi que la sensibilité est d'autant meilleure que les sauts d'humidité d'environ 15% sont réalisés pour des humidités importantes.

Par ailleurs, nous avons calculé l'hystérésis du capteur SAW entre l'humidification et la déshumidification.

### 4.3.3.3. L'hystérésis du capteur SAW d'humidité

Bien que nous ayons observé une réversibilité à l'humidification/déshumidification, il existe quelques différences et une petite hystérésis doit être quantifiée.

La figure 4-19 présente le cycle complet réalisé trois fois sur le même capteur SAW.

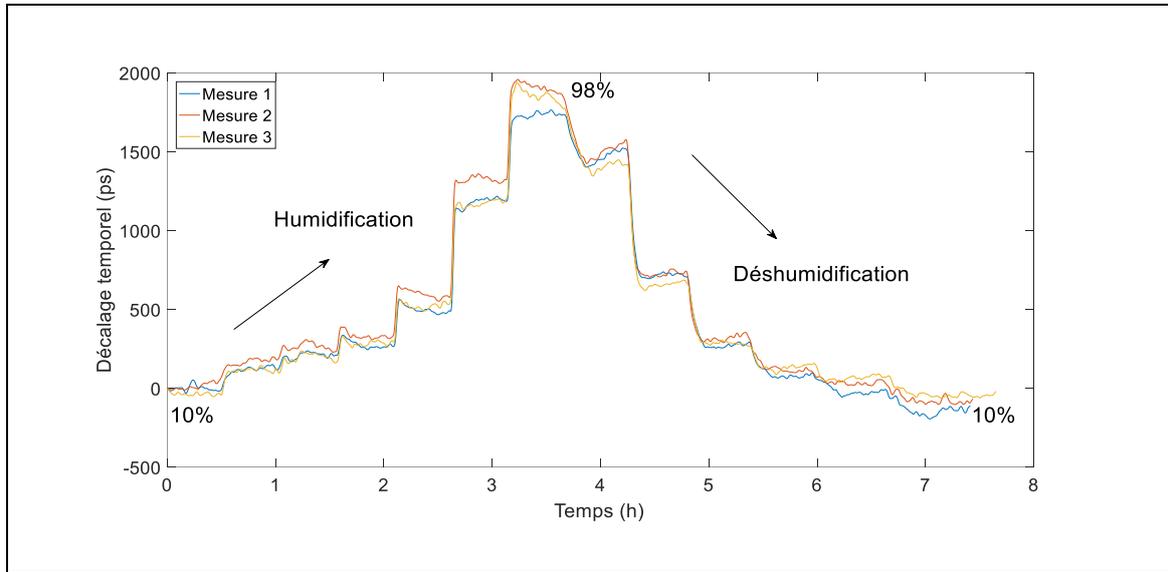


Figure 4-19 : Cycles d'humidification et de déshumidification en fonction du temps

Pour quantifier cette hystérésis, nous comparons les courbes de réponse à l'humidification et à la déshumidification (voir figure 4-20).

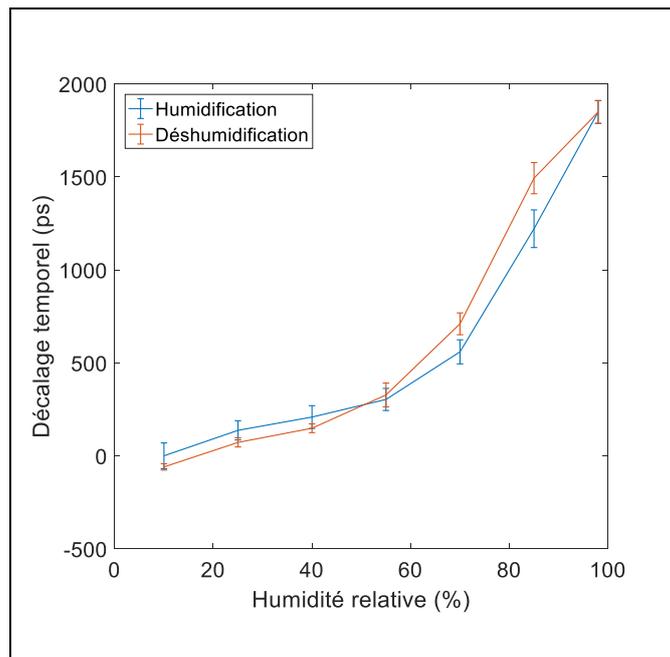


Figure 4-20 : Cycle d'humidification et de déshumidification en fonction de RH

Le tableau 4-6 montre les valeurs d’hystérésis calculées pour chaque saut d’humidité (monté et descente) selon l’équation 3-4 (chapitre 3).

Tableau 4-6 : Hystérésis des points de mesure

RH (%)	10	25	40	55	70	85	98
Hystérésis (%)	-3	-3	-3	1	8	14	-

A basse humidité, l’hystérésis est négative (i.e. le palier à la déshumidification est plus bas qu’à l’humidification) et est relativement faible en valeur absolue. Pour les hautes valeurs d’humidité, cette hystérésis est positive et augmente (i.e. la déshydratation ne se fait pas totalement pour chaque descente d’humidité). Cela peut traduire une difficulté à la perte d’eau aux forts taux d’humidité et de mise en équilibre (cinétique de désorption, effet de couche gazeuse statique à la surface, effet hydrodynamique). Enfin, nous avons vu que ces couches étaient fissurées, il peut donc y avoir des interactions capillaires entre ces fissures et les molécules d’eau.

La couche de silice montre une sensibilité moins bonne à l’humidité comparée à la couche de PVA. En effet, la variation maximale du décalage temporel obtenue lorsque l’humidité relative passe de 10% à 95% à 30°C pour le PVA (10% en masse) est d’environ 11000 ps. Quant à la couche de silice cette maximale lorsque l’humidité relative passe de 10% à 98% à 30°C est d’environ 1850 ps. Mais compte tenu du fait que le PVA ne tient pas au-delà de 70°C (température de transition vitreuse), nous utiliserons cette couche de silice pour notre application à haute température (jusqu’à 450°C).

#### 4.3.4. Temps de réponse et de récupération du capteur

Les temps de réponse et de récupération sont déterminés dans la plage de 10% à 98% RH à 30°C. Pour ce faire, de brusques variations d’humidité relative sont appliquées de 10% à 98% (temps de réponse) et de 98% à 10% (temps de récupération). Ces temps correspondent également aux temps s’écoulant, à la suite de l’application de la consigne, entre 10% et 90% (temps de réponse) et de 90% à 10% (temps de récupération) de la réponse du capteur en termes de décalage temporel. La figure 4-21 présente la figure obtenue.

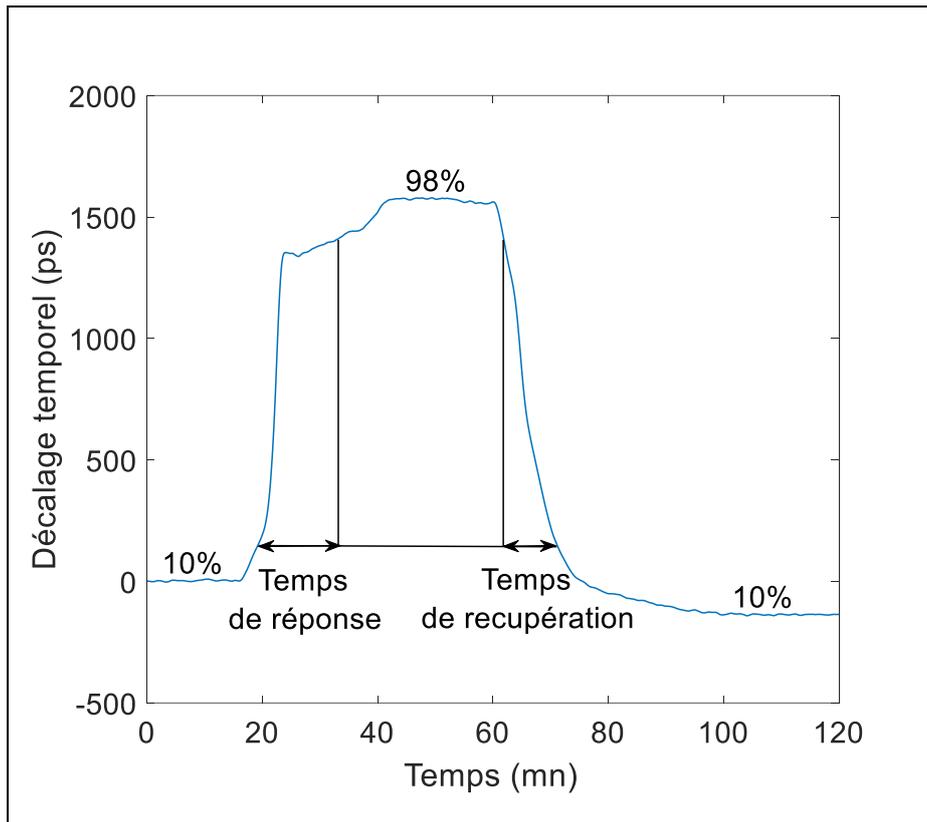


Figure 4-21 : Temps de réponse et de récupération du capteur

Les temps de réponse et de récupération correspondent à environ 850 s et 550 s respectivement. Ces temps incluent le temps de stabilisation de l'humidité relative à 98% pour le temps de réponse et à 10% pour le temps de récupération dans l'enceinte climatique. Rappelons que le volume de l'enceinte climatique est d'environ un demi-mètre cube. Ceci contribue à allonger ce temps de stabilisation de l'humidité dans l'enceinte climatique et par conséquent augmente les temps de réponse et de récupération. Il s'agit donc, là aussi, d'une estimation exagérée des temps de réponse et de récupération.

## Conclusion

Des dépôts de silice en une et trois couches ont pu être réalisés sur substrat en niobate de lithium. Nous avons traité ces couches successivement à 500°C/4h, température de compromis qui permet l'élimination de tous les organiques de synthèse tout en gardant le caractère amorphe de la silice et en maintenant l'intégrité du substrat de niobate de lithium.

Les caractérisations de ces couches n'ont pu être totalement menées à bien. Même en faisant des comparaisons entre poudre (même synthèse mais sans substrat) et couche (même synthèse mais avec substrat), on ne peut savoir exactement si cette couche de silice est intrinsèquement poreuse. Les mécanismes de prise d'humidité ne sont donc pas identifiables (réaction en surface, diffusion en volume...).

Les capteurs fonctionnalisés avec trois couches de silice ont été testés et ont montré de bonnes réponses surtout à haute valeur d'humidité. En termes de courbes de réponses, certains comportements n'ont pu être expliqués. Remarquons à ce stade que ces essais ont été réalisés dans une chambre climatique spécifique ; nous restons tributaires de la capacité de cette enceinte à produire localement (au voisinage du substrat) et rapidement l'humidité de consigne.

La multiplication du nombre de couches de silice permet d'augmenter la sensibilité du capteur. Cette sensibilité est adaptable aux besoins de l'utilisateur et répétable en terme de réponse.

Comparativement aux autres capteurs d'humidité, ces capteurs SAW auront la possibilité de travailler sur une large gamme d'humidité (et en particulier à haute valeur d'humidité, jusqu'à 98%) et à haute température (environ 500°C).



## **Chapitre 5 : Etude du comportement du capteur d'humidité SAW en fonction de la température. Application dans le cadre du béton génie civil et réfractaire**

### **Sommaire**

Introduction .....	134
5.1. Estimation des effets de la température sur le décalage temporel .....	135
5.1.1. Validation de la méthode d'estimation des effets de la température .....	137
5.1.2. Comportement du capteur SAW fonctionnalisé avec la couche de PVA en fonction de la température (de 10°C à 40°C) .....	139
5.1.3. Comportement du capteur SAW fonctionnalisé avec la couche de silice en fonction de la température (de 20°C à 80°C) .....	141
5.2. Essais dans le béton génie civil .....	142
5.2.1. Mesure en température à humidité relative constante .....	143
5.2.1.1. Consigne de la chambre climatique .....	143
5.2.1.2. Résultats de mesure .....	143
5.2.2. Mesure en humidité relative à température constante .....	145
5.2.2.1. Consigne de la chambre climatique .....	145
5.2.2.2. Résultats de mesure .....	145
5.3. Capteur SAW haute température (jusqu'à 450°C) .....	148
5.4. Essais dans le béton réfractaire .....	149
5.4.1. Encapsulation du capteur SAW .....	149
5.4.2. Coulage du béton réfractaire.....	149
5.4.3. Séchage entre 30 et 180°C.....	150
5.4.3.1. Consigne de l'enceinte de température .....	150
5.4.3.2. Résultats de mesure .....	151
5.4.3.2.1. Décalage temporel et amplitude .....	151
5.4.3.2.2. Retranchement des effets de la température sur les mesures dans la plage de 30°C à 180°C .....	154
5.4.4. Séchage entre 30°C et 450°C.....	155
5.4.4.1. Comportement du substrat de $\text{LiNbO}_3$ XY+128° en fonction de la température.....	155
5.4.4.2. Consigne de l'enceinte climatique.....	159
5.4.4.3. Résultats de mesures.....	159
5.4.4.3.1. Suivi de la température via les deux thermocouples et de l'humidité via le capteur résistif .....	159
5.4.4.3.2. Suivi des paramètres du capteur SAW.....	160
5.4.4.3.2.1. Le niveau de l'amplitude .....	160
5.4.4.3.2.2. Suivi du décalage temporel.....	161
Conclusion .....	164

## Introduction

Au cours de cette étude, nous avons développé deux types de couches sensibles à l'humidité pour un même substrat piézoélectrique de niobate de lithium.

Le capteur SAW fonctionnalisé avec la couche d'alcool polyvinylique est destiné à suivre l'humidité ambiante dans les structures en béton du génie civil. Le contrôle de l'humidité dans ces structures permet de prévenir le vieillissement tout en assurant un confort d'intérieur. La température ambiante est généralement comprise entre 10 et 40°C. D'après nos études présentées au chapitre 3, il ressort que le capteur SAW développé dans ce travail présente une hystérésis inférieure à 0,5% en moyenne et permet de suivre l'humidité dans une large plage (de 10 à 95% à 30°C).

Le capteur SAW fonctionnalisé avec le dépôt de silice est destiné à suivre le séchage des bétons réfractaires. Ces derniers sont utilisés dans la construction de fours en métallurgie, par exemple, et peuvent supporter des températures supérieures à 1000°C. Les bétons réfractaires sont ainsi coulés sur site, séchés et mis en œuvre. Le séchage constitue une étape cruciale et nécessite un suivi via des capteurs d'humidité fonctionnant à haute température (jusqu'à 450°C). Le capteur SAW fonctionnalisé avec la couche de silice (voir chapitre 4) présente une sensibilité dans la plage de 10 à 98% RH à 30°C. Les caractérisations physico-chimiques réalisées sur cette couche de silice ont montré une stabilisation de la couche (pas de perte de masse, ATD/ATG) à partir de 500°C et la présence d'hydroxyles de surface (IR) responsables de la détection de l'humidité.

Ainsi, au cours de ce chapitre, nous allons d'abord présenter les résultats de mesure obtenus dans le cas des structures en béton du génie civil. Ensuite, nous allons étudier le comportement du capteur SAW en haute température (jusqu'à 450°C). Enfin, nous présenterons les résultats de mesure obtenus en suivant le séchage d'un bloc de béton réfractaire à haute température (jusqu'à 450°C).

### 5.1. Estimation des effets de la température sur le décalage temporel

L'effet de la température dépend du substrat piézoélectrique et de la direction de la coupe utilisée. Dans ce travail, nous avons utilisé un substrat de niobate de lithium,  $\text{LiNbO}_3$  XY+128°. Ce dernier est très sensible à la température. Lorsque la température change, il peut y avoir plusieurs "phénomènes" au niveau du substrat de niobate de lithium : dilation, contraction et changement des propriétés physiques (coefficients élastiques, piézoélectriques et permittivité). Lorsque la température augmente le substrat de niobate de lithium se dilate et le retard sur le temps de vol augmente car la distance à parcourir par l'onde de l'émetteur vers le récepteur a augmenté. D'autre part, les coefficients élastiques et la masse volumique évolueront et engendreront également un changement dans le temps de vol.

P. Nicolay a montré que le terme pertinent pour décrire cet effet de la température est le TCD (*Temperature Coefficient of Delay*) ou taux de retard sur le temps de vol. Il est défini par [P.Nicolay, 2007]:

$$TCD = \alpha_{x1} - \frac{\Delta v}{v_0 \Delta T}$$

Eq.5-1

Avec :

- $\alpha_{x1}$  : coefficient de dilatation thermique linéaire suivant la direction de propagation  $x1$  ;
- $T$  : la température ;
- $v_0$  : vitesse de référence dans la direction de coupe ;
- $TCD$  : taux de retard sur le temps de vol défini par  $TCD = d\tau/(\Delta T\tau)$  en fonction de la température ;
- $\tau_0$  : temps de vol défini à la température de référence.

Le  $TCD$  est exprimé en ppm/K. Une autre grandeur importante est le TCF (*Temperature Coefficient of Frequency*) qui exprime la variation relative de la fréquence d'un oscillateur SAW en fonction de la température. Ainsi, nous avons :

$$f = \frac{1}{\tau} \Rightarrow \frac{df}{f} = -\frac{d\tau}{\tau} \Rightarrow TCF = -TCD$$

Eq.5-2

La valeur du TCF de la coupe LiNbO<sub>3</sub> XY+128° utilisée dans le cadre de ce travail est égale à -72,02 ppm/K à 20°C [P.Nicolay, 2007] d'où le TCD est de 72,02 ppm/K.

Le temps de vol des capteurs SAW réalisés est défini par :

$$\tau = \frac{l}{v_0}$$

Eq.5-3

Avec :

- $l$  : la distance entre les électrodes émettrices et réceptrices (voir figure 2-4, chapitre 2).

Les valeurs de  $\tau$ ,  $v_0$  et  $l$  sont présentées dans le tableau 5-1.

Tableau 5-1 : Paramètres d'estimation théorique des effets de la température

$v_0(\text{LiNbO}_3 \text{ XY}+128^\circ)$	$l \text{ (mm)}$	$\tau_0 \text{ (ns)}$
3994,8	6	1501,9525

Le retard sur le temps de vol (TCD) augmente avec l'augmentation de la température :

$$TCD = \frac{\Delta\tau}{\tau * \Delta T} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0 * \Delta T}$$

Eq.5-4

Avec :

- $\tau - \tau_0$  : retard sur le temps de vol ;
- $\Delta T$  : variation de température.

D'après l'équation 5-4, il devient ainsi possible d'estimer le décalage temporel dû à la température connaissant celle-ci.

### 5.1.1. Validation de la méthode d'estimation des effets de la température

Afin de valider ce système qui nous permettra par la suite de retrancher les effets de la température sur le substrat de niobate de lithium, nous avons fait des mesures du décalage temporel sur un substrat nu sans couche dans la plage de 20°C à 80°C avec un pas de 10°C. Pour maintenir constant l'influence de l'humidité relative, nous avons maintenu celle-ci à 50% tout au long des mesures. Notons que les précisions de la chambre climatique utilisée sont de  $\pm 1^\circ\text{C}$  et  $\pm 3\%$  pour la température et l'humidité relative respectivement. Les courbes du décalage temporel obtenues en fonction de la température ainsi que celle estimée dans la même plage de température sont présentées sur la figure 5-1. Les décalages temporels sont normalisés par rapport à 20°C.

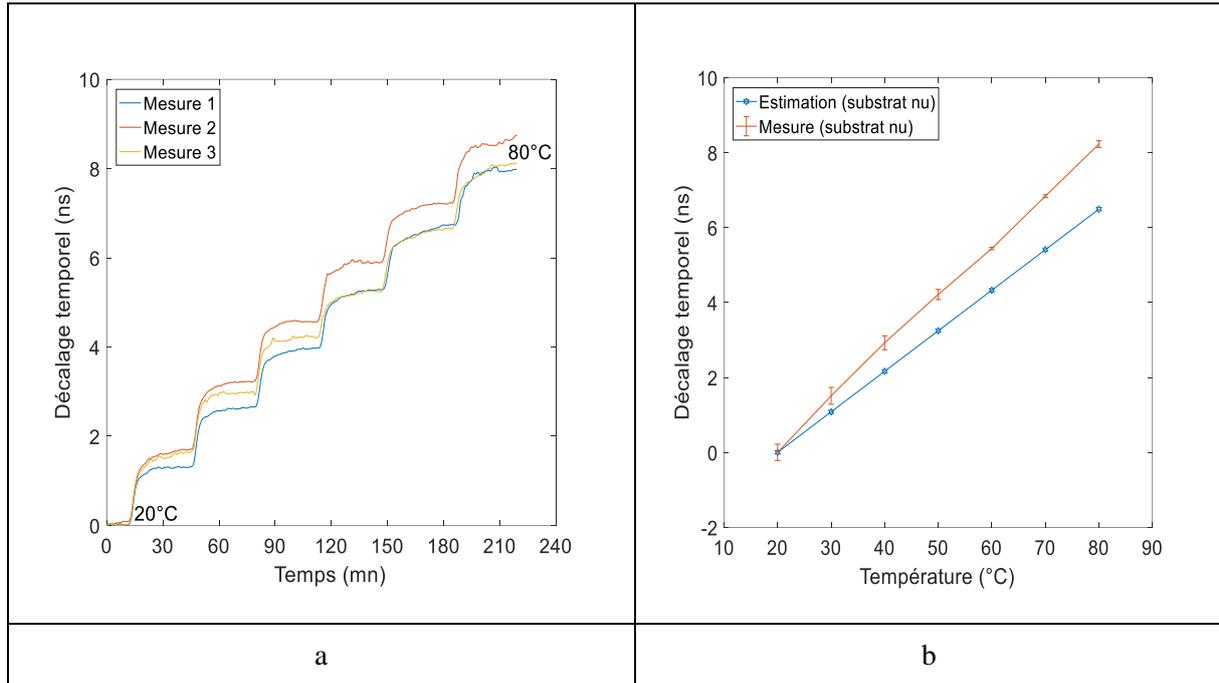


Figure 5-1 : Evolution du décalage temporel en fonction du temps (a) et de la température (b)

La figure 5-1 montre une certaine différence entre mesure et estimation théorique. Les valeurs obtenues et écarts relatifs à la mesure sont présentés dans le tableau 5-2.

Remarque : les barres d'erreur correspondent à la dispersion obtenue sur trois essais. Ceci sera fait systématiquement.

Tableau 5-2 : Valeur moyenne des mesures, estimation et écarts relatifs à la mesure

Température ( $\pm 1^\circ\text{C}$ )	Mesure (ns)	Estimation (ns)	Ecart relatif (%)
20	0	0	-
30	1,51	1,08	28,48
40	2,92	2,16	26,02
50	4,21	3,24	23,04
60	5,44	4,33	20,40
70	6,84	5,41	20,91
80	8,23	6,49	21,14

Le tableau 5-2 montre des écarts relatifs à la mesure qui sont relativement importants entre mesure et estimation théorique (environ 25%). Cette différence pourrait provenir d'une légère sensibilité du substrat de niobate de lithium en fonction de l'humidité relative maintenue à  $(50 \pm 3)\%$  RH. L'estimation théorique ne tient pas compte de l'humidité. Les caractéristiques intrinsèques du substrat de niobate de lithium (vitesse, coefficients élastiques...) peuvent également être légèrement différentes. Néanmoins, les résultats donnés par la méthode d'estimation théorique sont tout à fait satisfaisants et nous utiliserons ultérieurement la mesure obtenue sur substrat plus couche (PVA ou silice à RH constante, 50%) pour retrancher les effets de la température lors des mesures à température variable.

D'après l'équation 5-4, le TCD du substrat nu à RH constante (50%) est donné par la relation suivante :

$$TCD_{Substrat} = \frac{1}{\tau_{0(substrat)}} * \frac{\tau - \tau_{0(substrat)}}{\Delta T}$$

Eq.5-5

Avec :

- $\tau_{0(substrat)}$  : temps de vol sur substrat de niobate de lithium nu à la température de référence (20°C).

Le second terme de l'équation 5-5  $\left(\frac{\tau - \tau_{0(substrat)}}{\Delta T}\right)$  correspond à la pente de la courbe 5-1.b (substrat nu). Cette pente est de 141,25 ps/K. Ce coefficient sera systématiquement déterminé pour retrancher les effets de la température sur:

- Substrat + couche de PVA à humidité relative constante (50%) concernant les capteurs SAW basse température ;
- Substrat + couche de silice à humidité relative constante (50%) concernant les capteurs SAW haute température.

### **5.1.2. Comportement du capteur SAW fonctionnalisé avec la couche de PVA en fonction de la température (de 10°C à 40°C)**

La température de référence définie en fonction du cahier des charges est de 10°C pour les capteurs basses températures. A partir de cette température, nous avons diagnostiqué le comportement du capteur SAW sur une plage de température allant de 10°C à 40°C. Cette plage de température couvre relativement la température ambiante. Ainsi, le décalage temporel du capteur SAW avec couche sensible à l'humidité (alcool polyvinylique) est suivi dans cette plage de température avec un

pas de 5°C toutes les 30 minutes tout en maintenant l'humidité relative constante à 50%. La figure 5-2 représente la courbe obtenue.

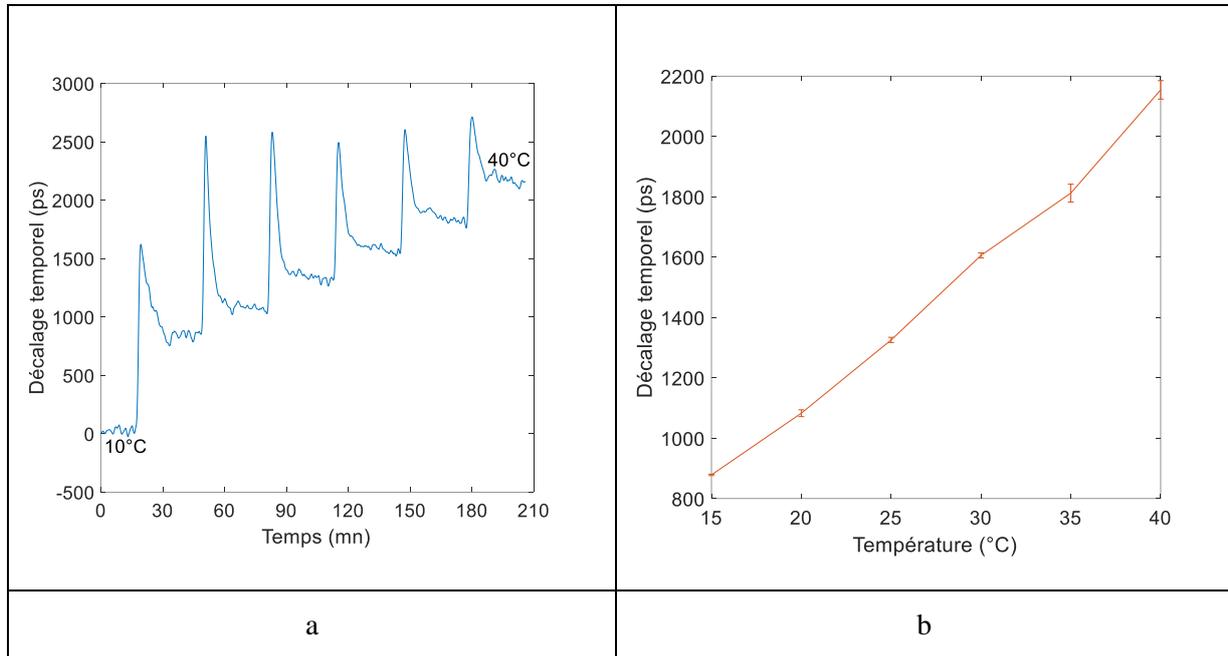


Figure 5-2 : Comportement du capteur SAW d'humidité fonctionnalisé avec la couche de PVA en fonction de la température ;(a) variation du décalage temporel en fonction du temps ;(b) : décalage temporel en fonction de la température

La figure 5-2.a montre l'évolution du décalage temporel en fonction du temps. Cette mesure prend en compte simultanément les effets de la température du substrat de niobate de lithium et de la couche de PVA en fonction de la température. Les pics observés après chaque palier de température correspondent à la régulation de la chambre climatique afin de maintenir l'humidité relative à  $(50 \pm 3)\%$  à la température considérée.

D'après l'équation 5-4, le taux de retard (TCD) obtenu avec le substrat plus la couche de PVA à RH constante (50%) est de :

$$TCD_{PVA} = \frac{1}{\tau_{0(PVA)}} * \frac{\tau - \tau_{0(PVA)}}{\Delta T}$$

Eq.5-6

Avec:

- $\tau_{0(PVA)}$  : temps de vol sur substrat de niobate de lithium plus couche de PVA à la température de référence (10°C).

Le second terme de l'équation 5-6  $\left(\frac{\tau - \tau_0(PVA)}{\Delta T}\right)$  correspond à la pente de la courbe 5-2.b. Cette pente est de 45,57 ps/K. Cette valeur sera utilisée pour retrancher les effets de la température ambiante dans la plage de 10°C à 40°C.

### 5.1.3. Comportement du capteur SAW fonctionnalisé avec la couche de silice en fonction de la température (de 20°C à 80°C)

Avant de faire les mesures à haute température, nous avons diagnostiqué le comportement du capteur SAW fonctionnalisé avec la couche de silice en fonction de la température. Pour ce faire, nous avons maintenu l'humidité relative à 50% et la température est variée de 20°C à 80°C avec un pas de 10°C toutes les 30 minutes. La figure 5-3 présente la courbe obtenue en fonction du temps et de la température.

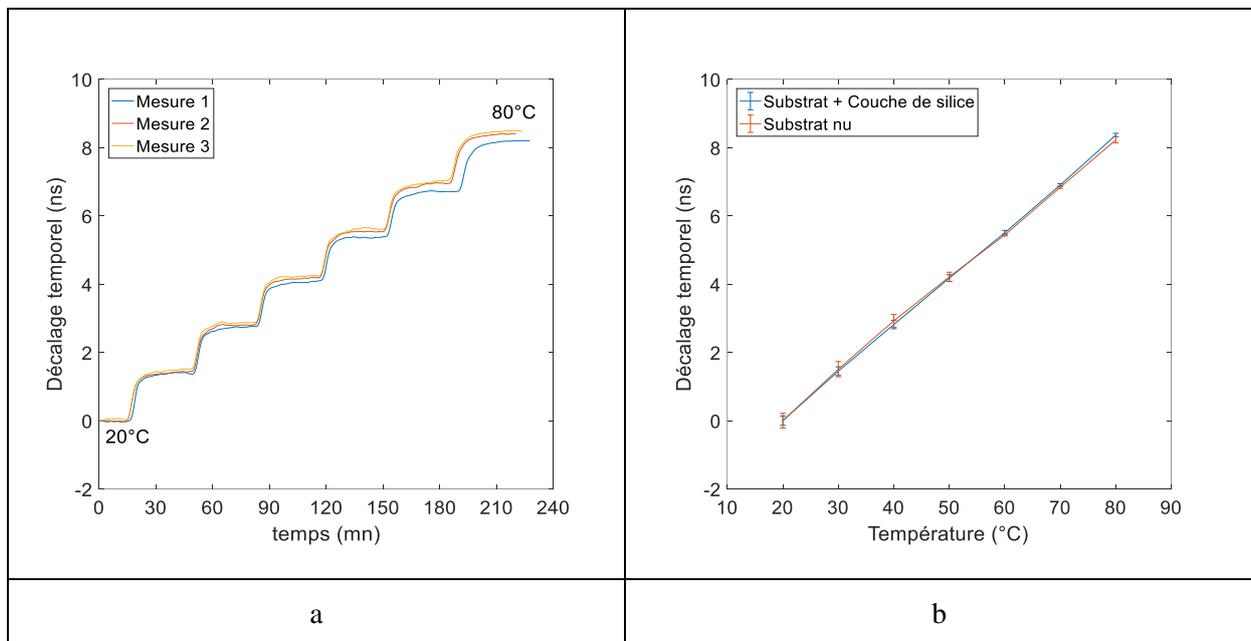


Figure 5-3 : Comportement du capteur SAW d'humidité fonctionnalisé avec la couche de silice en fonction de la température ;(a) variation du décalage temporel en fonction du temps ;(b) : décalage temporel en fonction de la température

La figure 5-3.b présente la variation du décalage temporel en fonction de la température du capteur fonctionnalisé avec la couche de silice et la mesure effectuée sur substrat nu.

D'après l'équation 5-4, le taux de retard (TCD) obtenu avec le capteur fonctionnalisé avec la couche de silice à RH constante (50%) est de :

$$TCD_{Silice} = \frac{1}{\tau_{0(Silice)}} * \frac{\tau - \tau_{0(Silice)}}{\Delta T}$$

Eq.5-7

Avec :

- $\tau_{0(Silice)}$  : temps de vol sur substrat de niobate de lithium plus couche de silice à la température de référence (20°C).

Le second terme de l'équation 5-7  $\left(\frac{\tau - \tau_{0(Silice)}}{\Delta T}\right)$  correspond à la pente de la courbe 5-3.b (courbe du substrat + couche de silice). Cette pente est de 136,53 ps/K. Cette valeur sera utilisée pour retrancher les effets de la température lors des mesures à haute température avec le capteur SAW fonctionnalisé avec la couche de silice dans la plage de 30°C à 450°C.

## 5.2. Essais dans le béton génie civil

Le capteur SAW fonctionnalisé avec la couche d'alcool polyvinylique est inséré dans un bloc de béton de lin. Ce dernier est fourni par l'un de nos partenaires dans le cadre de ce projet (UPJV, Amiens). Nous avons également inséré dans ce même bloc de béton un autre capteur capacitif (Almémé) utilisé comme témoin dans le but de comparer les résultats par rapport aux résultats donnés par ce capteur capacitif vis-à-vis de la consigne de la chambre climatique (voir figure 5-4). Les deux capteurs sont placés au cœur du bloc à mi-hauteur. Un film d'aluminium est ensuite utilisé pour colmater les quatre faces du bloc de tel sorte que l'entrée et la sortie d'humidité soit unidirectionnel. Notons qu'un autre capteur capacitif du même type (Almémé) est également placé dans la chambre climatique. Ce capteur nous permettra simultanément de nous assurer de son bon fonctionnement et aussi de la consigne appliquée.



Figure 5-4 : Bloc de béton de lin pour les essais dans le béton génie civil

Après avoir inséré ces deux capteurs dans le bloc de béton et colmaté l'entrée avec de la silicone, nous avons réalisé deux essais qui sont définis par le fournisseur de l'échantillon de béton.

## 5.2.1. Mesure en température à humidité relative constante

### 5.2.1.1. Consigne de la chambre climatique

Dans cette mesure, la température est variée de 10°C à 35°C et de 35°C à 10°C tout en gardant l'humidité relative constante à 50%. Chaque palier de température dure 24h, ce qui fait trois jours par cycle de mesure (voir figure 5-5). Nous avons réalisé trois cycles de mesure.

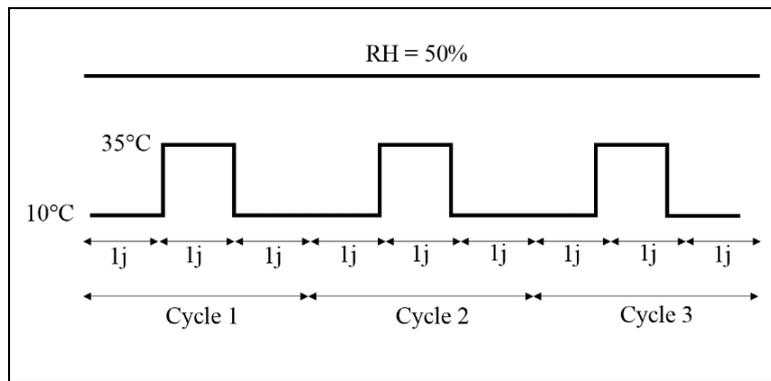


Figure 5-5 : Consigne de la chambre climatique pour les mesures à température variable

### 5.2.1.2. Résultats de mesure

Dans cette expérience, l'humidité relative est restée constante (50%). Seule la température varie de 10°C à 35°C. La variation du décalage temporel en fonction du temps (température) est représentée sur la figure 5-6.

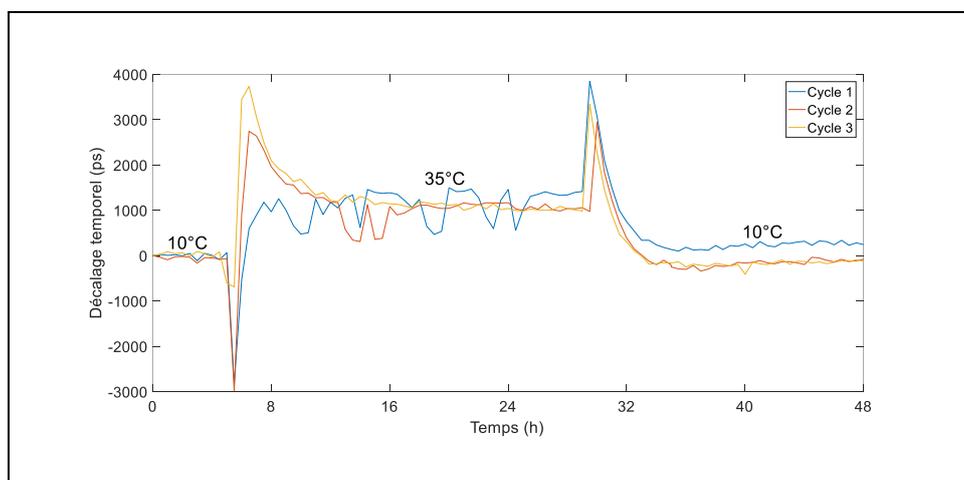


Figure 5-6 : Variation du décalage temporel du capteur SAW d'humidité en fonction du temps (température)

La figure 5-6 montre bien que le capteur SAW varie légèrement en fonction de la température. Les pics observés en fin de paliers proviennent du système de régulation de la chambre climatique. Au cours de ces trois cycles de mesures, l'humidité relative a été maintenue constante à 50%. Le TCD déterminé précédemment à partir de la figure 5-2.b permet de déduire le décalage dû à la température entre 10°C et 35°C. Les valeurs d'humidité relative correspondantes sont obtenues en utilisant la courbe de calibrage de la figure 3-10.b. Les valeurs obtenues sur les capteurs Almémé placés dans la chambre climatique et dans le bloc de béton et celles du capteur SAW sur les trois cycles de mesure sont regroupées dans le tableau 5-3.

Tableau 5-3 : Résultats des mesures à température variable et sous RH constante

Nbre. Cycle	T(°C)/RH(%) consigne	Capteur Almémé extérieur		Capteur Almémé dans le bloc de béton		Capteur SAW
		T (°C)	RH (%)	T (°C)	RH (%)	RH (±3%)
Cycle 1	10/50	10,03	49,60	9,38	93,18	65
	35/50	35,28	52,40	33,5	88,30	65
	10/50	10,00	51,90	10,12	60,20	65
Cycle 2	10/50	9,99	53,80	11,19	45,50	65
	35/50	35,27	52,20	34,88	62,60	65
	10/50	10,00	50,00	10,35	42,50	65
Cycle 3	10/50	9,91	50,20	10,33	40,60	65
	35/50	35,26	52,10	35,02	48,30	65
	10/50	10,53	50,12	9,10	47,60	65

Le tableau 5-3 montre que le capteur Almémé fonctionne correctement car les valeurs données (en température et en humidité relative) par celui placé dans la chambre climatique correspondent à la consigne appliquée. Le capteur Almémé placé dans le béton donne aussi des valeurs correspondant à la consigne en termes de température mais par contre en termes d'humidité relative, les valeurs ne sont pas conformes à la consigne. En effet, l'humidité relative évolue vers la consigne au fur et à mesure des cycles de mesures. Ce capteur met donc du temps à se mettre en équilibre par rapport à la consigne. Le capteur SAW placé dans le béton se met en équilibre dès le premier cycle et donne une valeur de 65% RH après correction des effets de la température. La méthode de correction des effets de la température est ainsi tout à fait efficace. Les fluctuations du décalage temporel après correction

des effets de la température sont présentées sur la figure 5-7. Cette valeur de 65% RH ne correspond pas à la consigne mais reste stable quelle que soit la température.

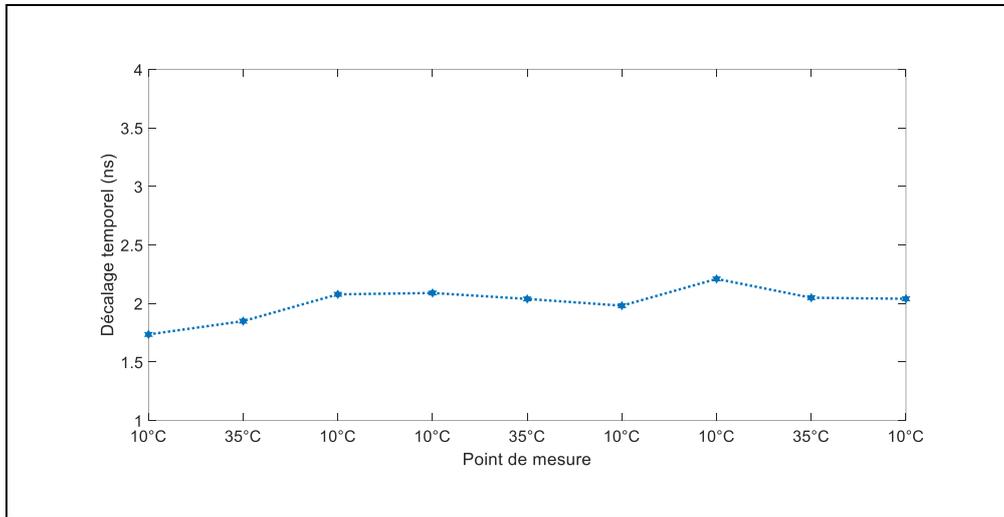


Figure 5-7 : Fluctuations du décalage temporel pour les mesures à température variable et à 50% RH

## 5.2.2. Mesure en humidité relative à température constante

### 5.2.2.1. Consigne de la chambre climatique

Pour cette mesure, la température est maintenue constante à 23°C. Cette température correspond à la température nominale du capteur Almémo. La température nominale du capteur SAW est de 30°C. L'humidité relative est variée de 33% à 75% et de 75% à 33%. Chaque palier d'humidité relative dure 24h, ce qui fera également trois jours par cycle de mesure (voir figure 5-8). Nous avons aussi réalisé trois cycles de mesure.

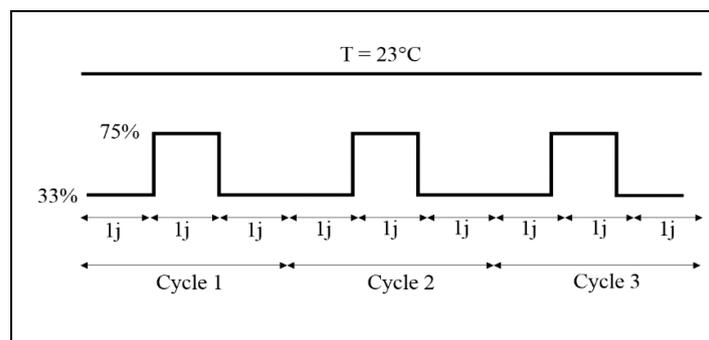


Figure 5-8 : Consigne de la chambre climatique pour les mesures à humidité relative variable

### 5.2.2.2. Résultats de mesure

Au cours des mesures, le suivi du décalage temporel en fonction du temps (humidité relative) est représenté sur la figure 5-9.

Chapitre 5 : Etude du comportement du capteur d'humidité SAW en fonction de la température. Application dans le cadre du béton génie civil et réfractaire

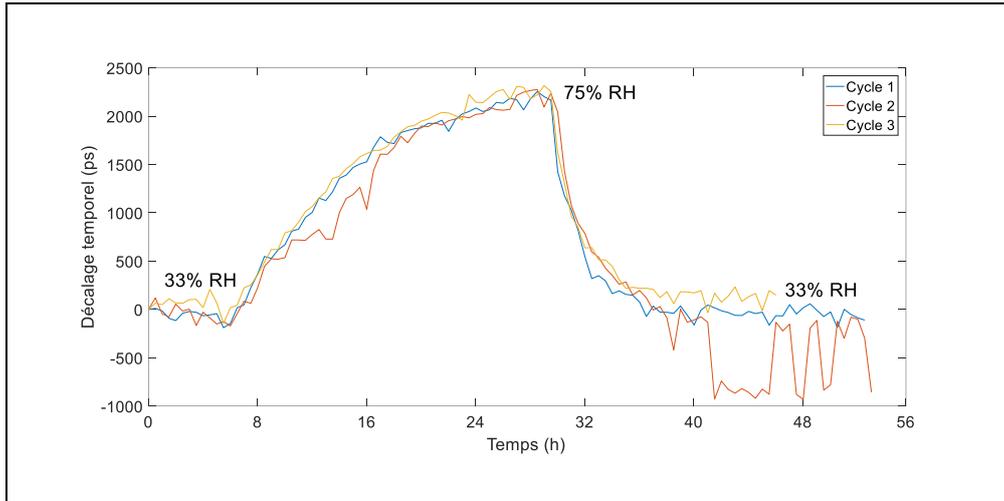


Figure 5-9 : Variation du décalage temporel du capteur SAW d'humidité en fonction du temps (humidité relative)

La figure 5-9 montre bien que le capteur SAW suit les fluctuations de l'humidité relative. Les valeurs d'humidité relative et de température données par les trois capteurs au cours des mesures sont présentées dans le tableau 5-4. Rappelons que les valeurs d'humidité relative obtenues avec le capteur SAW se réfèrent à la courbe de calibration à 30°C de la figure 3-10.b.

Tableau 5-4 : Résultats des mesures à RH variable et sous température constante

Nbre. Cycle	T(°C)/RH(%) consigne	Capteur Almémo extérieur		Capteur Almémo dans le bloc de béton		Capteur SAW
		T (°C)	RH (%)	T (°C)	RH (%)	RH (±3%)
Cycle 1	23/33	23,13	35,30	22,86	53,70	65
	23/75	23,28	75,60	24,06	56,40	75
	23/33	23,06	35,20	23,10	43,20	60
Cycle 2	23/33	23,13	34,90	22,88	53,10	60
	23/75	23,25	75,50	24,16	52,70	75
	23/33	23,04	35,10	23,16	42,60	55
Cycle 3	23/33	23,16	35,16	22,91	53,70	55
	23/75	23,24	75,50	24,19	51,80	75
	23/33	23,13	35,20	22,91	53,70	55

Le tableau 5-4 montre que le capteur SAW est bien plus précis au niveau des hauts taux de RH. En effet, la valeur donnée par le capteur SAW correspond à la consigne à 75% RH. Mais par contre, à 33% RH de consigne, la valeur donnée par le capteur SAW diminue de 65% au premier cycle et se stabilise à 55% aux deux derniers cycles de mesure. Cela pourrait être dû à l'humidité résiduelle restant dans le bloc de béton d'autant plus que le capteur Almémo placé dans le bloc de béton donne aussi des valeurs similaires (environ 53% RH). Ce capteur Almémo est par contre moins bon sur les hauts taux de RH. Sa valeur maximale correspondante à la consigne de 75% RH est d'environ 56%. La figure 5-10 présente les fluctuations du décalage temporel du capteur SAW au cours des trois cycles de mesure.

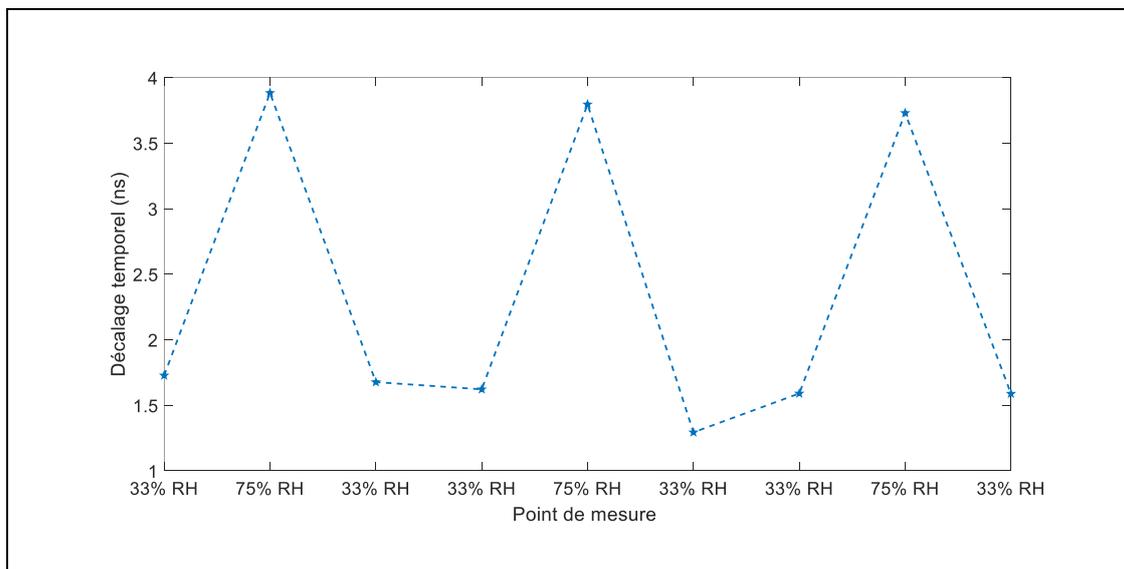


Figure 5-10 : Fluctuations du décalage temporel pour les mesures à humidité relative variable à 23°C

Les mesures ainsi réalisées sont tout à fait concluantes. En effet, le capteur SAW permet de suivre les variations de l'humidité relative à température ambiante au niveau des blocs de béton du génie civil. Le capteur SAW se montre plus précis comparativement au capteur Almémo. Ce dernier se montre quasiment statique au niveau des mesures en humidité et à température constante. Cela pourrait provenir de l'humidité résiduelle restante dans le bloc. Les résultats obtenus montrent que le capteur SAW développé pourrait être une alternative avantageuse pour le suivi de l'humidité au niveau des bétons du génie civil. Cela permettrait de prévenir le vieillissement de ces bétons tout en permettant d'assurer une meilleure qualité d'air à l'intérieur des structures.

### 5.3. Capteur SAW haute température (jusqu'à 450°C)

Le séchage des bétons réfractaires présente un enjeu important dans les entreprises qui œuvrent dans ce domaine. En effet, l'humidité résiduelle restant au niveau des blocs de béton présente un risque majeur lors de la première mise en œuvre de la structure.

A l'état actuel, il n'existe pas sur le marché des capteurs d'humidité haute température pouvant assurer l'absence d'humidité après séchage. La figure 5-11 montre la courbe empirique et optimisée de séchage typique d'un four de fonderie.

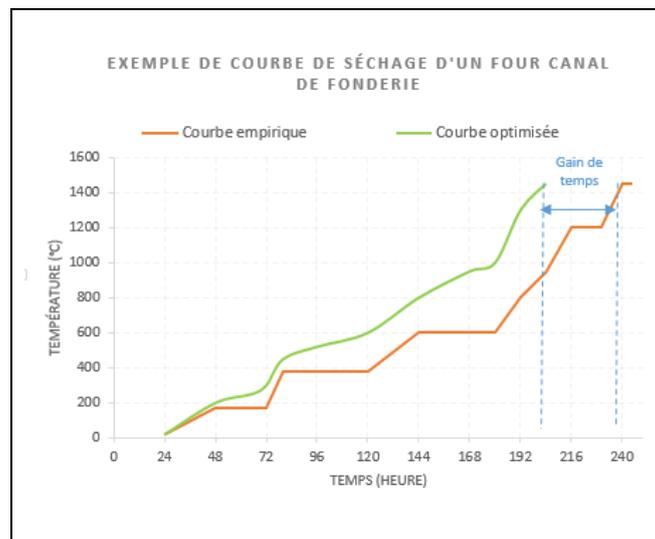


Figure 5-11 : Courbe de séchage typique d'un four canal de fonderie

Sur la figure 5-11, on peut voir que la courbe empirique est constituée de plateaux en température pouvant durer près de deux jours. L'un des objectifs de ce projet a été d'optimiser les courbes de séchage des bétons réfractaires afin d'en réduire les durées (gain en temps et en énergie) et réduire les risques considérables de dommages et ainsi rendre les produits plus performants et durables. Ces capteurs seront encapsulés et noyés dans le béton lors de leur mise en œuvre.

Après avoir réalisé une étude bibliographique, notre choix s'est porté sur les capteurs SAW en mode ligne à retard et fonctionnalisés avec une couche de silice. Les capteurs SAW ont été d'abord modélisés, réalisés et caractérisés (voir chapitre 2). Les mécanismes de réponse ont également été discutés. Ensuite, ils ont été fonctionnalisés avec trois dépôts de silice synthétisée par voie sol-gel (voir chapitre 4). Chaque dépôt est accompagné d'un traitement thermique à 500°C/4h. La réponse à l'humidité de ces capteurs ainsi réalisés a été diagnostiquée. Les résultats (voir chapitre 4) montrent bien que ces capteurs sont sensibles dans la plage de 10 à 98% d'humidité relative à 30°C.

## 5.4. Essais dans le béton réfractaire

### 5.4.1. Encapsulation du capteur SAW

Afin de réaliser les essais dans un bloc de béton réfractaire, nous avons encapsulé le capteur SAW d'humidité (voir figure 5-12). Cette encapsulation protège le capteur lorsque celui-ci est placé dans le béton liquide au cours de l'élaboration de la structure et tout en étant perméable à l'humidité. Des fils en aluminium de 3 mètres de longueur ont été choisis et protégés chacun par une gaine pouvant supporter jusqu'à 700°C. Cette gaine permettra d'éviter tout court-circuit. Les contacts électriques ont été réalisés avec de la laque d'argent.



Figure 5-12 : Encapsulation du capteur SAW d'humidité

### 5.4.2. Coulage du béton réfractaire

Après avoir encapsulé le capteur SAW d'humidité, nous avons immergé ce dernier dans du béton réfractaire préparé au CRIBC (voir figure 5-13).

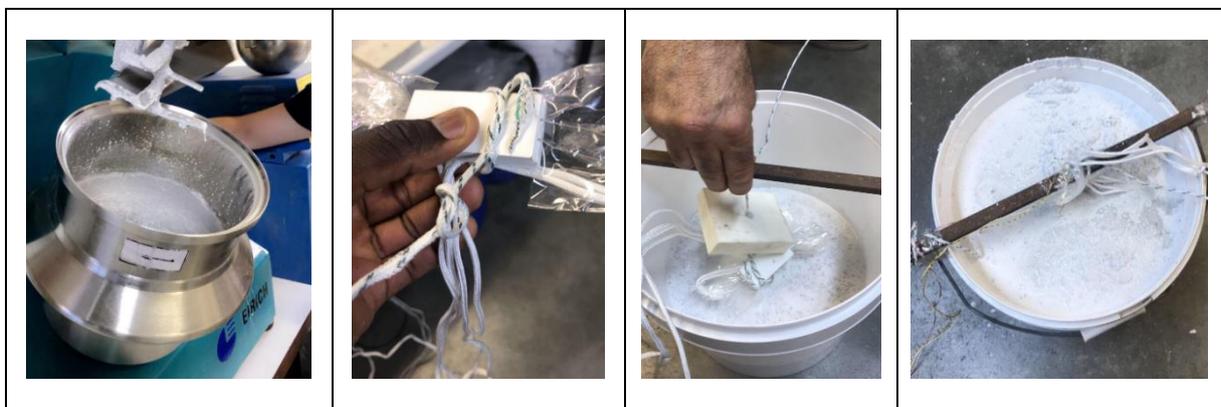


Figure 5-13: Coulage et placement du capteur SAW d'humidité dans un bloc de béton réfractaire

Le capteur SAW d'humidité a été placé au cœur du bloc de béton réfractaire et a été entouré d'un thermocouple. Ce dernier a permis de suivre relativement la température du capteur SAW.

Après coulage, le bloc de béton a été laissé à l'air libre pendant 48h. Cela a permis une prise lente du béton et le durcissement du bloc. Après démoulage du bloc de béton au bout des 48h, nous avons réalisé deux phases de séchage. La première phase est réalisée dans une enceinte climatique entre 30°C et 180°C avec un contrôle partiel de l'humidité relative à 20% (de 30°C à 90°C, voir figure 5-14.a). La seconde phase est réalisée dans une enceinte de température de 30°C à 450°C et sous air (voir figure 5-14.b).

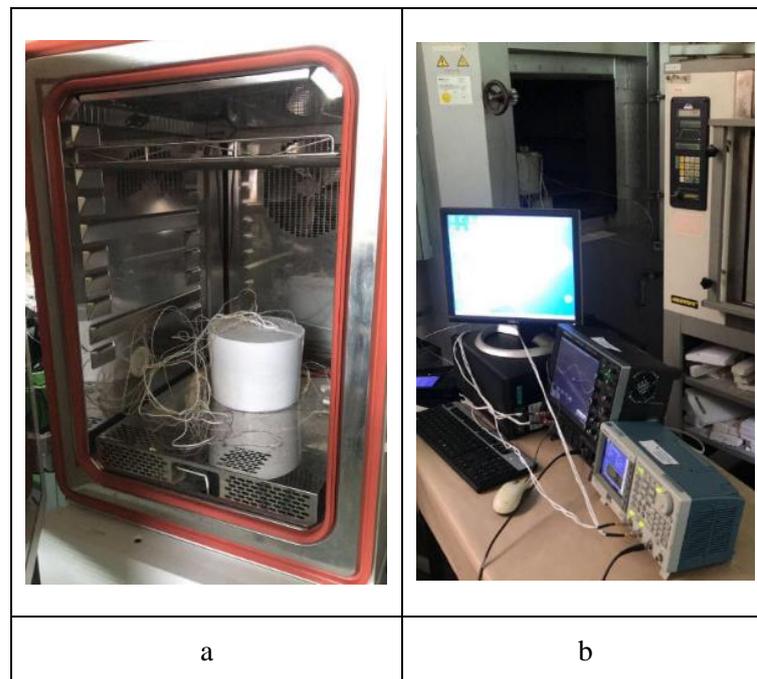


Figure 5-14 : Bloc de béton réfractaire démoulé et séchage ; (a) : première phase du séchage entre 30°C et 180°C ; (b) : seconde phase du séchage entre 30°C et 450°C

### 5.4.3. Séchage entre 30 et 180°C

#### 5.4.3.1. Consigne de l'enceinte de température

Cette première phase de séchage a été réalisée dans une chambre climatique. La gamme de température est de 30°C à 180°C avec un pas de 30°C. Chaque pas de température dure 24h. Compte tenu des exigences de la chambre climatique et dans le but d'accélérer le séchage, l'humidité relative a été maintenue à 20% entre 30°C et 90°C. Au-delà de 90°C ; c'est-à-dire de 90°C à 180 °C, le séchage s'est fait sous air. La consigne de séchage est représentée sur la figure 5-15.

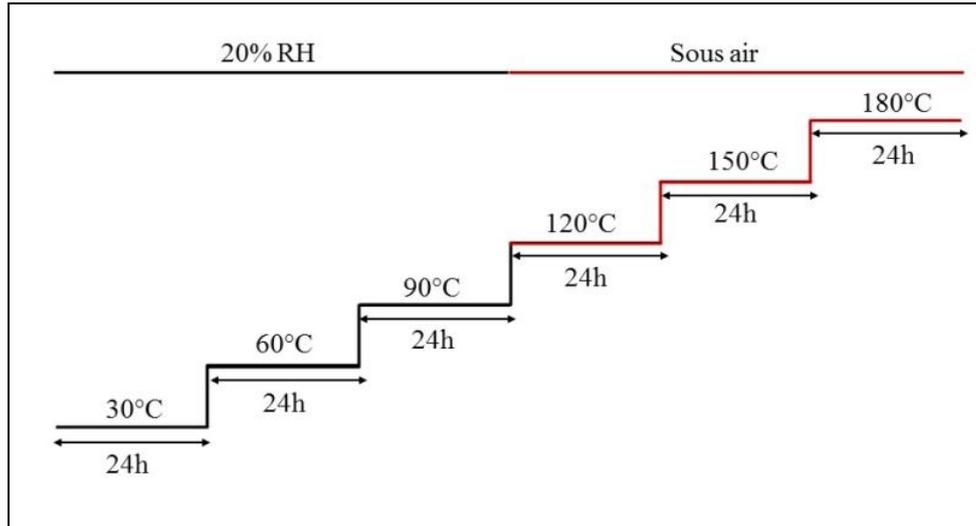


Figure 5-15: Consigne de la chambre climatique pour la première phase de séchage (de 30°C à 180°C)

### 5.4.3.2. Résultats de mesure

#### 5.4.3.2.1. Décalage temporel et amplitude

Au cours de cette première phase de séchage, nous avons suivi le décalage temporel ainsi que le niveau de l'amplitude en fonction du temps (température et humidité relative). La figure 5-16 présente les courbes obtenues.

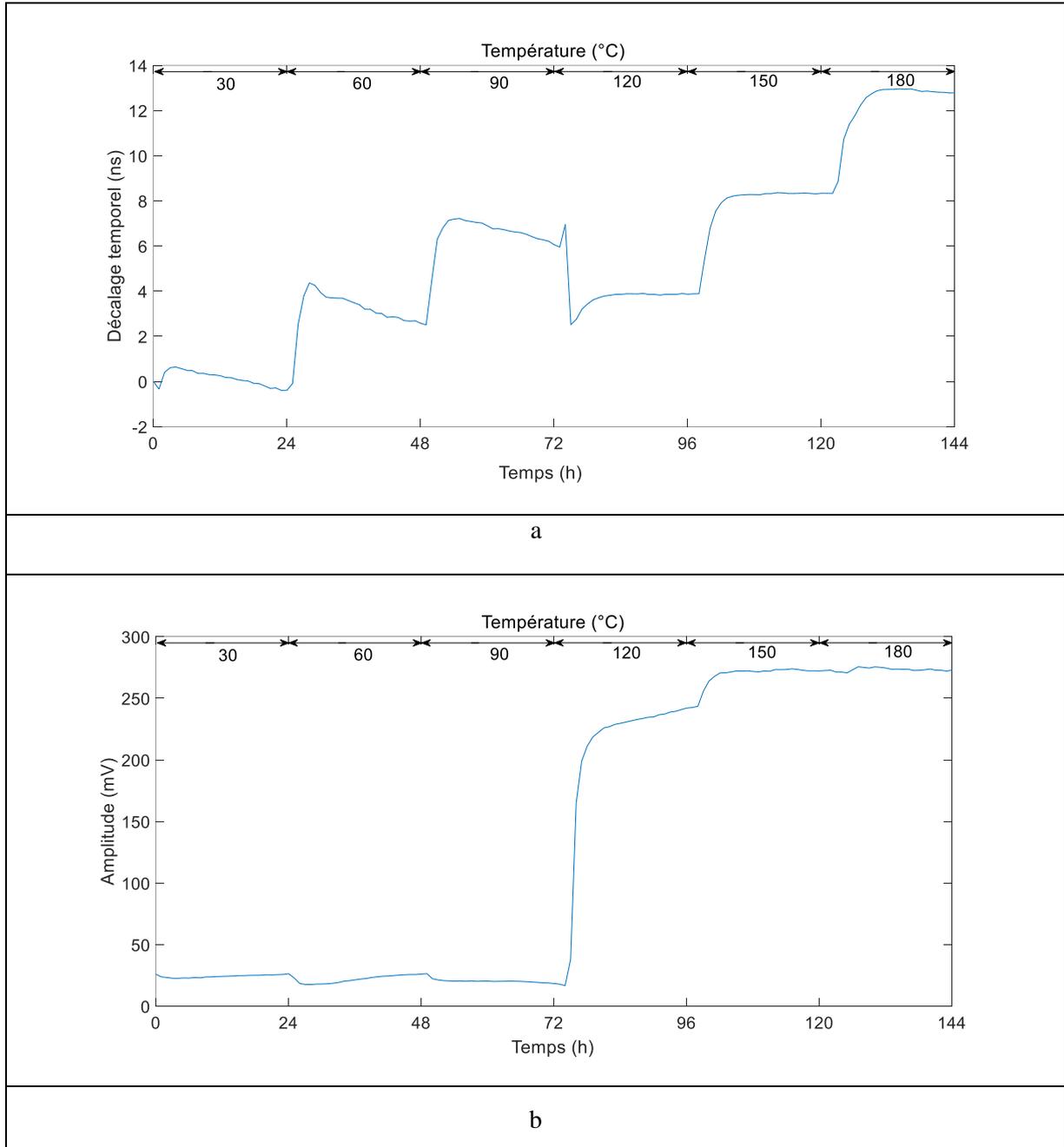


Figure 5-16: Décalage temporel (a) et niveau d'amplitude (b) en fonction du temps (température et humidité relative) lors de la première phase de séchage

Au cours de cette première phase de séchage, la température a évolué de 30°C à 180°C. L'humidité relative a également évolué dans le bloc de béton. Ces deux paramètres ont des impacts opposés sur le décalage temporel. En effet, lors du séchage, la température augmente alors que l'humidité s'échappe du bloc de béton. Pour rappel, l'effet de l'humidité relative et les mécanismes de réponse des capteurs SAW sont étudiés au niveau des chapitres 2 et 4. La prise d'humidité par la couche de silice déposée sur le parcours des ondes provoque un retard temporel sur le temps de vol

entre les IDTs émetteur et récepteur. Le décalage temporel suivi augmente donc lorsque l'humidité augmente.

Les deux paramètres (température & humidité relative) contribuent tous deux à l'augmentation du décalage temporel lorsqu'ils augmentent. Or, au cours de cette première phase de séchage, la température augmente de 30°C à 180°C et simultanément l'humidité dans le bloc de béton évolue. Nous pouvons distinguer deux étapes dans cette première phase du séchage :

- A  $T < 100^{\circ}\text{C}$ , compte tenue de la différence pression importante entre le cœur du bloc et la pression atmosphérique régnant dans l'enceinte climatique, la force motrice d'entraînement de la vapeur d'eau vers l'extérieur du bloc de béton demeure importante. Les fibres de polypropylène contenues dans le béton ne sont pas encore fondues. Il s'ensuit que de la vapeur s'accumule dans le réseau poreux. L'augmentation du décalage temporel à chaque changement de température est donc logique. Mais en palier long (palier de température), l'évacuation de vapeur à l'extérieur du bloc fait chuter le RH du réseau poreux. La couche sensible se déleste donc partiellement de ses molécules adsorbées ce qui explique la chute progressive du décalage temporel observée sur chaque palier.
- A  $T > 100^{\circ}\text{C}$ , on franchit un seuil. S'il n'y avait que l'ébullition de l'eau mais que la vapeur restait piégée la couche sensible se chargerait de molécules d'eau et c'est une hausse brutale de décalage temporel que l'on observerait. Sauf que la fonte des fibres de polypropylène provoque l'ouverture de nouveaux canaux d'évacuation. La vapeur au sein du bloc peut s'échapper plus facilement tout à coup. On a donc une chute caractéristique du décalage temporel. L'augmentation du décalage à chaque augmentation de température est normale, le réseau poreux n'étant plus modifié, on se retrouve dans la même configuration qu'à  $T < 100^{\circ}\text{C}$ . Par contre en palier, le décalage reste cette fois-ci constant. Il est tout à fait clair que la vapeur s'évacue massivement à l'ébullition (entre 90 et 120°C). Mais il semble que l'ébullition provoque la saturation de l'atmosphère dans le réseau poreux. Dans le projet Optidry, il avait été mis en évidence que le béton perd l'essentiel de son eau dès que l'ébullition se produit. La courbe entre 100 et 180°C est donc tout à fait représentative de ce que l'on observe avec d'autres technologies.

Cette première phase du séchage a ainsi permis d'évacuer une grande partie de l'eau libre. La seconde étape du séchage permettra d'évacuer l'eau résiduelle.

### 5.4.3.2.2. Retranchement des effets de la température sur les mesures dans la plage de 30°C à 180°C

Le suivi du décalage temporel dans la plage de 30°C à 180°C pendant la première phase du séchage, celle modélisée dans cette même plage de température, les effets de la couche de silice et leur différence par rapport à la mesure sont présentées sur la figure 5-17.

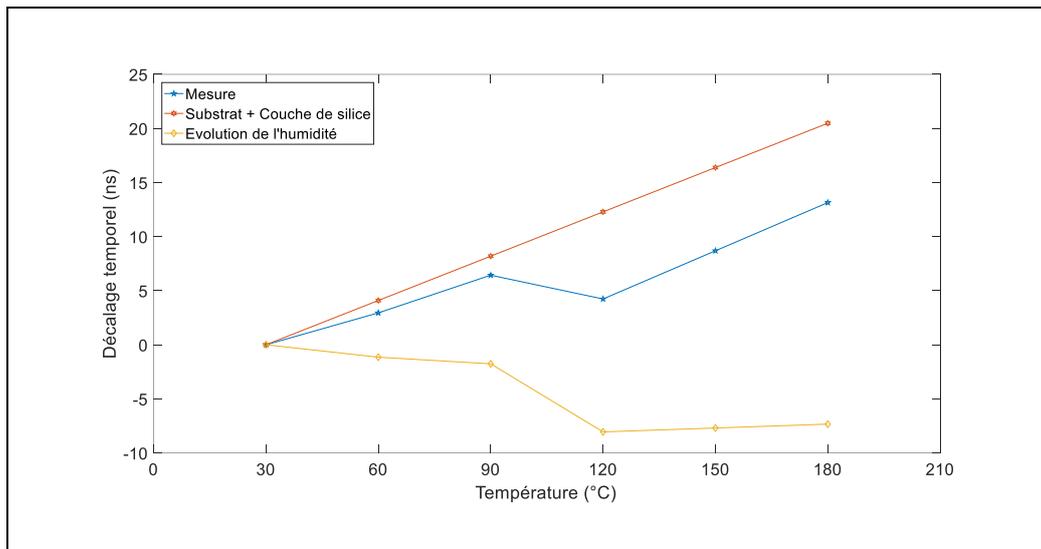


Figure 5-17 : Courbes de mesure à humidité relative et température variables, d'estimation des effets de la température à humidité constante sur substrat + couche de silice, et la différence (mesure – estimation effet température) en fonction de la température dans la première phase du séchage (de 30°C à 180°C)

La figure 5-17 montre le phénomène observé entre 90°C et 120°C sur la figure 5-16. La courbe d'estimation des effets de la température représente le décalage temporel dû à celle-ci uniquement. La courbe mesurée avec le capteur SAW quant à elle, représente en même temps les effets de l'humidité et de la température sur le décalage temporel. La différenciation de ces deux courbes permet donc de visualiser les effets de l'humidité uniquement sur le décalage temporel. La courbe issue de la différence montre trois phases bien distinctes :

- De 30°C à 90°C : l'humidité s'échappe de l'ensemble du bloc comme en témoigne la diminution du décalage temporel ou alors la légère augmentation du niveau de l'amplitude. Cela est également visible sur un palier à température donnée de la figure 5-16.a.
- De 90°C à 120°C : le décalage temporel chute brusquement avec un saut positif et important (de 25mV à 240mV) du niveau de l'amplitude. Cela est dû à une diminution drastique de l'humidité au cœur du bloc liée à l'ébullition de l'eau et la fonte des fibres de polypropylènes dans cette plage de température.

- De 120°C à 180°C : le capteur ne détecte plus une évolution d'humidité sur palier long (palier de température). L'eau libre étant déjà évacuée, l'élimination de l'eau liée se fait à des températures supérieures à 200°C. La seconde phase du séchage nous permettra donc d'éliminer cette eau liée avec l'élévation de la température (jusqu'à 450°C).

#### **5.4.4. Séchage entre 30°C et 450°C**

##### **5.4.4.1. Comportement du substrat de LiNbO<sub>3</sub> XY+128° en fonction de la température**

Avant de réaliser la seconde phase du séchage, nous avons diagnostiqué le comportement du substrat de LiNbO<sub>3</sub> XY+128° utilisé en fonction de la température. En effet, de précédentes études ont démontré que ce substrat pouvait fonctionner à haute température mais ne tient pas pendant longtemps. La température de Curie du niobate de lithium est de 1210°C (Kažys et al., n.d.). Au-delà de cette température, le substrat perd ses propriétés piézoélectriques et devient para électrique. La température de fonctionnement recommandée pour les matériaux piézoélectriques est la moitié de leur température de Curie. Et donc en théorie, le substrat de niobate de lithium devrait fonctionner jusqu'à une température de 605°C mais de nombreux auteurs ont rapporté que ce substrat commence à perdre son atome d'oxygène à partir de 600°C (Budimir et al., 2011) d'où une altération de ses propriétés piézoélectriques.

Le temps de séchage des bétons réfractaires dure en moyenne une quinzaine de jours. Hors des études ont rapporté que le substrat de niobate de lithium ne tient pas longtemps en température. Budimir et al. ont montré que la durée de vie du niobate de lithium est de 10 jours sous 400°C et 12h sous 450°C. Au-delà de cette durée, ils ont observé une décomposition du substrat qui altère ses propriétés piézoélectriques. Dans ce projet, il est prévu que d'autres supports piézoélectriques soient considérés : la langasite et une vitrocéramique. Il s'agit donc dans le cadre de cette thèse de valider le capteur et sa faisabilité avec le niobate de lithium (gain de temps et d'argent). Ensuite, il suffira de déposer les couches sensibles sur d'autres supports et d'adapter la calibration et les effets de la température.

Nous avons toutefois testé la tenue en température du substrat de niobate de lithium utilisé. Le traitement thermique de la couche de silice étant 500°C/4h, nous avons mesuré le niveau de l'amplitude après chaque cycle de recuit avec une incrémentation de 4h sous 500°C avec un substrat nu sans couche de silice pendant 24h d'affilé au total. Le substrat ainsi étudié aura subi au total 84h sous 500°C. L'histogramme (voir figure 5-18) suivant présente l'évolution du niveau de l'amplitude après chaque recuit à 500°C/4h.

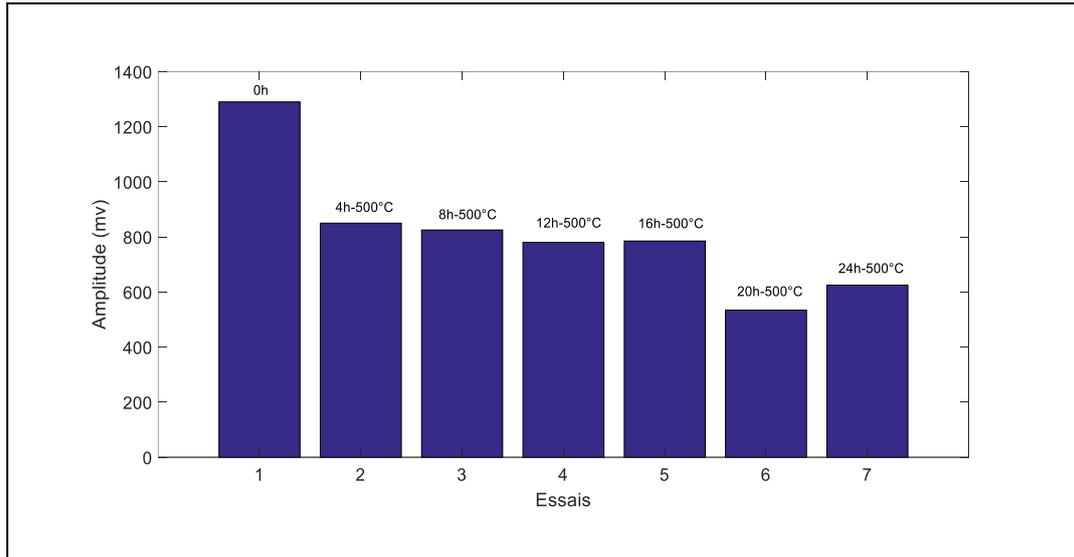


Figure 5-18 : Evolution du niveau de l'amplitude en fonction du recuit incrémenté de 500°C/4h

Le niveau de l'amplitude diminue après chaque recuit excepté entre les essais 6 et 7. Cette remontée de l'amplitude est probablement dans l'intervalle de précision. Toutefois, quels que soient les amplitudes entre 0 et 24h, le signal rapport sur bruit est extrêmement important et les mesures peuvent être effectuées sans la moindre difficulté. L'amplitude est ainsi passée de 1250 mV à environ 600 mV au bout des 7 essais (6\*500°C\*4h). En plus de la décomposition chimique, le niobate de lithium étant ferroélectrique, cette diminution de l'amplitude pourrait être due à une dépolarisation partielle des domaines ferroélectriques ou bien au vieillissement des électrodes (voir figure 5-19).

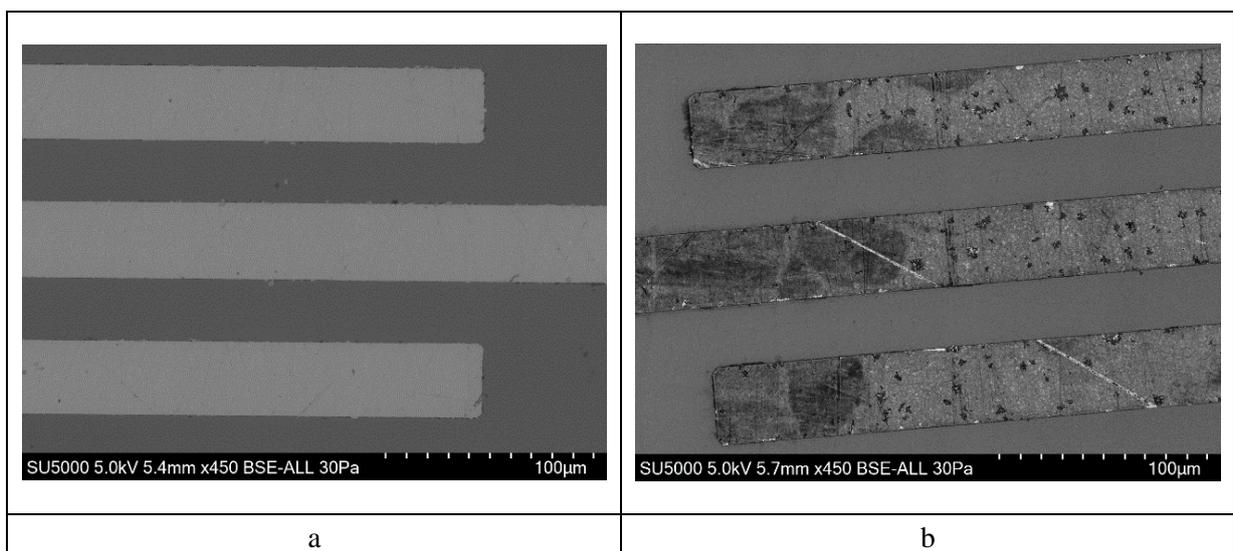


Figure 5-19 : Photo MEB-FEG des électrodes avant traitement thermique (a) et après un traitement de 500°C/4h (b)

La figure 5-19 montre un début de vieillissement des électrodes qui pourrait éventuellement être à l'origine de la diminution de l'amplitude. Cette dernière est préjudiciable si elle est continue. Néanmoins, signalons que la mesure de l'amplitude ne s'est pas faite à 500°C mais après refroidissement. Des fils de cuivre sont utilisés dans ces essais.

Les premiers essais à haute température prévus vont jusqu'à 450°C, nous avons donc testé, cette fois ci en température, le comportement du niobate de lithium à cette température. Les variations du niveau de l'amplitude et le décalage temporel en fonction du temps et de la température sont présentées sur la figure 5-20. Notons que, pour des raisons expérimentales, nous avons utilisé des fils d'aluminium.

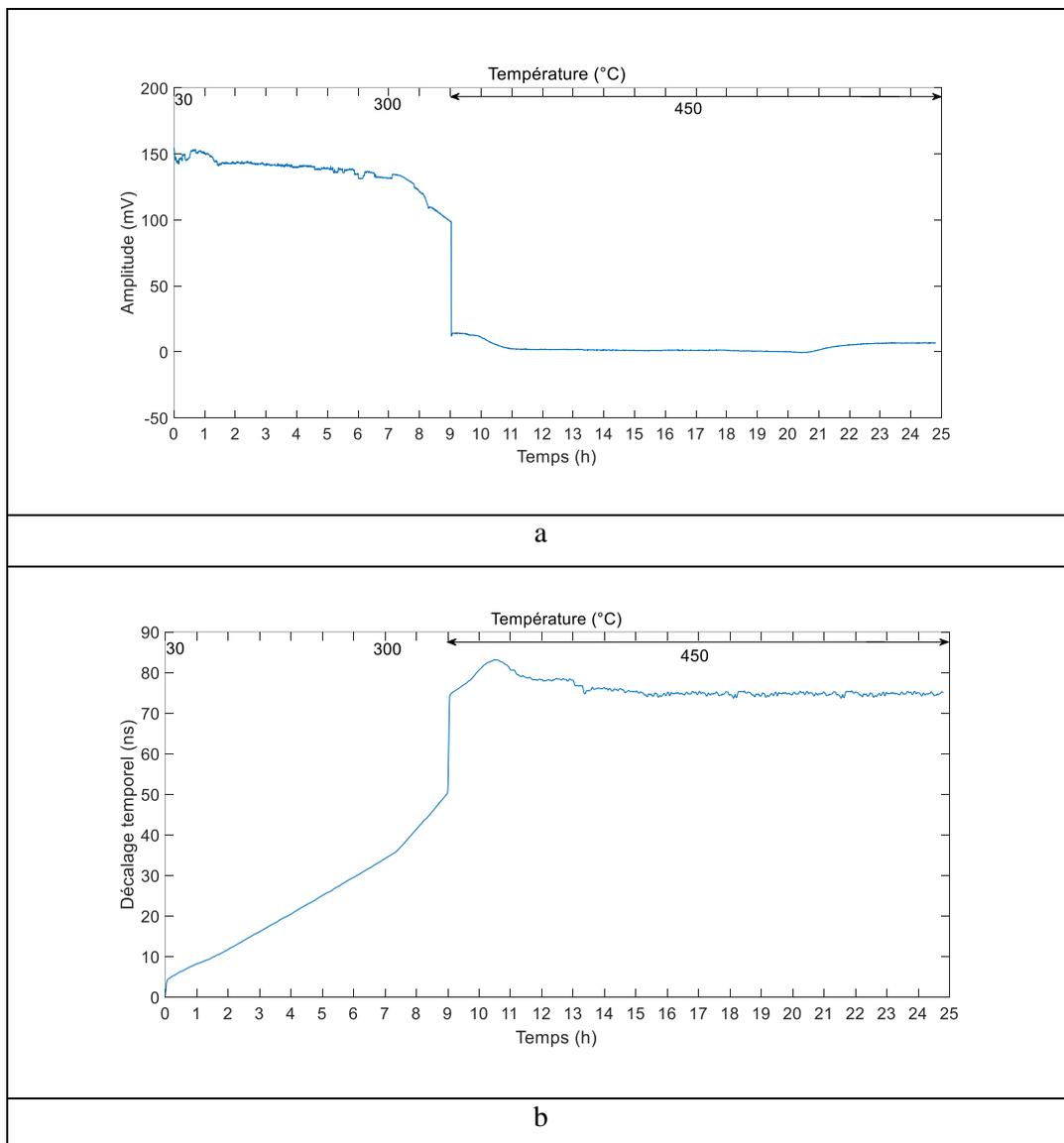


Figure 5-20 : Evolution des paramètres amplitude (a) et décalage temporel (b) en fonction du temps et de la température

La figure 5-20.a montre une chute brusque du niveau de l'amplitude accompagnée d'une remontée brusque du décalage temporel (figure 5-20.b) à environ 450°C. Ce niveau de l'amplitude remonte légèrement au bout de 12h sous 450°C. Le substrat de niobate de lithium étant ferroélectrique, une augmentation de la température pourrait provoquer une dépolarisation partielle des domaines ferroélectriques et par conséquent conduire à une diminution du niveau de l'amplitude. Cette diminution de l'amplitude devrait alors s'accroître durant le palier à 450°C (dépolarisation continue). Or, nous remarquons qu'au bout de 12h sous 450°C le niveau de l'amplitude remonte. Le mécanisme mis en jeu pourrait ainsi correspondre à une décomposition chimique (à partir de 300°C) suivie de l'effet pyroélectrique à 450°C.

En effet, de nombreuses études ont démontré que le niobate de lithium subit une décomposition chimique qui commence aux alentours de 300°C [T. Aubert, 2010]. R. Fachberger et al. ont montré que cette décomposition chimique du niobate de lithium suit une loi d'Arrhenius et qu'il pourrait tenir sous 350°C pendant des années [R. Fachberger, 2004]. Sur la figure 5-20.a, nous avons une chute du niveau de l'amplitude qui s'accélère à partir de 300°C. Cette chute suit relativement une loi d'Arrhenius et pourrait, en effet, correspondre à une décomposition chimique. Mais à partir de 450°C, nous avons une chute verticale du niveau de l'amplitude (voir figure 5-20.a). Ceci pourrait provenir de la variation de la polarisation spontanée due à l'apparition de charges de surface du monocristal de niobate de lithium sous l'effet de la température (effet pyroélectrique) d'où une conductivité électrique du substrat. Cette dernière est préjudiciable à la conversion électromécanique au niveau des électrodes, puisqu'il accroît la fraction de l'énergie électrique s'échappant sous forme de courants de fuite [T. Aubert, 2010] d'où une diminution du niveau de l'amplitude. Cet effet pyroélectrique étant transitoire, le niveau de l'amplitude remonte légèrement après la relaxation diélectrique du substrat de niobate de lithium au bout de 12h sous 450°C.

Outre la décomposition chimique du substrat et l'effet pyroélectrique, la figure 5-20.b montre une augmentation drastique du décalage temporel en fonction de la température. Cela témoigne d'une atténuation importante de la vitesse de propagation des ondes de surface avec l'augmentation de la température.

Le comportement du substrat de niobate de lithium montre que ce dernier subit une décomposition chimique à partir de 300°C. La chute importante du niveau de l'amplitude à 450°C résulte d'une modification des propriétés de génération des ondes de surface au niveau des électrodes et de propagation sur le substrat et pourrait éventuellement affecter le suivi du taux de RH lors du suivi du séchage des bétons réfractaires. Malgré cet inconvénient, nous avons réalisé un essai de séchage jusqu'à 450°C et pendant 24h. Rappelons que ce substrat de niobate de lithium n'a pas vocation à être le substrat définitif pour ce capteur haute température.

#### 5.4.4.2. Consigne de l'enceinte climatique

Au cours de cette seconde phase de séchage du bloc de béton réfractaire, nous sommes montés jusqu'à 450°C. La montée en température est constituée de quatre étapes. D'abord, la première étape est de 23°C à 80°C avec un pas de 20°C/min. Ensuite, la seconde phase est de 80°C à 300°C. Cette étape étant critique, le pas est maintenu à 0,5°C/min. Enfin, la dernière étape est de 300°C à 450°C avec un pas de 1°C/min. La température est ensuite maintenue à 450°C pendant 24h. La consigne est présentée sur la figure 5-21.

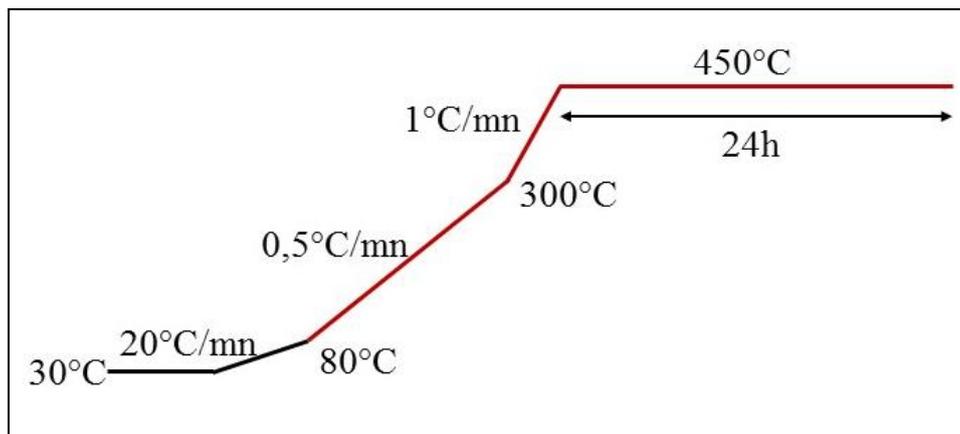


Figure 5-21 : Consigne de l'enceinte de température sous air pour la seconde phase de séchage (de 30°C à 450°C)

En plus du capteur SAW contenu dans le bloc de béton et le thermocouple, nous avons également un autre thermocouple dans l'enceinte de température. Les deux thermocouples permettront de comparer la température au cœur du bloc et celle dans l'enceinte.

#### 5.4.4.3. Résultats de mesures

##### 5.4.4.3.1. Suivi de la température via les deux thermocouples

Le suivi de la température via les deux thermocouples placés au cœur du bloc et dans l'enceinte de température est présentée sur la figure 5-22.

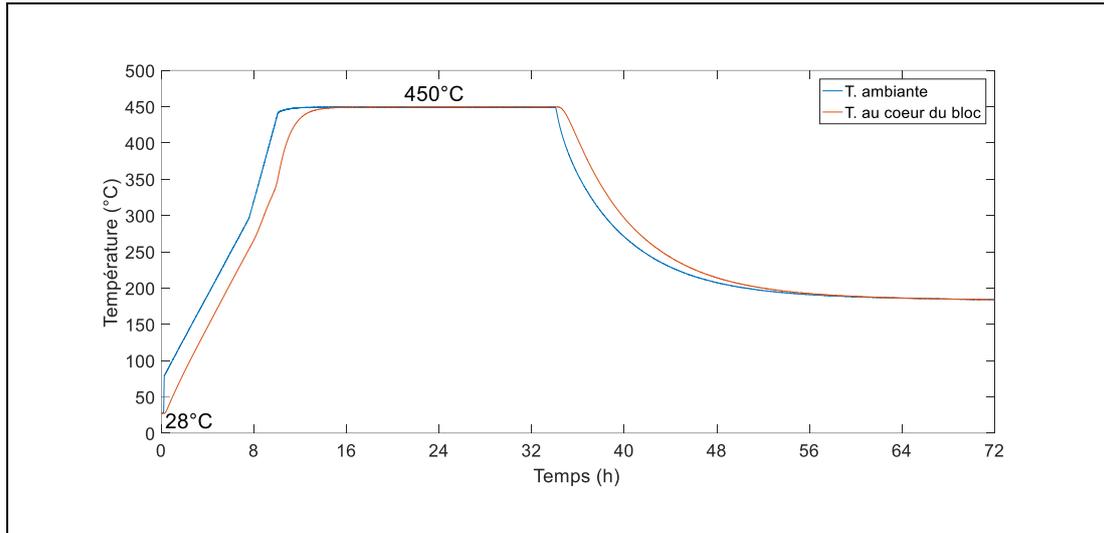


Figure 5-22 : Suivi de la température en fonction du temps dans l'enceinte de température et au cœur du bloc de béton (CRIBC)

La figure 5-22 montre un décalage de température inférieur à 100°C entre l'enceinte de température et le cœur du bloc de béton lors de la montée en température. A 450°C, la température se stabilise aussi bien dans l'enceinte de température que dans le bloc de béton.

#### 5.4.4.3.2. Suivi des paramètres du capteur SAW

##### 5.4.4.3.2.1. Le niveau de l'amplitude

La figure 5-23 présente l'évolution du niveau de l'amplitude en fonction du temps et de la température.

Le système de collecte des données du capteur SAW n'a pas effectué des mesures sur toute la durée de la manipulation ; c'est-à-dire au bout des 72h comme les thermocouples sur la figure 5-22. La durée des mesures est de 25h mais cette durée est assez suffisante pour suivre toute la durée de la montée en température (9h) ainsi que 16h de séchage au niveau du palier à 450°C.

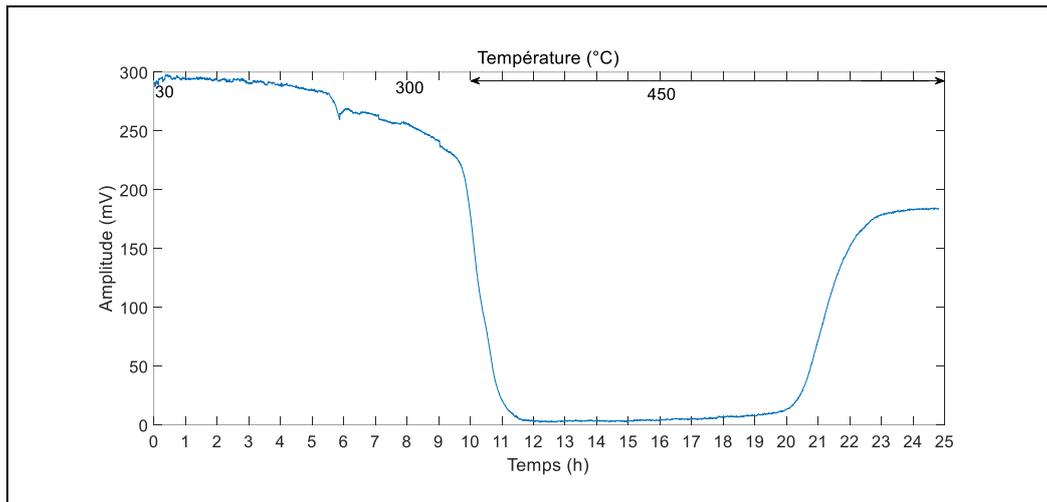


Figure 5-23 : Evolution du niveau de l'amplitude lors du séchage en fonction du temps et de la température

La figure 5-23 montre une chute brusque de l'amplitude au bout de 9h ; ce qui correspond à une température de 450°C comme précédemment observé sur la figure 5-20.a. La remontée du niveau de l'amplitude se fait au bout de 10h sous 450°C. Le niveau de l'amplitude n'atteint pas son niveau de départ (irréversibilité de l'effet pyroélectrique).

Notons que le niveau de l'amplitude après 450°C est très faible mais suffisant pour faire des mesures de décalage temporel. L'altération des propriétés piézoélectriques du substrat de niobate de lithium pourrait, par contre, affecter les propriétés de propagation des ondes SAW et probablement la sensibilité à l'humidité.

#### 5.4.4.3.2.2. Suivi du décalage temporel

Au cours de cette mesure à haute température, nous avons également suivi le décalage temporel en fonction du temps (température). La figure 5-24 présente la courbe brute mesurée, celle estimée théoriquement en fonction de la température et la différence (mesure – effet température) en fonction du temps et de la température.

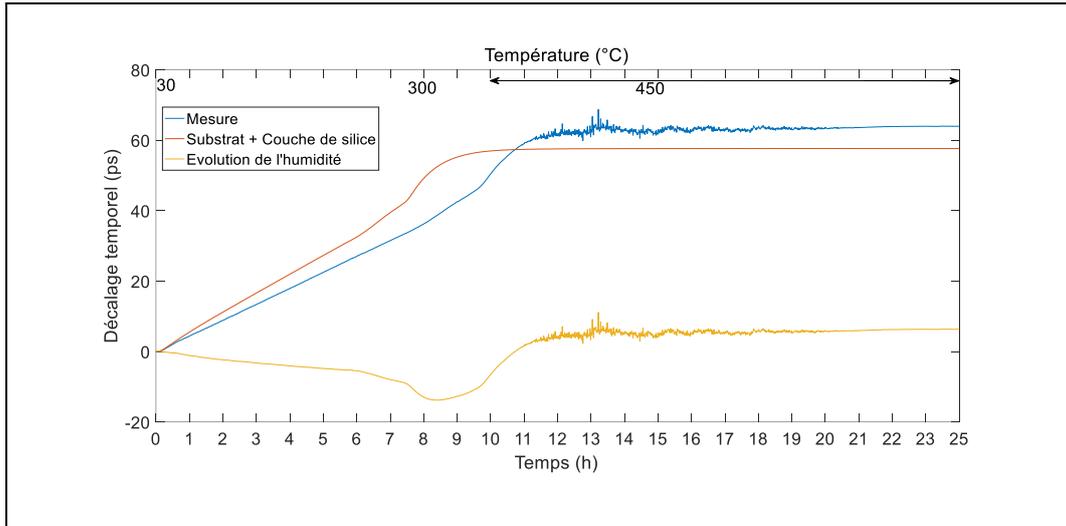


Figure 5-24 : Variation du décalage temporel en fonction du temps et de la température

La différence du décalage temporel mesuré (humidité relative + température) et celle estimée à humidité constante (température) renseigne sur l'évolution de l'humidité au cœur du bloc de béton. Sur la figure 5-24, cette différence diminue de 30 à 300°C. Cela montre que l'humidité diminue dans le bloc de béton avec l'élévation de la température. L'eau partant au-delà de 200°C correspond à celle liée. Entre 300 et 450°C, nous remarquons une remontée de cette différence qui pourrait être liée à la chute brusque du niveau de l'amplitude (voir figure 5-23). Au-delà de 450°C, le palier reste stable pendant les 12 heures de mesure. Cela pourrait correspondre à un état sec du bloc de béton.

Cette seconde phase de séchage du bloc de béton réfractaire nous a permis d'éliminer l'eau liée et de déceler le comportement du substrat de niobate de lithium utilisé dans ce travail en fonction de la température. En somme, lors de cette seconde phase du séchage du bloc de béton réfractaire nous avons détecté deux phases importantes :

- De 30°C à environ 300°C : l'humidité relative diminue avec l'élévation de la température (élimination de l'eau liée);
- Entre 300°C et 450°C le substrat subit une décomposition chimique suivi d'un effet pyroélectrique qui disparaît au bout de 10h après la relaxation diélectrique;
- Au-delà de 450°C : le palier reste stable ; ce qui pourrait correspondre à un état sec du bloc de béton.

En conclusion, à haute température, tout l'enjeu du capteur d'humidité sera de signaler le franchissement d'une valeur seuil, caractéristique de l'état sec du béton. Au début du chauffage, le capteur d'humidité doit permettre idéalement de détecter l'élévation brutale du taux d'humidité associée à la montée en pression. Là où les capteurs résistifs détectent un signal peu intense autour de 100°C, le capteur SAW présente à la fois une forte augmentation d'amplitude associée à une chute

Chapitre 5 : Etude du comportement du capteur d'humidité SAW en fonction de la température. Application dans le cadre du béton génie civil et réfractaire

brutale du décalage temporel vers de plus faibles valeurs caractérisant la fonte des fibres de polypropylène et l'évacuation d'une bonne partie de l'humidité correspondant à l'eau libre. La seconde phase du séchage a permis d'éliminer l'eau libre au-delà de 200°C. A 450°C, le palier reste stable ; ce qui pourrait correspondre à un état sec du bloc de béton réfractaire.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié et estimé le comportement du capteur SAW basse et haute température en fonction de celle-ci. Ensuite, nous les avons testés dans la plage de 10 à 35°C pour le capteur SAW fonctionnalisé avec la couche de PVA et de 30 à 450°C pour le capteur SAW fonctionnalisé avec la couche de silice.

La méthode d'estimation utilisée permet de retrancher efficacement les effets de la température sur le décalage temporel. En effet, l'écart relatif à la mesure entre la théorie et la mesure est environ 25%. A partir de ce résultat, nous avons ensuite choisi d'utiliser les courbes expérimentales du décalage temporel en fonction de la température et à humidité relative constante (50% RH) pour calculer les taux de retard (TCD) pour les capteurs bas et haute température avec couche sensible à l'humidité. Les TCD calculés sont de 45,57 ps/K et 136,53 ps/K pour les capteurs bas et haute température respectivement.

Les mesures réalisées à basse température avec le capteur SAW fonctionnalisé avec la couche de PVA sont tout à fait concluantes. En effet, le capteur se montre plus performant par rapport au capteur commercial Almémo. Ce dernier semble plus souffrir de l'humidité résiduelle retenue dans le bloc. Néanmoins, d'autres mesures sont à prévoir avec des conditions initiales définies afin de mieux définir les capacités du capteur SAW comparativement au capteur Almémo.

Les mesures à haute température sont réalisées en deux phases. La première phase est réalisée dans une enceinte climatique dans la plage de 30°C à 180°C avec un contrôle partiel de l'humidité relative (de 30 à 90°C ; RH = 20%). Durant cette première phase, nous avons pu visualiser l'évolution de l'humidité dans le bloc en fonction de la température. La phase d'ébullition de l'eau (entre 90 et 120°C) a été marquée par une perte importante d'humidité du bloc comme en a témoigné la chute du décalage temporel et le saut du niveau de l'amplitude.

La seconde phase du séchage est réalisée dans une enceinte de température dans la plage de 30°C à 450°C. L'étude préalable du comportement du substrat de niobate de lithium utilisé a permis de détecter une décomposition chimique à partir de 300°C et l'effet pyroélectrique à 450°C avec une chute importante du niveau de l'amplitude. Ce dernier remonte après la relaxation diélectrique au bout d'environ 11h sous 450°C mais n'atteint pas son niveau de départ. Les mesures d'humidité réalisées par la suite montrent le même phénomène. D'abord, de 30°C à 300°C, nous avons observé une diminution de l'humidité au cœur du bloc de béton. Ensuite, entre 300 et 450°C, les transformations du substrat nous empêchent de tirer une conclusion. Enfin, nous avons un palier stable à 450°C qui pourrait indiquer un état sec du bloc de béton.



## Conclusion générale

Le sujet abordé dans ce travail de thèse est de nature pluridisciplinaire. Il fait appel à différents domaines de la science : la microélectronique, l'acoustique, l'instrumentation et la chimie des matériaux. Les travaux présentés dans ces cinq chapitres s'inscrivent dans une démarche consistant à développer des capteurs d'humidité basés sur des transducteurs à ondes acoustiques de surface ou capteurs SAW ayant pour vocation à suivre le séchage des bétons réfractaires à haute température d'une part et d'autre part le monitoring des structures en béton du génie civil à température ambiante. La complexité dans ce travail est liée d'une part à la température élevée pour le suivi du séchage des bétons réfractaires et d'autre part la stabilité nécessaire pour la mesure aux forts taux d'humidité dans le cadre du monitoring des structures en béton du génie civil.

La solution proposée repose sur une mesure par différenciation avec des capteurs SAW et l'adaptation des différents composants du capteur. En effet, pour ces types de capteurs, il est possible de choisir en fonction des contraintes de nos applications (haute température, faible ou fort taux de RH, stabilité de la mesure...) les différents matériaux composants le capteur (substrat piézoélectrique, couche hygroscopique et électrodes). L'énergie des ondes acoustiques, pour les capteurs SAW, dans l'extrême surface du capteur (environ une longueur d'onde). Cette particularité permet d'espérer avoir une grande sensibilité et réactivité à toute modification (humidité) d'une couche sensible fine déposée à la surface du capteur. Les capteurs SAW développés sont configurés en ligne à retard. Cette configuration nous a permis de définir une surface réactionnelle suffisante sur laquelle est déposée la couche hygroscopique. L'exploitation du retard sur le temps de vol et le niveau de l'amplitude nous a permis par la suite de remonter au taux d'humidité relative en présence. Nous avons articulé le travail autour de cinq chapitres.

Au cours du chapitre 1, nous avons présenté les différents types de capteurs d'humidité, l'état de l'art et leurs avantages et inconvénients par rapport à nos applications. Il ressort de cette étude que les capteurs SAW sont les plus à même de répondre à notre problématique. Pour la fonctionnalisation de ces capteurs SAW, notre choix s'est porté sur l'alcool polyvinylique pour les applications basses température et l'oxyde de silicium pour les applications hautes température.

Ensuite au chapitre 2, nous nous sommes focalisé sur le capteur SAW notamment sur ses mécanismes de réponse à l'humidité ainsi que la réalisation du capteur. Il est ainsi mis en évidence les trois mécanismes à la base de la réponse du capteur SAW. Il s'agit de la "mass loading", la "viscoelastic loading" et l'"electric loading". L'effet "mass loading" est ensuite mis en évidence par modélisation par les éléments finis COMSOL®. Par comparaison entre cette modélisation et les caractéristiques en réponse à l'humidité du capteur SAW fonctionnalisé par une couche de PVA, nous avons montré que cet effet "mass loading" ne pourrait à lui seul expliquer la réponse du capteur.

## Conclusion générale

L'essentiel de la réponse repose sur les modifications viscoélastiques ("viscoelastic loading") de la couche de PVA suite à une prise d'humidité. La méthode de modélisation par circuit équivalent en parallèle suivant le formalisme de Smith et al. s'avère tout à fait efficace pour prévoir les caractéristiques électriques (résistance, bande passante, pertes d'insertion) du capteur SAW. Différentes configurations de capteur SAW réalisées par lithographie optique ont montré des niveaux de déplacement satisfaisant pour des mesures en ligne à retard.

Le chapitre 3 était dédié à la réalisation de la fonctionnalisation pour l'étude de la réponse des capteurs SAW précédemment réalisés pour des applications basse température. Nous avons ainsi élaboré et déposé par dip coating la couche hygroscopique d'alcool polyvinylique (PVA). La réponse à l'humidité dans la plage de 10 à 98% a montré que la couche contenant 10% en masse de PVA présentait le meilleur compromis entre plage de sensibilité (de 10 à 95%) et précision/faible hystérésis des mesures. Le dopage du PVA au PEDOT:PSS (généralement utilisé pour les capteurs d'humidité résistifs ou capacitifs) inerte les groupements hydroxyles et accentue la conductivité électrique. En ce qui concerne le décalage temporel, l'ajout de PEDOT:PSS est positif puisqu'il permet d'élargir la gamme d'humidité relative mesurable (de 10 à 98% à 30°C). Par contre, en ce qui concerne le décalage temporel, l'ajout de PEDOT:PSS conduit à une réduction de la sensibilité du capteur.

Au bilan de ce chapitre, nous avons montré que l'analyse par temps de vol était la plus pertinente pour notre application et dans ce cas, l'ajout de PEDOT:PSS n'est spécifiquement pas intéressant.

Le chapitre 4 était, quant à lui, dédié à la fonctionnalisation des capteurs SAW précédemment réalisés pour des applications hautes température. Pour ce faire, nous avons étudié les conditions expérimentales favorables à une synthèse par voie Sol-Gel et un dépôt du gel par dip coating de l'oxyde de silicium comme couche hygroscopique. Ainsi, dans le but d'avoir des dépôts poreux, nous avons utilisé le procédé Stöber qui favorise un dépôt de silice poreux. Sur la base de la bibliographie et par rapport à notre application, nous avons réalisé des dépôts de silice amorphe la plus réactive possible. Elle a été stabilisée par un traitement thermique à 500°C. Le capteur SAW fonctionnalisé avec trois dépôts successifs de silice a montré une meilleure sensibilité à la prise d'humidité. Le protocole de synthèse est également répétable d'un capteur à l'autre. Cette sensibilité à l'humidité est adaptable au besoin en fonction du nombre de dépôt.

Enfin au niveau du chapitre 5, nous avons pu tester en environnement réel les capteurs SAW réalisés et fonctionnalisés pour nos deux applications à basse et haute température. Les effets de la température sur le décalage temporel à humidité relative constante (50%) ont été étudiés. Une loi de dépendance uniquement fonction de la température a été déterminée et a été utilisée par la suite pour discriminer température et humidité dans la réponse du capteur à cette sollicitation multiple. Deux

## Conclusion générale

cycles de mesure d'humidité relative ont été imposés après avoir incéré le capteur SAW dans le bloc de béton de lin et les réponses sont tout à fait concluantes même si d'autres mesures sont à prévoir ultérieurement pour les confirmer.

Quant aux essais à hautes température, l'étude préalable du comportement du substrat de niobate de lithium a révélé une décomposition chimique à partir de 300°C suivi de l'effet pyroélectrique à 450°C avec une chute importante du niveau de l'amplitude. Cet effet pyroélectrique disparaît après la relaxation diélectrique au bout de 11h sous 450°C. Néanmoins, le monitoring du séchage d'un bloc de béton réfractaire contenant le capteur SAW encapsulé a permis de suivre qualitativement le séchage de ce bloc de béton. La phase d'ébullition de l'eau, conduisant à l'expulsion de l'eau adsorbée sur le capteur, a notamment été mise en évidence lors de la première phase du séchage (entre 90 et 120°C). Le capteur SAW a également permis de mettre en évidence la diminution de l'humidité lors de la seconde phase du séchage jusqu'aux alentours de 300°C. L'évolution de l'humidité reste stable à partir de 450°C, ce qui pourrait être dû à un état sec du bloc de béton.

Les travaux présentés dans cette thèse ouvrent la voie à de nouvelles perspectives. En ce qui concerne les capteurs SAW basse température, une étude de la stabilité des mesures sur le long terme ainsi qu'une meilleure maîtrise du protocole de réalisation des capteurs (élaboration et dépôt de la couche de PVA notamment) seraient un aspect important pour la mise en œuvre effective de ces capteurs. Quant aux capteurs hautes température, il est tout à fait possible d'envisager d'autres substrats piézoélectriques (vitrocéramique ou langasite) en remplacement du niobate de lithium. Il suffirait ensuite de déposer le nombre de couches de silice adéquate pour avoir une sensibilité exploitable. Le suivi du décalage temporel jusqu'à 450°C sous 50% d'humidité relative nous permettrait également de retrancher efficacement les effets de la température et d'envisager une quantification de l'humidité à haute température. Enfin, pour ces deux types de capteur SAW, il est tout à fait envisageable d'ajuster la sensibilité aux faibles taux d'humidité relative en augmentant la fréquence de fonctionnement des transducteurs.

Enfin, ces capteurs SAW, par leurs faibles dimensions, leur faible consommation d'énergie, leurs réponses étendues dans le domaine de température (jusqu'à 400 – 450°C) ont les qualités pour être développés sous forme de capteurs autoalimentés sans fil. Nous avons ainsi pu montrer la faisabilité de ces capteurs et tout le potentiel pour le monitoring des structures en béton.



## Références bibliographiques

- Almar, L., Tarancón, A., Andreu, T., Torrell, M., Hu, Y., Dezanneau, G., Morata, A., 2015. Mesoporous ceramic oxides as humidity sensors: A case study for gadolinium-doped ceria. *Sens. Actuators B Chem.* 216, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.018>
- Amin, M.N., Hossain, M.A., Roy, K.C., 2004. Effects of moisture content on some physical properties of lentil seeds. *J. Food Eng.* 65, 83–87. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2003.12.006>
- Balashov, S.M., Balachova, O.V., Braga, A.V.U., Bazetto, M.C.Q., Pavani Filho, A., Moshkalev, S., 2013. Kinetic characteristics of the SAW humidity sensor partially coated with graphene oxide thin film, in: *Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2013 Symposium On. IEEE*, pp. 1–4.
- Banerjee, G., Sengupta, K., 2002. Pore size optimisation of humidity sensor—a probabilistic approach. *Sens. Actuators B Chem.* 86, 34–41.
- Blank, T.A., Eksperiandova, L.P., Belikov, K.N., 2016. Recent trends of ceramic humidity sensors development: A review. *Sens. Actuators B Chem.* 228, 416–442. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.015>
- Bogush, G.H., Zukoski, C.F., 1991. Uniform silica particle precipitation: An aggregative growth model. *J. Colloid Interface Sci.* 142, 19–34. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90030-C](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90030-C)
- Brinker, C.J., Scherer, G.W., 2013. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press.
- Budimir, M., Mohimi, A., Selcuk, C., Gan, T.-H., 2011. High Temperature NDE Ultrasound Transducers for Condition Monitoring of Superheated Steam Pipes in Nuclear Power Plants 8.
- Casalbore-Miceli, G., Camaioni, N., Li, Y., Martelli, A., Yang, M.-J., Zanelli, A., 2005. Water sorption in polymer electrolytes: kinetics of the conductance variation. *Sens. Actuators B Chem.* 105, 351–359. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.04.123>
- Chani, M.T.S., Karimov, K.S., Khan, S.B., Asiri, A.M., 2016. Fabrication and investigation of cellulose acetate-copper oxide nano-composite based humidity sensors. *Sens. Actuators Phys.* 246, 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.05.016>
- Chatzandroulis, S., Tegou, E., Goustouridis, D., Polymenakos, S., Tsoukalas, D., 2004. Capacitive-type chemical sensors using thin silicon/polymer bimorph membranes. *Sens. Actuators B Chem.* 103, 392–396. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.04.078>
- Cheeke, J.D.N., Tashtoush, N., Eddy, N., 1996. Surface acoustic wave humidity sensor based on the changes in the viscoelastic properties of a polymer film, in: *1996 IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings. Presented at the 1996 IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings, IEEE, San Antonio, TX, USA*, pp. 449–452. <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.1996.584009>
- Chen, S.-L., Dong, P., Yang, G.-H., 1997. The Size Dependence of Growth Rate of Monodisperse Silica Particles from Tetraalkoxysilane. *J. Colloid Interface Sci.* 189, 268–272. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.4809>
- Chen, Y.-T., Kao, H.L., 2006. Humidity sensors made on polyvinyl-alcohol film coated SAW devices. *Electron. Lett.* 42, 948. <https://doi.org/10.1049/el:20061216>

## Références bibliographiques

- Chen, Z., Jin, M.-C., Zhen, C., 1990. Humidity sensors with reactively evaporated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films as porous dielectrics. *Sens. Actuators B Chem.* 2, 167–171.
- Chen, Z., Lu, C., 2005. Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms. *Sens. Lett.* 3, 274–295. <https://doi.org/10.1166/sl.2005.045>
- Choi, K.H., Sajid, M., Aziz, S., Yang, B.-S., 2015. Wide range high speed relative humidity sensor based on PEDOT:PSS–PVA composite on an IDT printed on piezoelectric substrate. *Sens. Actuators Phys.* 228, 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2015.03.003>
- Chou, K.-S., Chen, C.-C., 2012. Preparation of Monodispersed Silica Colloids Using Sol-Gel Method: Cosolvent Effect, in: *Innovative Processing and Synthesis of Ceramics, Glasses and Composites VIII*, Volume 166. John Wiley & Sons, Inc., pp. 57–67. <https://doi.org/10.1002/9781118407820.ch6>
- C.K. Campbell, «Surface Acoustic Wave Devices for Mobil and Wireless Communications », Academic Press, 113-122, (1992).
- Du, L., Zhang, Y., Lei, Y., Zhao, H., 2014. Synthesis of high-quality CdS nanowires and their application as humidity sensors. *Mater. Lett.* 129, 46–49. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.002>
- D.Royer, E.Dieulesaint «Ondes élastiques dans les solides » Masson et Cie Ed, 1,115-117,(1996).
- D.P. Morgan, «Surface Wave Devices for Signal Processing », Elsevier, Amsterdam, 57-75, (1985).
- D.S.Ballantine, «Acoustic wave sensors, theory,design,and physico-chemical applications »
- D.Fall "Développement d'une technique à double chirp spation-temporel basée sur des capteurs SAW-IDT. Application à la caractérisation de couches minces et de revêtement fonctionnels", 2016
- Faia, P.M., Jesus, E.L., Louro, C.S., 2014. TiO<sub>2</sub>:WO<sub>3</sub> composite humidity sensors doped with ZnO and CuO investigated by impedance spectroscopy. *Sens. Actuators B Chem.* 203, 340–348. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.117>
- Ferry, J.D., 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons.
- Fitzpatrick, S., McCabe, J.F., Petts, C.R., Booth, S.W., 2002. Effect of moisture on polyvinylpyrrolidone in accelerated stability testing. *Int. J. Pharm.* 246, 143–151.
- Fraden, J., 2010. *Handbook of Modern Sensors*. Springer New York, New York, NY. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6466-3>
- Fachberger, R., Bruckner, G., Knoll, G., Hauser, R., Biniash, J., Reindl, L., 2004. Applicability of LiNbO<sub>3</sub>/sub 3/, langasite and GaPO/sub 4/ in high temperature SAW sensors operating at radio frequencies. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 51, 1427–1431. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2004.1367482>
- Geng, W., Wang, R., Li, X., Zou, Y., Zhang, T., Tu, J., He, Y., Li, N., 2007. Humidity sensitive property of Li-doped mesoporous silica SBA-15. *Sens. Actuators B Chem.* 127, 323–329. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.04.021>
- Hench, L.L., West, J.K., 1990. The sol-gel process. *Chem. Rev.* 90, 33–72. <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>

## Références bibliographiques

- Hong-Tao, S., Ming-Tang, W., Ping, L., Xi, Y., 1989. Porosity control of humidity-sensitive ceramics and theoretical model of humidity-sensitive characteristics. *Sens. Actuators* 19, 61–70.
- Hosseini, Z., Taghizadeh, M., Yaripour, F., 2011. Synthesis of nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by sol-gel and precipitation methods for methanol dehydration to dimethyl ether. *J. Nat. Gas Chem.* 20, 128–134. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(10\)60172-7](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(10)60172-7)
- H.Kurt. "Revêtement sol-gel composites sur acier pour application tribologiques"; 2016
- Ibrahim, I.A.M., Zikry, A.A.F., Sharaf, M.A., n.d. Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober silica 5.
- Islam, Tarikul, Khan, A.U., Akhtar, J., Rahman, M.Z.U., 2014. A Digital Hygrometer for Trace Moisture Measurement. *IEEE Trans. Ind. Electron.* 61, 5599–5605. <https://doi.org/10.1109/TIE.2013.2297295>
- Islam, T., Mittal, U., Nimal, A.T., Sharma, M.U., 2014. High frequency surface acoustic wave (SAW) device for toxic vapor detection: Prospects and challenges, in: *Sensing Technology: Current Status and Future Trends II*. Springer, pp. 217–241.
- Jiang, K., Fei, T., Jiang, F., Wang, G., Zhang, T., 2014. A dew sensor based on modified carbon black and polyvinyl alcohol composites. *Sens. Actuators B Chem.* 192, 658–663. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.004>
- Kawalec, A., Jasek, K., Pasternak, M., 2008. Measurements results of SAW humidity sensor with nafion layer. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 154, 123–126. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2008-00529-x>
- Kawalec, A., Pasternak, M., 2006. Microwave saw humidity sensor, in: *Microwaves, Radar & Wireless Communications, 2006. MIKON 2006. International Conference On. IEEE*, pp. 662–664.
- Kažys, R., Voleišis, A., Voleišiene, B., n.d. High temperature ultrasonic transducers: review 11.
- Kim, K.-S., Kim, J.-K., Kim, W.-S., 2002. Influence of reaction conditions on sol-precipitation process producing silicon oxide particles. *Ceram. Int.* 28, 187–194. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00076-1)
- Krutovtsev, S.A., Tarasova, A.E., Krutovtseva, L.S., Zorin, A.V., 1997. Integrated multifunctional humidity sensor. *Sens. Actuators Phys.* 62, 582–585.
- Leach, W.M., 1994. Controlled-source analogous circuits and SPICE models for piezoelectric transducers. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 41, 60–66. <https://doi.org/10.1109/58.265821>
- Lee, C.-W., Joo, S.-W., Gong, M.-S., 2005. Polymeric humidity sensor using polyelectrolytes derived from alkoxysilane cross-linker. *Sens. Actuators B Chem.* 105, 150–158. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.05.037>
- Li, Y., Hong, L., Chen, Y., Wang, H., Lu, X., Yang, M., 2007. Poly(4-vinylpyridine)/carbon black composite as a humidity sensor. *Sens. Actuators B Chem.* 123, 554–559. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.057>

## Références bibliographiques

- Li, Y., Wu, T., Yang, M., 2014. Humidity sensors based on the composite of multi-walled carbon nanotubes and crosslinked polyelectrolyte with good sensitivity and capability of detecting low humidity. *Sens. Actuators B Chem.* 203, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.06.085>
- Li, Y., Yang, M.J., Chen, Y., 2005. Nanocomposites of carbon nanotubes and silicone-containing polyelectrolyte as a candidate for construction of humidity sensor. *J. Mater. Sci.* 40, 245–247.
- Liu, Y., Wang, C.H., Li, Y., 2011. BCB film based SAW humidity sensor. *Electron. Lett.* 47, 1012–1014. <https://doi.org/10.1049/el.2011.2078>
- Livage, J., Sanchez, C., 1992. Sol-gel chemistry. *J. Non-Cryst. Solids* 145, 11–19. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(05\)80422-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80422-3)
- Lu, D., Zheng, Y., Penirschke, A., Jakoby, R., 2016. Humidity Sensors Based on Photolithographically Patterned PVA Films Deposited on SAW Resonators. *IEEE Sens. J.* 16, 13–14. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2015.2468082>
- Martin, S.J., Ricco, A.J., Niemczyk, T.M., Frye, G.C., 1989. Characterization of SH acoustic plate mode liquid sensors. *Sens. Actuators* 20, 253–268. [https://doi.org/10.1016/0250-6874\(89\)80124-6](https://doi.org/10.1016/0250-6874(89)80124-6)
- Mittal, U., Islam, T., Nimal, A.T., Sharma, M.U., 2015. A Novel Sol&#x2013;Gel &#x2013;Thin-Film-Based Rapid SAW Humidity Sensor. *IEEE Trans. Electron Devices* 62, 4242–4250. <https://doi.org/10.1109/TED.2015.2492139>
- Mrosk, J.W., Ettl, C., Berger, L., Dabala, P., Fecht, H.J., Fischerauer, G., Hornsteiner, J., Riek, K., Riha, E., Born, E., others, 1998. SAW sensors for high temperature applications, in: *Industrial Electronics Society, 1998. IECON'98. Proceedings of the 24th Annual Conference of the IEEE.* IEEE, pp. 2386–2390.
- M.Feldmann 86, J.Henaf, «*Traitement du Signal par Ondes Elastiques de Surface*», Masson et ENT-ENST, Paris, (1986).
- M.Debliquy, "Mesures-Analyses, Instrumentation et méthodes de mesure", 2017, Techniques de l'ingénieur
- Nahar, R.K., 2000. Study of the performance degradation of thin film aluminum oxide sensor at high humidity. *Sens. Actuators B Chem.* 63, 49–54.
- Narimani, K., Nayeri, F.D., Kolahdouz, M., Ebrahimi, P., 2016. Fabrication, modeling and simulation of high sensitivity capacitive humidity sensors based on ZnO nanorods. *Sens. Actuators B Chem.* 224, 338–343. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.012>
- NEWCOMB, R.W., n.d. NETWORK THEORY: THE STATE-SPACE APPROACH 152.
- O'Halloran, G.M., 1999. Capacitive humidity sensor based on porous silicon. Delft University Press, Delft.
- Patissier, B., 1999. Humidity sensors for automotive, appliances and consumer applications. *Sens. Actuators B Chem.* 59, 231–234.
- Penza, M., Anisimkin, V.I., 1999a. Surface acoustic wave humidity sensor using polyvinyl-alcohol film. *Sens. Actuators Phys.* 76, 162–166. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(99\)00004-7](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(99)00004-7)

## Références bibliographiques

- Penza, M., Anisimkin, V.I., 1999b. Surface acoustic wave humidity sensor using polyvinyl-alcohol film. *Sens. Actuators Phys.* 76, 162–166. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(99\)00004-7](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(99)00004-7)
- Penza, M., Cassano, G., 2000. Relative humidity sensing by PVA-coated dual resonator SAW oscillator. *Sens. Actuators B Chem.* 68, 300–306.
- Prowse, M.S., Wilkinson, M., Puthoff, J.B., Mayer, G., Autumn, K., 2011. Effects of humidity on the mechanical properties of gecko setae. *Acta Biomater.* 7, 733–738. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.09.036>
- Ralston, A.R., Klein, C.F., Thoma, P.E., Denton, D.D., 1996. A model for the relative environmental stability of a series of polyimide capacitance humidity sensors. *Sens. Actuators B Chem.* 34, 343–348.
- Raza, E., Asif, M., Aziz, F., Azmer, M.I., Malik, H.A., Teh, C.-H., Najeeb, M.A., Zafar, Q., Ahmad, Z., Wahab, F., Daik, R., Sarih, N.M., Supangat, A., Sulaiman, K., 2016. Influence of thermal annealing on a capacitive humidity sensor based on newly synthesized macroporous PBOzT 2. *Sens. Actuators B Chem.* 235, 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.05.071>
- Ricco, A.J., Martin, S.J., 1991. Thin metal film characterization and chemical sensors: monitoring electronic conductivity, mass loading and mechanical properties with surface acoustic wave devices. *Thin Solid Films* 206, 94–101. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90399-I](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90399-I)
- Roca, R.A., Zayas, F.G., 2015. Structural and Electrical Properties of Li<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> System in Presence of Water. *Int J Mater Chem Phys* 1, 242–245.
- R.Takpara "Développement de capteurs piézoélectriques interdigités flexibles pour la caractérisation ultrasonore des revêtements", 2015
- Sheha, E., Nasr, M., El-Mansy, M.K., 2013. Characterization of poly (vinyl alcohol)/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) polymer blend: structure, optical absorption, electrical and dielectric properties. *Phys. Scr.* 88, 035701. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/88/03/035701>
- Sheha, E.M., Nasr, M.M., El-Mansy, M.K., 2015. The role of MgBr<sub>2</sub> to enhance the ionic conductivity of PVA/PEDOT:PSS polymer composite. *J. Adv. Res.* 6, 563–569. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2014.01.010>
- Smith, W.R., Gerard, H.M., Collins, J.H., Reeder, T.M., Shaw, H.J., 1969. Analysis of Interdigital Surface Wave Transducers by Use of an Equivalent Circuit Model. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 17, 856–864. <https://doi.org/10.1109/TMTT.1969.1127075>
- Soluch, W., 1998. Design of SAW delay lines for sensors. *Sens. Actuators Phys.* 67, 60–64. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(97\)01737-8](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(97)01737-8)
- Stöber, W., Fink, A., Bohn, E., 1968. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* 26, 62–69.
- S. Datta, «Surface Acoustic Wave Device » Prentice-Hall, New Jersey, (1986).
- Tang, Y., Li, Z., Ma, J., Wang, L., Yang, J., Du, B., Yu, Q., Zu, X., 2015. Highly sensitive surface acoustic wave (SAW) humidity sensors based on sol-gel SiO<sub>2</sub> films: Investigations on the sensing property and mechanism. *Sens. Actuators B Chem.* 215, 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.03.069>

## Références bibliographiques

- Tashtoush, N.M., Cheeke, J.D.N., Eddy, N., 1998. Surface acoustic wave humidity sensor based on a thin PolyXIO film. *Sens. Actuators B Chem.* 49, 218–225. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00131-2](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00131-2)
- Tranter, T.G., Stogornyuk, P., Gostick, J.T., Burns, A.D., Gale, W.F., 2017. A method for measuring relative in-plane diffusivity of thin and partially saturated porous media: An application to fuel cell gas diffusion layers. *Int. J. Heat Mass Transf.* 110, 132–141. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.02.096>
- Traversa, E., 1995. Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments. *Sens. Actuators B Chem.* 23, 135–156.
- Tsai, F.-S., Wang, S.-J., 2014. Enhanced sensing performance of relative humidity sensors using laterally grown ZnO nanosheets. *Sens. Actuators B Chem.* 193, 280–287. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.069>
- Viviani, M., Buscaglia, M.T., Buscaglia, V., Leoni, M., Nanni, P., 2001. Barium perovskites as humidity sensing materials. *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 1981–1984.
- Wagner, T., Krotzky, S., Weiß, A., Sauerwald, T., Kohl, C.-D., Roggenbuck, J., Tiemann, M., 2011. A High Temperature Capacitive Humidity Sensor Based on Mesoporous Silica. *Sensors* 11, 3135–3144. <https://doi.org/10.3390/s110303135>
- Wang, Z., Song, C., Yin, H., Zhang, J., 2015. Capacitive humidity sensors based on zinc oxide nanorods grown on silicon nanowires arrays at room temperature. *Sens. Actuators Phys.* 235, 234–239. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2015.10.020>
- Wohltjen, Henry., Dessy, Raymond., 1979. Surface acoustic wave probe for chemical analysis. I. Introduction and instrument description. *Anal. Chem.* 51, 1458–1464. <https://doi.org/10.1021/ac50045a024>
- Wu, R.-J., Sun, Y.-L., Lin, C.-C., Chen, H.-W., Chavali, M., 2006. Composite of TiO<sub>2</sub> nanowires and Nafion as humidity sensor material. *Sens. Actuators B Chem.* 115, 198–204. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.09.001>
- W.P.Masson «Electromechanical Transducer and Wave Filters », second edition, D.Van Nostrand Company Inc, (1948).
- Yuan, Z., Tai, H., Ye, Z., Liu, C., Xie, G., Du, X., Jiang, Y., 2016. Novel highly sensitive QCM humidity sensor with low hysteresis based on graphene oxide (GO)/poly(ethyleneimine) layered film. *Sens. Actuators B Chem.* 234, 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.04.070>



## Annexe 1 : Paramètres électriques des capteurs IDT à considérer

### Matrice des admittances électrique (Y)

Dans le cas, par exemple, d'un quadripôle ayant deux entrées et deux sorties, la matrice des admittances permet de relier les courants d'entrée et de sortie ( $I_1$  et  $I_2$ ) aux tensions d'entrée et de sortie :

$$\begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Y_{11} & Y_{12} \\ Y_{21} & Y_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix}$$

Eq.1

### Matrice des impédances électriques (Z)

La matrice des impédances électriques permet des tensions d'entrée et de sortie ( $V_1$  et  $V_2$ ) aux courants d'entrée et de sortie ( $I_1$  et  $I_2$ ) :

$$\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Z_{11} & Z_{12} \\ Z_{21} & Z_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \end{pmatrix}$$

Eq.2

### Matrice de répartition (S)

La matrice de répartition est une matrice de transfert qui permet de relier les ondes SAW entrantes ( $E_1$  et  $E_2$ ) et sortantes ( $S_1$  et  $S_2$ ) :

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix}$$

Eq.3

- $S_{11}$  et  $S_{22}$  sont les coefficients de réflexion en entrée et en sortie respectivement :

$$S_{11} = \frac{S_1}{E_1} \text{ quand } E_2 = 0 \quad \text{Eq.4}$$

$$S_{22} = \frac{S_2}{E_2} \text{ quand } E_1 = 0 \quad \text{Eq.5}$$

- $S_{21}$  et  $S_{12}$  ( $S_{21} = S_{12}$ ) représentent les coefficients de transmission de la fonction de transfert du quadripôle :

$$S_{12} = \frac{S_1}{E_2} \text{ quand } E_1 = 0 \quad \text{Eq.6}$$

$$S_{21} = \frac{S_2}{E_1} \text{ quand } E_2 = 0 \quad \text{Eq.7}$$

Notons que nous pouvons aussi exprimer les ondes entrantes et sortantes en fonction des courants et des tensions d'entrées et de sorties, si nous tenons compte de l'impédance de la source ( $Z_{in}$ ) nous obtenons :

$$E_1 = \frac{1}{2} \left( \frac{V_1 + Z_{in} * I_1}{\sqrt{Z_{in}}} \right) \tag{Eq.8}$$

$$E_2 = \frac{1}{2} \left( \frac{V_2 + Z_{in} * I_2}{\sqrt{Z_{in}}} \right) \tag{Eq.9}$$

$$S_1 = \frac{1}{2} \left( \frac{V_1 - Z_{in} * I_1}{\sqrt{Z_{in}}} \right) \tag{Eq.10}$$

$$S_2 = \frac{1}{2} \left( \frac{V_2 - Z_{in} * I_2}{\sqrt{Z_{in}}} \right) \tag{Eq.11}$$

## Annexe 2 : Méthode de modélisation par circuit équivalent

Les circuits équivalents permettent de modéliser à la fois le couplage entre les systèmes mécaniques et électriques et le couplage entre les systèmes mécaniques et acoustiques [Leach, 1994]. Ces modèles permettent de décomposer les IDTs par cellule élémentaire de N sections périodiques, chaque section de longueur  $2p$  (égale à la longueur d'onde  $\lambda$ ) est considérée comme un quadripôle à 3 ports avec une fonction de transfert reliant les courants et tensions d'entrée et de sortie voir figure 1.

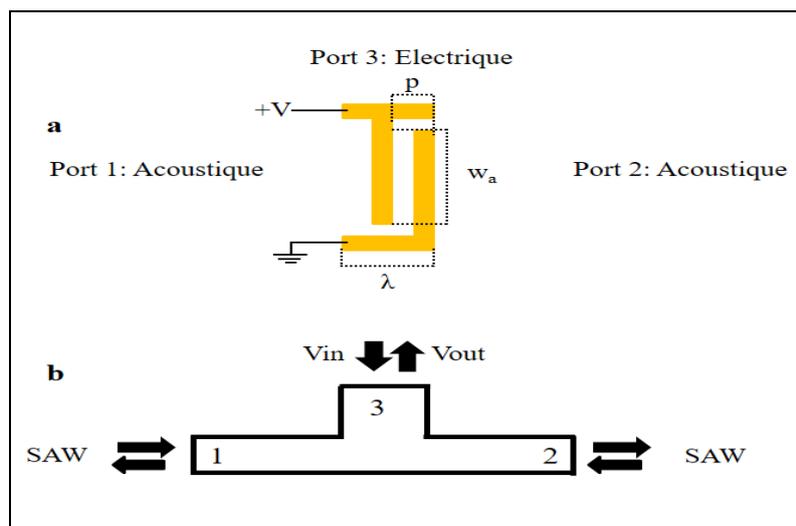


Figure 1: Décomposition d'une paire d'IDTs en trois ports (b) de section  $2p$  (a)

### Schéma électrique équivalent "in-line-field"

Le circuit complet du modèle "crossed-field" proposé par Smith et al est représenté par la figure 2 ;

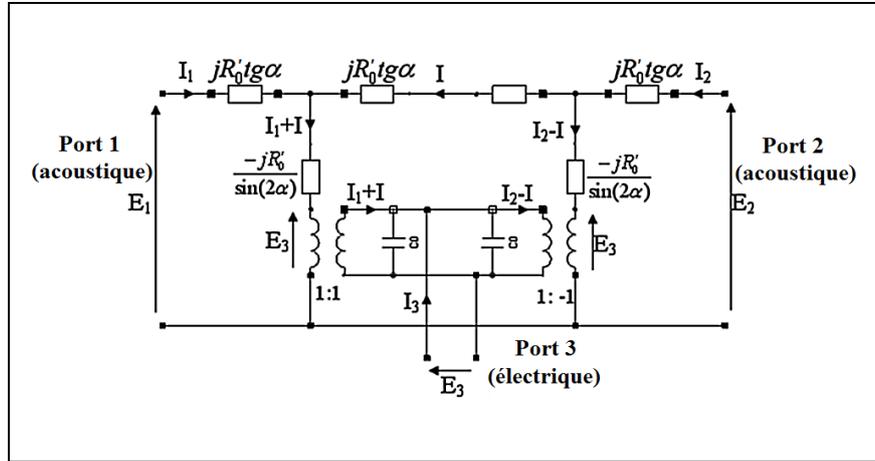


Figure 2: Circuit équivalent d'une section de longueur  $2p$  ( $\lambda$ ) : modèle "crossed-field" [Smith et al., 1969]

Les ports 1 et 2 représentent l'équivalent électromécanique d'un port acoustique et le port 3 équivaut à un modèle purement électrique avec les tensions d'entrées et de sorties.

Avec :

- $I$  : courant d'alimentation ;
- $I_1, I_2, I_3$  : respectivement les courants des ports 1, 2, 3 ;
- $E_1, E_2, E_3$  : respectivement les champs électriques des ports 1, 2, 3 ;
- $R'_0$  : impédance électrique équivalente à l'impédance mécanique  $Z_m$  à la résonance ;
- $f_0$  : fréquence de résonance ;
- $\alpha$  : coefficient fonction de la fréquence et définit par :  $\alpha = \frac{\pi}{2} \left( \frac{f}{f_0} \right)$  ;
- $C_0$  : Capacité des électrodes par section.

Il a été démontré que pour les matériaux à fort couplage électromécanique ( $K^2$ ) le modèle "crossed-field" est plus efficace (cas du niobate de lithium utilisé dans ce travail) [Campbell, 1998]. Pour la suite de ce travail, ce modèle sera donc utilisé pour la modélisation des caractéristiques électriques des capteurs SAW.

La modélisation des caractéristiques électriques du dispositif nécessite la conversion des différentes contributions acoustiques des ports 1 et 2 pour les remplacer par leurs équivalences électriques. Le substrat piézoélectrique est ainsi considéré comme une ligne de transmission électroacoustique d'impédance  $R'_0$ .

## Annexes

- L'équivalence électrique de la force acoustique  $F$  (en Newtons) est la tension  $V_e$  (en Volt), et celle de la vitesse  $V$  (en m/s) des ondes de surface est le courant  $I$  (en A):

$$V_e = \frac{F}{\varphi}$$

Eq.1

$$I = vF$$

Eq.2

$\varphi$  et  $v$  sont les constantes de passage de l'acoustique à l'électrique.

- L'équivalence électrique de l'impédance mécanique  $Z_m$  est l'impédance électrique  $R'_0$  :

$$R'_0 = \frac{Z_m}{\varphi^2}$$

Eq.3

$$Z_m = \rho A v = \frac{F}{v}$$

Eq.4

Avec :

- $\rho$  : masse volumique du substrat en  $\text{kg/m}^3$

- $A$  : surface de la section en  $\text{m}^2$

- L'admittance électrique  $G'_0$  est définie par :

$$G'_0 = \frac{1}{R'_0}$$

Eq.5

Il est possible aussi d'exprimer l'impédance et l'admittance électrique en fonction des paramètres des IDTs et du coefficient de couplage électromécanique  $k^2$  :

$$G'_0 = k^2 C_0 f_0$$

Eq.6

$$R'_0 = \frac{2\pi}{\omega_0 C_0 k^2} = \frac{1}{f_0 C_0 k^2}$$

Eq.7

Avec :

- $C_0$  : Capacité des électrodes par section;
- $f_0$  : est la fréquence de résonance ;
- $K^2$  : est le couplage électromécanique.

Le circuit électrique équivalent du modèle "crossed-field" peut être modélisé comme un quadripôle à 3 accès avec une matrice de passage 3x3 qui peut être une matrice des admittances [Y], une matrice des impédances [Z] et une matrice de transfert [T] voir figure 3.

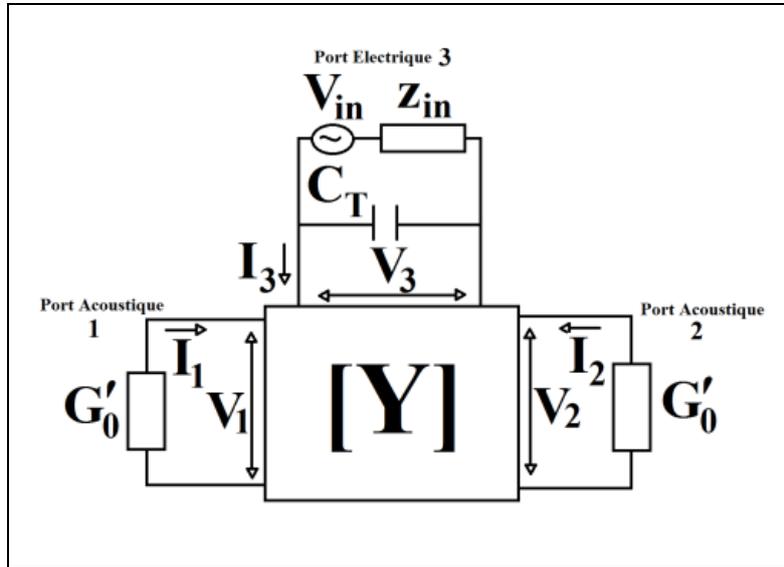


Figure 3: Matrice des admittances du modèle "crossed-field" qui relie les 3 ports

La matrice des admittances permet de relier les courants aux tensions :

$$I_i = Y_{ij}V_j$$

Eq.8

Avec  $Y_{ij}$  étant les éléments de la matrice des admittances :

$$[Y] = \begin{bmatrix} Y_{11} & Y_{12} & Y_{13} \\ Y_{21} & Y_{22} & Y_{23} \\ Y_{31} & Y_{32} & Y_{33} \end{bmatrix}$$

Eq.9

En tenant compte de la relation de symétrie la matrice des admittances devient :

$$[Y] = \begin{bmatrix} Y_{11} & Y_{12} & Y_{13} \\ Y_{12} & Y_{22} & Y_{-13} \\ Y_{13} & Y_{-13} & Y_{33} \end{bmatrix}$$

Eq.10

Les éléments de la matrice des admittances sont fonction de la fréquence, de l'admittance  $G'_0$  et de la capacité par paire de doigt  $C_0$  [Royer, 1999]. Le circuit équivalent complet du capteur SAW consiste à la mise en cascade des accès mécaniques et la mise en parallèle des accès électriques des N sections. En définitive, nous obtenons pour N sections les relations suivantes:

$$Y_{11} = -jG'_0 \cotg(4N\alpha) = -\frac{jG'_0}{tg(4N\alpha)}$$

Eq.11

$$Y_{12} = \frac{jG'_0}{\sin(4N\alpha)}$$

Eq.12

$$Y_{13} = -jG'_0 tg(\alpha)$$

Eq.13

$$Y_{33} = jN(\omega C_0 + 4G'_0 tg(\alpha))$$

Eq.14

L'expression de  $Y_{13}$  est indépendante de  $N$ . Il existe une relation entre la matrice des admittances  $[Y]$  et la matrice de transfert ou de répartition  $[S]$  caractérisant les coefficients de réflexion et de transmission. En définissant  $Id_3$  comme la matrice identité de taille 3 (les coefficients diagonaux sont égaux à 1 et les autres coefficients sont nuls) (NEWCOMB, n.d.).

$$S = Id_3 - 2Y(Id_3 + Y)^{-1}$$

Eq.15

En tenant compte de la réciprocité et des relations de symétrie des  $Y_{ij}$ , nous obtenons:

$$S_{11} = S_{22} = \frac{1}{M} [(1 + Y_{33})(1 - Y_{11}^2 + Y_{12}^2) + 2Y_{13}^2(Y_{11} + Y_{12})]$$

Eq.16

$$S_{21} = S_{12} = \frac{-2}{M} Y_{13}(1 + Y_{11} + Y_{12})$$



## **Développement de capteurs interdigités à ondes acoustiques de surface pour la mesure de l'humidité dans des structures en béton**

**Résumé :** Dans ce travail, nous avons développé des capteurs ultrasonores interdigités (IDT) d'humidité exploitant des ondes acoustiques de surface (SAW) de type Rayleigh. Ces capteurs SAW-IDT sont destinés à suivre d'une part l'humidité ambiante dans les bétons du génie civil et d'autre part, le monitoring du séchage des bétons réfractaires à haute température (jusqu'à 450°C). Dans ce dernier cas, une évaporation brusque de l'humidité résiduelle lors d'une première mise en œuvre conduit à un endommagement de la structure d'où l'intérêt de s'assurer de l'absence d'humidité en fin de séchage de la structure. Ces deux applications imposent de développer de nouveaux capteurs d'humidité capables d'opérer à haute température et de détecter de faibles taux d'humidité relative dans le cadre des bétons réfractaires et de forts taux d'humidité relative dans le cadre des bétons du génie civil. Par ailleurs, la présence d'eau liquide ne doit pas avoir de conséquence sur le fonctionnement de ces capteurs. Pour ce faire, les capteurs SAW-IDT en mode ligne à retard ont été privilégiés. Ces derniers ont la particularité d'être très sensibles aux aspects environnementaux grâce au confinement de l'énergie des ondes à l'extrême surface (environ une longueur d'onde). De plus, dans la configuration de ces capteurs SAW-IDT, il est possible d'adapter les matériaux qui les composent (substrats piézoélectriques, couches sensibles à l'humidité et électrodes) en fonction de l'application visée. Au cours de cette thèse, des capteurs SAW-IDT opérant à 30 MHz sur substrat de niobate de lithium et fonctionnalisés avec une couche polymérique d'alcool polyvinylique (PVA) pour les applications basse température et d'oxyde de silicium pour celles à haute température ont été réalisés et optimisés. Des premiers tests in situ ont pu être menés. Il a été ainsi montré les potentialités de ces types de capteurs d'humidité aussi bien pour le monitoring de l'humidité ambiante dans les structures en génie civil que le suivi du séchage des bétons réfractaires.

**Mot clés :** Capteur ultrasonore, Capteur IDT, Capteur SAW, Capteur d'humidité, Couche de silice, Couche de PVA, Onde de surface, Transducteur interdigité, Caractérisation ultrasonore

## **Development of surface acoustic wave interdigitated sensors for humidity estimation in concrete structures**

**Abstract:** In this work, we have developed ultrasonic humidity interdigital (IDT) sensors exploiting Rayleigh type Surface Acoustic Waves (SAW). These SAW-IDT sensors are intended to monitor ambient humidity in civil engineering concretes and to monitor the refractory concretes drying at high temperatures (up to 450°C). In the latter case, a sudden evaporation of the residual humidity during a first implementation leads to a damage to the structure from which the interest to ensure the absence of humidity at drying end of the structure. These two applications require the development of new humidity sensors capable of operating at high temperatures and detecting low relative humidity levels in the context of refractory concretes and high relative humidity levels in the context of engineering concretes civil. In addition, the presence of liquid water must not have any effect on the operation of these sensors. To do this, SAW-IDT delay line sensors have been favored. The latter have the particularity of being very sensitive to environmental aspects thanks to the confinement of the acoustic waves energy at the near surface (approximately one wavelength). In addition, in the configuration of these SAW-IDT delay line sensors, it is possible to adapt the materials that compose them (piezoelectric substrates, humidity sensitive layers and electrodes) according to the intended application. In this work, SAW-IDT delay line sensors operating at 30 MHz on lithium niobate substrate and functionalized with a polymeric polyvinyl alcohol (PVA) layer for low temperature applications and silica layer for high temperature applications have been realized and optimized. First in situ tests could be conducted. It has been shown the potential of these types of humidity sensors both for the monitoring of ambient humidity in civil engineering structures and the monitoring of the refractory concrete drying.

**Keywords:** Ultrasonic sensor, IDT sensor, SAW sensor, Humidity sensor, Silica layer, PVA layer, Surface wave, Interdigital transducer, Ultrasonic Characterization