



**HAL**  
open science

# Conception et élaboration d'un micro-détecteur de biomolécules en milieu liquide couplant transducteur à ondes de Love et matrice poreuse

Maxence Rube

► **To cite this version:**

Maxence Rube. Conception et élaboration d'un micro-détecteur de biomolécules en milieu liquide couplant transducteur à ondes de Love et matrice poreuse. Electronique. Université de Guyane, 2021. Français. NNT : 2021YANE0011 . tel-04513842

**HAL Id: tel-04513842**

**<https://theses.hal.science/tel-04513842v1>**

Submitted on 20 Mar 2024

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

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



# Thèse

En vue de l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Guyane

Spécialité : *Micro-nanosystèmes et capteurs*

---

---

Présentée et soutenue publiquement le *10/12/2021* par :

Maxence RUBE

Contribution à la conception et élaboration d'un micro-capteur  
de biomolécules en milieu liquide couplant onde de Love et  
matrice poreuse

---

---

## JURY

ANNE CLAIRE SALAÛN	MCF-HDR	Rapporteur
THÉRÈSE LEBLOIS	PU	Rapporteur
CORINNE DEJOURS	PU	Examineur
OLLIVIER TAMARIN	MCF	Co-encadrant
MARTINE SEBELOUE	MCF	Co-encadrant
LAURENT LINGUET	PU	Directeur de Thèse
DOMINIQUE REBIERE	PU	Co-Directeur de Thèse
CÉDRIC BOISSIERE	DR-CNRS	Examineur
PHILIPPE MENINI	PU	Invité

École doctorale et spécialité n° 587 : *Diversités, Santé et développement en  
Amazonie*



*À ma mère...*



# Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire se sont déroulés au sein de l'UMR Espace Dev. à l'Université de Guyane et du Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (IMS) de l'Université de Bordeaux/Bordeaux INP/CNRS. Je souhaiterais ici remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué à l'élaboration de cette thèse de doctorat.

Je souhaite remercier dans un premier temps Madame Carmen GERVET, Professeure à l'Université de Montpellier et actuelle Directrice du L'UMR Espace Dev., ainsi que Monsieur Yann DEVAL, Professeur à l'ENSEIRB-MATMECA - Bordeaux INP et Directeur du Laboratoire IMS, pour m'avoir tous deux accueilli dans leurs structures respectives. Je remercie également Madame Frédérique SEYLLER, Directrice de l'UMR Espace Dev lors de mon arrivée.

J'adresse mes remerciements à Madame Anne-Claire SALAÛN, Maître de Conférences (HDR) à l'Université de Rennes 1 et Madame Thérèse LEBLOIS, Professeure à l'Université de Franche-Comté pour avoir accepté la charge de rapporteur et pour leur participation à ce jury.

Je remercie vivement Monsieur Philippe MENINI, Professeur à l'Université de Toulouse, pour sa participation à ce jury et ses précieux conseils lors du Comité de Suivi de Thèse.

Je souhaite remercier tout particulièrement Monsieur Cédric BOISSIERE, Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire de la Chimie et de la Matière Condensée de Paris (UPMC, CNRS-UMR 7574) sans qui cette thèse se serait vu amputée de moitié. Je le remercie pour son grand enthousiasme et pour son implication dans ces travaux.

Un grand merci à Madame Corinne DEJOURS, Professeur à Bordeaux INP, pour sa grande contribution, pour sa patience durant nos différentes discussions scientifiques, relectures et corrections, particulièrement vis-à-vis de mes terribles capacités en orthographe et en grammaire.

Je souhaite également remercier Monsieur Laurent LINGUET, Professeur à l'Université de Guyane et Monsieur Dominique REBIERE, Professeur à l'Université de Bordeaux, pour

avoir assuré la direction de cette thèse et pour leur accompagnement dans la rédaction de ce mémoire.

Mes sincères remerciements vont à Ollivier TAMARIN et Martine SEBELOUE, tous deux Maîtres de Conférences à l'Université de Guyane, pour leur encadrement de ces travaux de thèse, leurs conseils professionnels et personnels et leur amitié.

Je remercie particulièrement Monsieur Jean-Luc LACHAUD, Ingénieur de recherche CNRS, pour son apport conséquent à ces travaux de thèse, pour sa bonne humeur et ses conseils avisés.

Je souhaite également remercier Vincent RAIMBAULT, Chargé de Recherche CNRS au LAAS de Toulouse pour ses réalisations sans lesquelles les spécificités de cette thèse n'auraient pu être.

Un remerciement spécial à Simon HEMOUR, Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux, pour ses conseils et les discussions si intéressantes, qui m'ont souvent permis d'aborder les problèmes différemment. Je souhaite remercier également Véronique CONEDERA et Adrian LABORDE pour leur savoir-faire quant à l'élaboration des dispositifs à ondes de Love.

Je souhaite également remercier Serge DESTOR, pour sa participation aux réalisations de cette thèse et plus, ainsi que Cyril HAINAULT pour les petits moments café.

Un grand merci à tous les thésards et postdoc de l'équipe MDA et de l'IMS qui m'ont accompagné durant cette thèse : Luigi DI TROCCHIO, Fiona SOMOREAU, Charlie MEYER, Yang YANG, Bernard NGOUNE, Karan GUMBER, Asawari CHOUDHARI et tant d'autres. J'ai eu grand plaisir à côtoyer des personnes si agréables, et travailler avec eux a été un grand honneur. C'est avec joie que j'espère rejoindre les rangs de ceux qui sont déjà docteurs, et je souhaite toute la réussite possible à ceux qui le deviendront.

C'est avec joie aussi que je remercie mon cher camarade, Pierre LEWDEN. Merci d'avoir été là durant tout ce temps, depuis mon arrivée en métropole en Master jusqu'à l'aboutissement de ces travaux. Nos discussions jusqu'au point Godwin (si possible avant midi) ont été un grand plaisir, et je n'oublie pas nos (trop) nombreux projets jamais débutés. Un jour, peut-être ?

Je souhaite également remercier les membres de l'équipe de l'IUT de Kourou, dont j'ai l'honneur de rejoindre les rangs après y avoir été étudiant. Merci pour leur patience et les exemples qu'ils représentent pour moi.

Enfin, j'aimerais remercier ma famille et mes amis qui m'ont soutenu durant ma thèse. Merci à ma compagne Catherine et à mon fils François d'avoir su m'accompagner, chacun à leur manière. Merci à ma famille d'avoir eu la patience d'attendre notre retour, malgré

les retards.

Surtout, un étrange « merci » au virus du COVID sans qui beaucoup de choses auraient été faites différemment, et peut-être pour le mieux.





# Table des matières

Table des figures	ix
Liste des tableaux	xvii
Table des sigles et acronymes	xix
Introduction	1
<b>1 Problématique et contexte de la thèse</b>	<b>5</b>
1.1 Systèmes Electro-Acoustiques . . . . .	7
1.2 Enjeux et application à la détection en milieu liquide . . . . .	12
1.3 Capteur à ondes de Love . . . . .	13
1.4 Optimisation des capteurs à ondes de Love . . . . .	17
1.5 Conclusion du chapitre . . . . .	26
<b>2 Caractérisation du capteur</b>	<b>27</b>
2.1 Synthèse des mécanismes physiques constituant la réponse d'un capteur à ondes de Love . . . . .	29
2.2 Paramètres de conception influençant la réponse du capteur à ondes de Love	31
2.3 Réponse du capteur à des changements de température . . . . .	40
2.4 Réponse du capteur à ondes de Love en milieu liquide . . . . .	48

2.5	Conclusion du chapitre . . . . .	62
<b>3</b>	<b>Modélisation par éléments finis du capteur à ondes de Love</b>	<b>63</b>
3.1	Introduction . . . . .	65
3.2	Estimation de la réponse électrique du capteur . . . . .	72
3.3	Estimation de la réponse acoustique et électro-acoustique du capteur . . . . .	77
3.4	Estimation de la réponse thermique du capteur . . . . .	85
3.5	Augmentation de la fréquence de résonance . . . . .	87
3.6	Conclusion du chapitre . . . . .	95
<b>4</b>	<b>Association entre couches poreuses et onde de Love</b>	<b>97</b>
4.1	Introduction-contextualisation des travaux . . . . .	99
4.2	Méthodes de dépôts utilisées et résultats . . . . .	103
4.3	Association du capteur à ondes de Love aux couches mésoporeuses . . . . .	113
4.4	Modélisation par éléments finis des matériaux . . . . .	122
4.5	Conclusion du chapitre . . . . .	124
<b>5</b>	<b>Application aux milieux liquides</b>	<b>125</b>
5.1	Introduction . . . . .	127
5.2	De la dynamique de sorption des couches poreuses . . . . .	127
5.3	Sensibilité mécanique des couches mésoporeuses . . . . .	129
5.4	FEM et couche poreuse en milieux liquides . . . . .	135
5.5	Conclusion du chapitre . . . . .	140
	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>141</b>
	<b>Annexes</b>	<b>145</b>

<b>A</b>	<b>147</b>
A.1 Mélanges de glycérol aqueux . . . . .	147
A.2 Mélanges de PEG-600 aqueux . . . . .	148
A.3 Mélanges de PBS et eau . . . . .	148



---

# Table des figures

1.1	Polarisations acoustiques des ondes de volume . . . . .	8
1.2	Représentation simplifié d'un résonateur type QCM . . . . .	9
1.3	Onde de Rayleigh . . . . .	9
1.4	Onde de Love . . . . .	10
1.5	Représentation simplifiée d'une ligne à retard à ondes de Love . . . . .	10
1.6	Répartition des différents types de systèmes électro-acoustiques en fonction de paramètres d'utilisation selon la littérature . . . . .	11
1.7	Bloom cyanobactérien, selon [33] . . . . .	13
1.8	Caractérisation électrique d'une ligne à retard à ondes de Love (quadripôle)	14
1.9	Spectre typique d'une ligne à retard de type SAW . . . . .	15
1.10	Stratégies d'amélioration des capteurs en utilisant la modélisation . . . . .	18
1.11	Synthèse de l'utilisation d'une couche sensible poreuse sur capteurs à ondes de Love pour une utilisation en milieu liquide. . . . .	22
1.12	Oscillateur utilisé par l'IMS pour les capteurs à ondes de Love en milieux liquide [80] . . . . .	23
1.13	Cellule PDMS pour dropcasting de N. Moll [81] . . . . .	24
1.14	Banc de mesure réalisé par V. Raimbault [82] . . . . .	24
1.15	Banc de mesure et véhicule de test réalisés par H. Tarbague [83] . . . . .	24
1.16	Véhicule de test utilisé durant la thèse . . . . .	25

2.1	Représentation des transferts d'énergies électromagnétiques et mécaniques existants dans un capteur à ondes de Love. Couplage EM (couplage électromagnétique), capacitance (impédance). . . . .	30
2.2	Diagramme de transfert d'énergies (power Flow Chart) d'un capteur à ondes de Love . . . . .	30
2.3	Paramètres physiques d'un liquide influençant la réponse énergétique en transmission ( $S_{21}$ ) du capteur à ondes de Love. Décomposition de la signature temporelle de la ligne à retard. . . . .	31
2.4	Configurations possibles de doigts interdigités . . . . .	32
2.5	Triple transit d'une onde acoustique, effet sur le spectre en fréquence [1] . . . . .	33
2.6	Effet de l'ouverture des IDTs sur la directivité [1] . . . . .	34
2.7	Effet de l'apodisation des IDTs sur le spectre [1] . . . . .	34
2.8	Géométrie des capteurs utilisés et réalisés par le laboratoire IMS et le LAAS	35
2.9	Fréquence de résonance d'un capteur à ondes de Love en fonction de l'épaisseur de couche guidante (courbes adaptées de [59]) à longueur d'onde fixe ( $40\mu m$ ) . . . . .	36
2.10	Variation de la fréquence de résonance en fonction de l'épaisseur de couche guidante à longueur d'onde fixe ( $40\mu m$ ) . . . . .	37
2.11	Fréquence de résonance et capacité mesurées en fonction de l'épaisseur de couche guidante pour les capteurs à ondes de Love utilisés durant nos travaux de thèse . . . . .	38
2.12	Capacité en basse fréquence présentée par le capteur en fonction de sa fréquence de résonance $f_r$ . . . . .	38
2.13	Configurations possibles de la position des couches sensibles . . . . .	39
2.14	Vitesse de phase de l'onde TH et sensibilité thermique du quartz en fonction de l'angle $\Theta$ de la coupe cristallographique . . . . .	40
2.15	Spectre fréquentiel de la réponse en transmission du capteur ( $S_{21}$ ) en fonction de la température . . . . .	42
2.16	Spectre de la réponse en transmission ( $S_{21}$ ) du capteur dans le domaine temporel ( <i>IFFT</i> du paramètre $S_{21}$ fréquentiel) . . . . .	43

2.17	Spectre fréquentiel de la réponse en transmission du capteur ( $S_{21}$ ) en fonction de la température après filtrage temporel (Time Gating) . . . . .	44
2.18	Méthode de mesure de la fréquence $f_r$ , de la variation du paramètre $S_{21}$ (module et phase) . . . . .	45
2.19	Réponse en transmission ( $S_{21}$ ) des capteurs en fonction de la température .	45
2.20	Réponse en transmission des capteurs à trois températures différentes . . .	46
2.21	Variation de phase mesurée et de phase recalculée avec la différence relative de fréquence de résonance pour 3 températures différentes. La fréquence de résonance de référence ( $f_{r_{ref}}$ ) est déterminée pour la réponse du capteur à 30 °C . . . . .	47
2.22	Spectre en fréquence de l'impédance d'entrée des capteurs dans l'air . . . . .	50
2.23	Spectre en fréquence de l'impédance d'entrée pour les capteurs dans l'air avec un kit de calibration amélioré. La ligne représente la moyenne et l'épaisseur l'intervalle de confiance à 95% . . . . .	51
2.24	Spectre temporel des pertes d'insertions de la réponse en réflexion du capteur	52
2.25	Capacitance en basse fréquence des IDTs en fonction des paramètres diélectriques d'un liquide . . . . .	53
2.26	Variation de résistance en fonction de la conductivité électrique d'un liquide en basse fréquence . . . . .	54
2.27	Réponse spectrale en transmission du capteur à ondes de Love dans l'air et en milieu liquide dans les domaines fréquentiel et temporel, avant traitement	55
2.28	Réponse spectrale en transmission ( $S_{21}$ ) dans l'air et en milieu liquide après correction par filtrage temporel (EM : Electro-Magnétique, EA : Electro-Acoustique) . . . . .	56
2.29	Variation du paramètre $S_{21}$ de l'onde électro-acoustique après time-gating en fonction de paramètres mécaniques du liquide . . . . .	57
2.30	Variation du module du paramètre $S_{11}$ en fonction de paramètres mécaniques d'un liquide . . . . .	58
2.31	Réponse en transmission ( $S_{21}$ ) de l'onde électro-acoustique du capteur à ondes de Love après filtrage temporel en fonction de la conductivité électrique du liquide . . . . .	59



2.32	Couplage électromagnétique extrait des capteurs à ondes de Love de l'entrée vers la sortie en fonction de la permittivité diélectrique du liquide . . . . .	60
3.1	Schématisation typique du modèle RVE d'un transducteur à ondes de Love. $H_{GL}$ : épaisseur de la couche guidante, $H_{met}$ : épaisseur des doigts métalliques, $H_{Au}$ : épaisseur de l'or. . . . .	66
3.2	Cellule RVE d'un capteur SAW - modèle et simulations qualitatives . . . . .	67
3.3	Représentation des modèles RVE et 2.5D d'un capteur SAW . . . . .	68
3.4	Modèle 2.5D d'un capteur SAW (le substrat comme le liquide sont modélisés chacun par deux volumes avec des comportements physiques adaptés) . . . . .	69
3.5	Estimation de la répartition des déformations mécaniques du capteur à ondes de Love avec le modèle 2.5D . . . . .	71
3.6	Répartition de la différence de potentielle du capteur avec le modèle 2.5D . . . . .	71
3.7	Estimation des variations d'impédance du capteur à partir du modèle RVE en fonction de la fréquence et de l'épaisseur de couche guidante . . . . .	72
3.8	Capacités mesurées et estimées avec le modèle RVE du capteur à ondes de Love en fonction de la permittivité diélectrique de la couche guidante à fréquence fixée (50 MHz). . . . .	73
3.9	Variation de la capacité mesurée et estimée avec le modèle RVE du capteur à ondes de Love en fonction de la permittivité diélectrique d'un liquide à fréquence fixée (50 MHz). Référence : capteur dans l'air . . . . .	74
3.10	Capacité mesurée et estimée avec le modèle 2.5D du capteur à ondes de Love en fonction de l'épaisseur de couche guidante à fréquence fixée (50 MHz) . . . . .	75
3.11	Variation de la capacité mesurée et estimée avec le modèle 2.5D du capteur à ondes de Love en fonction de la permittivité diélectrique d'un liquide à fréquence fixée (50 MHz). Référence : capteur dans l'air. . . . .	75
3.12	Fréquence de résonance ( $f_r$ ) du capteur en fonction de l'épaisseur de couche guidante, simulée avec le modèle RVE et mesurée . . . . .	77
3.13	Variation relative de la fréquence de résonance simulée avec le modèle RVE et mesurée, en fonction des paramètres mécaniques linéarisés . . . . .	78

3.14	Variation du temps de vol de l'onde acoustique simulée en RVE et mesurée, en fonction des paramètres mécaniques linéarisés d'un liquide - référence : réponse du capteur dans l'eau DI . . . . .	79
3.15	Estimation avec le modèle 2.5D et mesure expérimentale du spectre fréquentiel du paramètre $S_{11}$ du capteur à ondes de Love autour de $f_r$ . . . . .	80
3.16	Estimation avec le modèle 2.5D et mesure expérimentale du spectre fréquentiel du paramètre $S_{21}$ du capteur à ondes de Love autour de $f_r$ . . . . .	80
3.17	Simulation des effets de la permittivité diélectrique et des paramètres mécaniques d'un liquide sur la réponse du capteur avec le modèle 2.5D. Courbe bleue : effet des paramètres mécaniques seuls d'un liquide de 2.5 mm d'épaisseur. Courbe rouge : effet des paramètres mécaniques et diélectriques d'un liquide de 2.5 mm d'épaisseur. Courbe verte : effet des paramètres mécaniques et diélectriques d'un liquide de 50 $\mu\text{m}$ d'épaisseur . . . . .	81
3.18	$\Delta S_{21} $ du capteur en fonction des paramètres mécaniques linéarisés du liquide. Comparaison entre les résultats de mesure et les simulations 2.5D. .	82
3.19	$\Delta\text{arg}(S_{21})$ du capteur en fonction des paramètres mécaniques linéarisés du liquide. Comparaison entre les résultats de mesure et les simulations 2.5D .	83
3.20	Paramètre $S_{11}$ du capteur en fonction des propriétés mécaniques linéarisés du liquide. Comparaison entre les résultats de mesure et les simulations 2.5D	83
3.21	Variation de fréquence de résonance relative en fonction de l'épaisseur de couche guidante du capteur $H_{GL}$ et de la viscosité du liquide estimée par RVE - référence : Eau . . . . .	85
3.22	Variation de phase en fonction de la température, de l'épaisseur de couche guidante du capteur $H_{GL}$ , et de la fréquence de résonance $f_r$ , comparaison entre la mesure et le modèle RVE . . . . .	86
3.23	Sensibilité de la phase à la température estimée par le modèle RVE à une température de référence de 30 °C, en fonction de l'épaisseur de couche guidante $H_{GL}$ ; pour un capteur recouvert d'eau . . . . .	87
3.24	Représentation 3D de la fréquence de résonance du capteur en fonction de $H_{GL}$ et $\lambda$ obtenue par simulation RVE . . . . .	88
3.25	Représentation 3D de la sensibilité surfacique du capteur en fonction de $H_{GL}$ et $\lambda$ obtenue par simulation RVE . . . . .	89
3.26	Stepper et layout des nouveaux capteurs à 220 et 433 MHz . . . . .	89

3.27	Capteurs à 440 et 220 MHz réalisés . . . . .	90
3.28	Spectre $S_{21}$ (dB) des capteurs « haute fréquence » . . . . .	91
3.29	Capteurs à $20\mu m$ de longueur d'onde caractérisés avec le testeur sous-pointe	92
3.30	Sensibilité à l'effet de masse des capteurs à $20\mu m$ de longueur d'onde . . .	93
3.31	Véhicule de test pour capteur à 210 MHz . . . . .	94
4.1	Paramètres caractéristiques d'une matrice poreuse . . . . .	100
4.2	Schématisation du procédé Sol-Gel (EISA) . . . . .	100
4.3	Dépôt sur lame de verre, trace du kapton de masquage après calcination (dépôt par « spin coating ») . . . . .	103
4.4	Résultats qualitatifs des dépôts sur lames de verre (dépôt par spin-coating)	105
4.5	Profil d'un film de $TiO_2$ de bonne qualité (dépot par « spin coating ») . . .	105
4.6	Profil de l'épaisseur d'un film de $TiO_2$ de mauvaise qualité (dépôt par « spin coating ») . . . . .	106
4.7	Résultats qualitatifs des dépôts sur un capteur (dépôt par jet d'encre) . . .	107
4.8	Délaminations et microstructures non désirées lors de l'impression . . . . .	108
4.9	Impression jet d'encre du $TiO_2$ sur un capteur à $\lambda = 10\mu m$ . . . . .	108
4.10	Épaisseurs théoriques obtenues par « dip-coating » en fonction de la vitesse de retrait [116] . . . . .	109
4.11	Réalisation d'un film de $TiO_2$ mésoporeux sol-gel par « dip coating ». Ré- sultats obtenus lors du stage de A. Souissi [115] . . . . .	111
4.12	Caractérisations physique et électrique du capteur à ondes de Love pour les dépôts des couches mésoporeuses effectués en mars 2020 . . . . .	114
4.13	Caractérisations physique et électrique du capteur à ondes de Love pour les dépôts des couches mésoporeuses d'octobre 2020 . . . . .	117
4.14	Impédance présentée par le capteur à ondes de Love en fonction des dépôts de couches mésoporeuses réalisés en octobre 2020 . . . . .	118
4.15	Meilleur spectre du dépôt de couche mésoporeuse+ de mars 2020 . . . . .	119

4.16	Fragilité de la couche mésoporeuse+ déposée en mars . . . . .	120
4.17	Exemple réussi de dépôt de couches mésoporeuse+ d'octobre 2020 . . . . .	121
4.18	Estimation des paramètres mécaniques de la couche poreuse en fonction de l'épaisseur de couche et de la porosité. « por » représente la porosité et « G » le module de cisaillement de la couche mésoporeuse en GPa, la courbe rouge correspond à la mesure . . . . .	122
5.1	Effet du dépôt d'une goutte d'eau sur le paramètre $S_{21}$ de la réponse du capteur . . . . .	128
5.2	Réponse du capteur (mars) en fonction des mélanges de glycérol aqueux. référence : eau DI . . . . .	130
5.3	Réponse des capteurs avec et sans couches poreuses (octobre) en fonction des mélanges de glycérol aqueux . . . . .	131
5.4	Réponse des capteurs avec et sans couches poreuses de plus grands diamètres (octobre) en fonction du glycérol aqueux . . . . .	133
5.5	Résultats comparatifs des différents modèles FEM pour une variation de viscosité et densité du milieu liquide de test pour le capteur à ondes de Love couplé à une couche mésoporeuse, référence : capteur dans l'air . . . . .	137
5.6	Résultats comparatifs des différents modèles FEM (Phase) pour une variation de viscosité et densité pour le capteur à ondes de Love couplé à une couche mésoporeuse, référence : capteur dans l'eau . . . . .	138
5.7	Variation des paramètres rhéologiques du milieu liquide de détection en fonction de la tortuosité $T$ de la couche poreuse, référence : capteur dans l'eau . . . . .	138
A.1	Evolution du produit $p$ en fonction du ratio de glycérol aqueux . . . . .	147
A.2	Evolution du produit $p$ en fonction du ratio de PEG 600 aqueux . . . . .	148



# Liste des tableaux

2.1	Effets des mécanismes physiques d'interactions capteur à ondes de Love/liquide sur les paramètres S selon plusieurs bandes de fréquences. ( $\epsilon_0$ : permittivité diélectrique, $\sigma_0$ : conductivité électrique, $\eta$ : viscosité, $\rho$ : densité, EA : Electro-Acoustique, EM : Electro-Magnétique) . . . . .	50
2.2	Mesures expérimentales de l'impédance (capacité C et résistance R) par épaisseur de couche guidante . . . . .	51
2.3	Fréquence de transduction $f_r$ , en fonction de $H_{GL}$ . . . . .	55
3.1	Tableau récapitulatif de caractéristiques des nouveaux capteurs . . . . .	91
4.1	Paramètres d'accélération du spin-coater pour les dépôts de couches poreuses	104
4.2	Résultats et caractéristiques des différents dépôts obtenus . . . . .	113
A.1	Solution PBS utilisés par conductivité . . . . .	148



# Table des sigles et acronymes

<b>SAW</b>	<i>Surface Acoustic Wave - Onde Acoustique de Surface</i>
<b>BAW</b>	<i>Bulk Acoustic Wave - Onde Acoustique de Volume</i>
<b>QCM</b>	<i>Quartz Crystal Microbalance - Microbalance à Quartz</i>
<b>(T)FBAR</b>	<i>(Thin) Film Bulk Acoustic Resonator - Résonateur Acoustique à couche mince</i>
<b>SSBW</b>	<i>Surface Skimming Bulk Wave</i>
<b>LG</b>	<i>Longitudinale (Polarisation)</i>
<b>SoC</b>	<i>System On Chip - Systèmes sur une puce</i>
<b>TV</b>	<i>Transverse Verticale (Polarisation)</i>
<b>TH</b>	<i>Tranverse Horizontale (Polarisation)</i>
<b>IDT</b>	<i>InterDigitated Transducer - Transucteur Interdigité</i>
$f_r$	<i>fréquence de résonance</i>
$H_{GL}$	<i>Guiding Layer Height - Épaisseur de couche guidante</i>
<b>IgG</b>	<i>Immunoglobuline de type G</i>
<b>COM</b>	<i>Coupling Of Mode (theory) - (théorie) des modes couplés</i>
<b>FEM</b>	<i>Finite Element Method - Méthode par Éléments Finis</i>
<b>BEM</b>	<i>Boundary Element Method - Méthode par Éléments Finis de Frontière</i>
<b>RVE</b>	<i>Representative Volume Element - Élément représentatif de Volume</i>
<b>TTE</b>	<i>Triple Transit Echo</i>
<b>VNA</b>	<i>Vectorial Network Analysis - Analyseur de réseau vectoriel</i>
<b>AFM</b>	<i>Atomic Force Microscope - Microscope à Force Atomique</i>
<b>EISA</b>	<i>Evaporation Induced Self-Assembly</i>
$\epsilon_D$	<i>porosité de la couche poreuse</i>
$\kappa_D$	<i>Perméabilité hydraulique de la couche poreuse</i>
$T$	<i>Tortuosité de la couche poreuse</i>



<b>LCMCP</b>	<i>Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (UMR 7574 Sorbonne Université)</i>
<b>IMS</b>	<i>Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (UMR 5218)</i>
<b>MDA</b>	<i>(Equipe) Microsystème à Détection Acoustique et Alternative</i>
<b>SOLT</b>	<i>Short Open Load Through</i>
<b>MIP</b>	<i>Molecularly Imprinted Polymer</i>

# Introduction

La surveillance des milieux aquatiques est l'enjeu majeur de nombreuses problématiques modernes. En effet, le suivi de la pollution des cours d'eau, nécessité vitale pour les populations, requiert une observation continue, afin de limiter tout désastre humain à grande échelle. Cet état de fait est particulièrement vrai dans les territoires Amazoniens, où de nombreuses communautés vivent séparées géographiquement et ne dépendent que de quelques cours d'eau. En Guyane Française, les dangers de la contamination des fleuves et rivières ont également été exacerbés durant la dernière décennie du fait de l'explosion démographique, mais également à cause de l'augmentation très importante des activités humaines, comme l'urbanisation, l'industrialisation croissante et les contaminations criminelles. Ainsi, le nombre d'agents pouvant indiquer une pollution est d'autant plus important dans les milieux liquides, puisqu'ils peuvent être chimiques (hydrocarbures, métaux lourds), physiques (boues, matières décomposées) ou encore biologiques (bactéries, virus *etc.*).

La mesure de la qualité de l'eau repose actuellement sur de nombreuses techniques. La première consiste au prélèvement, en des lieux prédéterminés, d'un échantillon en phase liquide et à un instant donné. Leur caractérisation, selon une ou plusieurs cibles, doit souvent se faire dans un laboratoire éloigné du lieu de prélèvement. Cette contrainte rajoute un délai et de la complexité entre les phases de prélèvement et de mesure, et met à mal la validité de la solution, selon la capacité de conservation de l'intégrité des molécules à identifier, voire à mesurer. De plus, l'échantillonnage effectué ne permet pas d'affirmer une absence de contamination du cours d'eau ni dans son ensemble, ni dans la durée. Une autre technique de mesure consiste en la surveillance par des moyens satellitaires de l'état des cours d'eau, via des techniques de colorimétrie. Ce type de mesure permet d'observer de très grandes surfaces, simultanément, avec des temps de réponse quasi instantanés. En revanche, la certitude d'identification d'un agent polluant est relativement faible, et n'est pas envisageable pour des agents incolores comme certains métaux lourds. Une méthode alternative et complémentaire consiste à développer des systèmes de capteurs nomades, amenés sur le terrain, et qui vont pouvoir détecter la présence des différentes cibles. Ce type de mesure, dit « *in-situ* », permet de corriger les différentes limitations des méthodes précédentes. De plus, l'utilisation de réseaux de capteurs améliore la capacité de suivi du

cours d'eau.

Les capteurs à ondes de Love offrent une solution intéressante pour répondre à ces problématiques. En effet, leur utilisation en tant que capteurs physiques, chimiques et biologiques a été de nombreuses fois démontrée dans différents travaux. La sensibilité de ces capteurs est cependant limitée par la surface présentée au liquide. L'utilisation de nouveaux matériaux poreux cristallins, associés aux capteurs à ondes de Love, constitue une solution originale pour améliorer la sensibilité tout en gardant le caractère générique du capteur.

Les travaux de cette thèse portent ainsi sur l'utilisation de capteurs à ondes de Love couplés à des matrices poreuses. À terme, ces systèmes pourront être déployés dans un fleuve du bassin amazonien, pour la détection de molécules de très faible poids, telles que les cyanotoxines.

Les travaux précédemment menés sur les capteurs à ondes de Love utilisent, pour la plupart, un système d'interrogation électronique dans une configuration classique en oscillateur qui permet de suivre une fréquence d'oscillation renseignant sur les perturbations extérieures. Nos travaux ne se limitent pas uniquement aux performances du capteur en tant que détecteur acoustique très sensible. Ils apportent également une nouvelle approche méthodologique de l'utilisation du capteur à ondes de Love. Cette approche utilise l'ensemble des caractéristiques pouvant être obtenues par une mesure en boucle ouverte, et permet de mesurer l'influence des phénomènes mécaniques et électriques du milieu de détection sur la réponse du capteur. Cette nouvelle approche offre une richesse de signature que nous souhaitons explorer dans le cadre de nos travaux.

Le premier chapitre propose un état de l'art et une contextualisation du projet et des avancées autour des capteurs à ondes de Love. Les différentes optimisations du capteur et de son instrumentation, notamment au sein de l'équipe MDA<sup>1</sup> du laboratoire IMS<sup>2</sup>, sont listées chronologiquement et permettent de justifier les choix stratégiques qui ont mené à ces travaux de thèse. Les techniques de modélisation et leurs intérêts sont également présentés et permettent une analyse critique des applications abordées.

Le second chapitre étudie spécifiquement le fonctionnement et la réponse du capteur à ondes de Love sans couche poreuse. Afin d'aller au-delà des différentes techniques de mesure présentées dans le chapitre 1, une approche méthodologique différente est proposée. Celle-ci repose sur une lecture décomposée des différentes parties constituant une plateforme SAW en configuration « ligne à retard ». Ainsi, l'analyse en boucle ouverte permet d'enrichir la réponse du capteur et d'obtenir, en une seule mesure, ses comportements électriques et mécaniques. Cette méthode est appliquée pour des capteurs présentant des

---

1. *(Equipe) Microsystème à Détection Acoustique et Alternative*

2. *Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système (UMR 5218)*

caractéristiques différentes dans deux exercices classiques : une mesure de la sensibilité thermique du capteur d'une part et de la sensibilité mécanique de celui-ci dans un milieu liquide viscoélastique d'autre part. Ce dernier exercice est complété d'une étude des possibilités de détection du capteur pour des variations des constantes diélectriques du liquide de détection.

Le troisième chapitre propose différents modèles du capteur à ondes de Love par la méthode des éléments finis. Deux approches de modélisations sont présentées : une approche par cellule résonante ("Representative Volume Element" ou RVE) et une approche par la simplification en 2.5D de la ligne à retard. Ces modèles sont confrontés aux différentes caractérisations expérimentales effectuées au chapitre 2. Les résultats et performances obtenus sont comparés avec les mesures et les simulations réalisées. Enfin, plusieurs applications de ces modèles pour l'optimisation des capteurs sont proposées et aboutissent à de nouvelles structures à ondes de Love, caractérisées et comparées aux capteurs actuels. Notamment, une nouvelle méthode de conception pour des applications Radio Fréquences (RF) a permis d'obtenir de nouveaux types de capteurs de plus grande sensibilité travaillant dans les bandes de fréquences libres à 220MHz et 430MHz.

Le quatrième chapitre étudie les effets de l'association du dispositif à ondes de Love avec des couches d'oxyde de titane mésoporeuses. Plusieurs techniques de dépôt sont testées sur le capteur pour obtenir une couche mince de  $TiO_2$  mésoporeux. La qualité des dépôts obtenus est analysée, puis les effets du protocole et des différentes caractéristiques des couches poreuses sur la réponse du capteur à l'air sont étudiés. Ces résultats sont analysés à l'aide de la méthode d'enrichissement des réponses et permet de conclure sur la qualité de l'association obtenue. Le modèle par éléments finis nous permet d'améliorer la compréhension des mécanismes perturbant le couplage de l'onde acoustique dans la couche poreuse ainsi que l'effet du protocole de dépôt sur la réponse du capteur. Une estimation des constantes élastiques des couches d'oxyde de titane mésoporeuses déposées est proposée.

Le cinquième chapitre propose une caractérisation de la sensibilité mécanique en milieu liquide, obtenue avec les capteurs à couches poreuses. De façon similaire à la méthode expérimentale utilisée au chapitre 2, l'ensemble des nouveaux capteurs est caractérisé pour un jeu de liquides présentant différentes viscosités et densités. Ces résultats sont comparés à la réponse d'un capteur sans couche poreuse et permettent de conclure sur l'intérêt de nos travaux. Les résultats de mesure et une application des modèles par éléments finis permettent également de dresser quelques axes d'optimisations des couches poreuses, notamment via les paramètres poroélastiques de celles-ci.



# Chapitre 1

## Problématique et contexte de la thèse

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Systèmes Electro-Acoustiques . . . . .</b>	<b>7</b>
1.1.1	Contexte historique . . . . .	7
1.1.2	Différents types de systèmes électro-acoustiques . . . . .	8
<b>1.2</b>	<b>Enjeux et application à la détection en milieu liquide . . . . .</b>	<b>12</b>
<b>1.3</b>	<b>Capteur à ondes de Love . . . . .</b>	<b>13</b>
1.3.1	Génération d'une onde de surface . . . . .	13
1.3.2	La problématique des milieux liquides . . . . .	15
1.3.3	Applications courantes de capteur SAW à ondes de Love et TH pour la détection biologique . . . . .	16
<b>1.4</b>	<b>Optimisation des capteurs à ondes de Love . . . . .</b>	<b>17</b>
1.4.1	Modélisation des capteurs SAW . . . . .	19
1.4.2	Utilisation d'une couche sensible . . . . .	20
1.4.3	Protocoles expérimentaux et bancs de mesures . . . . .	22
<b>1.5</b>	<b>Conclusion du chapitre . . . . .</b>	<b>26</b>

---



## 1.1 Systèmes Electro-Acoustiques

Les systèmes électro-acoustiques pour des applications « capteur » font l'objet de beaucoup d'études depuis plusieurs décennies. La littérature foisonne de communications décrivant la multitude de transducteurs électro-acoustiques à base de substrats piézoélectriques pour des applications diverses et variées permettant la réalisation de capteurs physiques et biochimiques fonctionnant aussi bien en milieu gazeux que liquides [1]-[6]. Ainsi, l'objectif de ce premier chapitre de thèse ne vise pas spécifiquement à revenir sur les explications et descriptions des différents dispositifs électro-acoustiques susceptibles d'opérer en tant que capteurs qui sont très largement bien décrits. Nous nous concentrerons sur la mécanique des ondes de Love dont les performances en milieu liquide ne sont plus à démontrer. Nos travaux visent en effet le développement d'une plateforme à onde acoustique dédiée à la détection de cibles biologiques de faibles poids moléculaires dans les fleuves et rivières amazoniennes. Ce chapitre exposera également les bases des méthodologies expérimentales associées à ce type de plateforme.

### 1.1.1 Contexte historique

Si la découverte de la piézoélectricité par les frères Curie initia le début de l'intérêt des chercheurs pour les systèmes électro-acoustiques, c'est bien l'invention du résonateur à cristal de A. M. Nicolson [7] qui peut être pris comme point de départ de l'utilisation de ces composants dans les technologies modernes. Le développement des sciences des matériaux, bien que largement antérieur à ces découvertes avec R. Hooke [8] ou encore Lord Rayleigh [9], [10], a permis l'amélioration des systèmes électro-acoustiques grâce à la compréhension de la cristallographie et de la mécanique des ondes acoustiques.

Les ondes acoustiques peuvent être séparées en deux catégories : les ondes de volume et les ondes de surface. Les ondes de volume (BAW<sup>1</sup>) se propagent dans le volume du matériau suivant différents types de polarisations (LG<sup>2</sup>, TV<sup>3</sup> ou TH<sup>4</sup>), présentées sur la figure 1.1.

Lord Rayleigh fut le premier à mettre en évidence mathématiquement les SAW<sup>5</sup> et A.E.H. Love démontra l'existence dès 1911 des ondes de Love [11]. R.M. White [12] proposa en 1965 l'utilisation des technologies émergentes de photolithographies pour générer des ondes acoustiques de surface sur des substrats piézoélectriques avec des électrodes in-

- 
1. *Bulk Acoustic Wave - Onde Acoustique de Volume*
  2. *Longitudinale (Polarisation)*
  3. *Transverse Verticale (Polarisation)*
  4. *Tranverse Horizontale (Polarisation)*
  5. *Surface Acoustic Wave - Onde Acoustique de Surface*



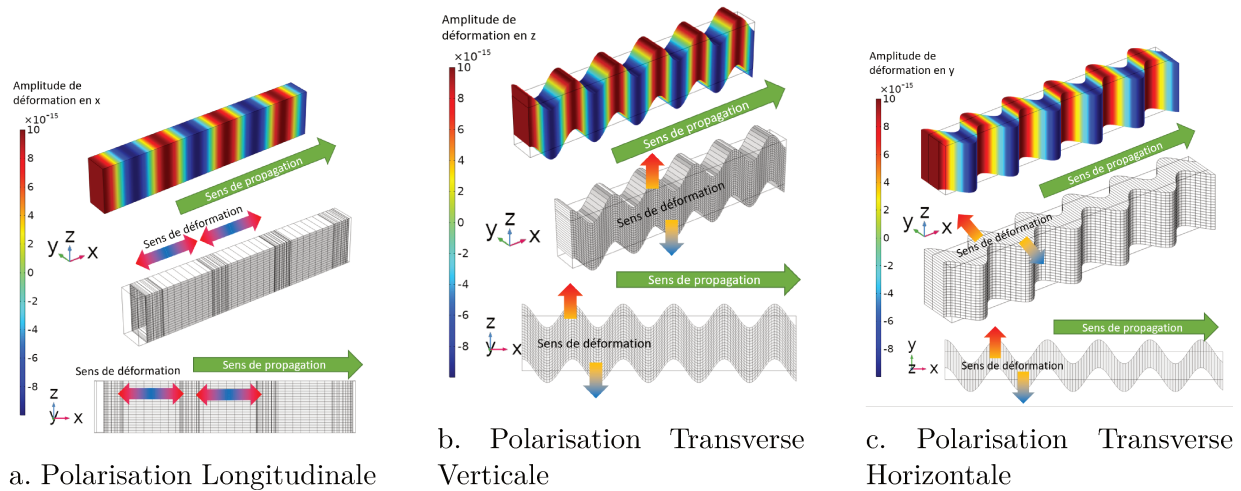


FIGURE 1.1 – Polarisations acoustiques des ondes de volume

terdigitées (IDT<sup>6</sup>). Cette percée démarra une vague d'intérêt autour des systèmes à ondes acoustiques de surface qui perdure encore de nos jours, bien que les systèmes BAW eurent un regain d'intérêt à la fin des années 1990 [13].

### 1.1.2 Différents types de systèmes électro-acoustiques

Les systèmes électro-acoustiques sont classés selon deux caractéristiques : leur polarisation acoustique incluant la direction de propagation de l'onde et leur utilisation en mode résonateur ou ligne à retard.

Les résonateurs à ondes de volume sont constitués d'une lame de cristal dont l'épaisseur fixe la longueur d'onde et donc une fréquence de résonance tel que présenté à la figure 1.2 schématisant un QCM<sup>7</sup>. Ces systèmes sont très utilisés pour réaliser des oscillateurs nécessitant des coefficients de qualités élevés, mais aussi par la communauté « capteur » pour des applications de détection [14], [15].

Le volume non négligeable des résonateurs a posé très tôt des limites d'intégrations dans des systèmes électroniques. De plus, les fréquences de résonances obtenues restaient relativement basses, en dessous de la dizaine de mégahertz [16]. Ce n'est que depuis l'utilisation de (T)FBAR<sup>8</sup> à l'aide de techniques de dépôt en couche mince et de photolithographie très bien contrôlées, que les BAW ont retrouvé leur utilisation dans les systèmes électroniques

6. *InterDigitated Transducer - Transducteur Interdigité*

7. *Quartz Crystal Microbalance - Microbalance à Quartz*

8. *(Thin) Film Bulk Acoustic Resonator - Résonateur Acoustique à couche mince*

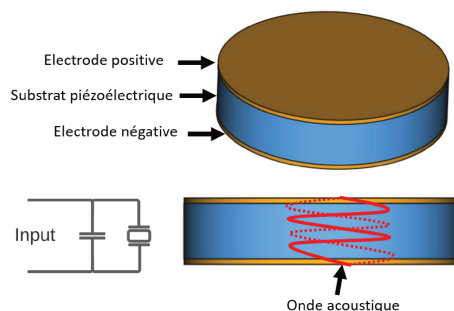


FIGURE 1.2 – Représentation simplifiée d'un résonateur de type QCM

« hautes fréquences » et notamment dans les circuits intégrés et SoC<sup>9</sup> [15], [17]-[19]. Les ondes de volumes peuvent aussi être utilisées en tant que ligne à retard, notamment avec les modes de plaques [20]. Les plateformes à modes de plaques ont été particulièrement utilisées au début des années 1990, mais leur manque de robustesse et leur énorme difficulté d'intégration ont limité leur intérêt en dehors de quelques laboratoires de recherche.

Les ondes de surface se propagent uniquement à l'interface matériau-fluide. Leur densité d'énergie diminue de façon exponentielle dans la profondeur du substrat piézoélectrique. Il faut distinguer en particulier deux types d'ondes de « surface » : les ondes de Rayleigh de polarisation transverse verticale et longitudinale avec un mouvement elliptique, présentées à la figure 1.3 ; et les ondes de Love de polarisation transverse horizontale, présentées à la figure 1.4. Néanmoins, d'autres méthodes existent pour obtenir des ondes quasiment surfaciques, telles que l'utilisation de couches minces ou de « leaky-SAW ».

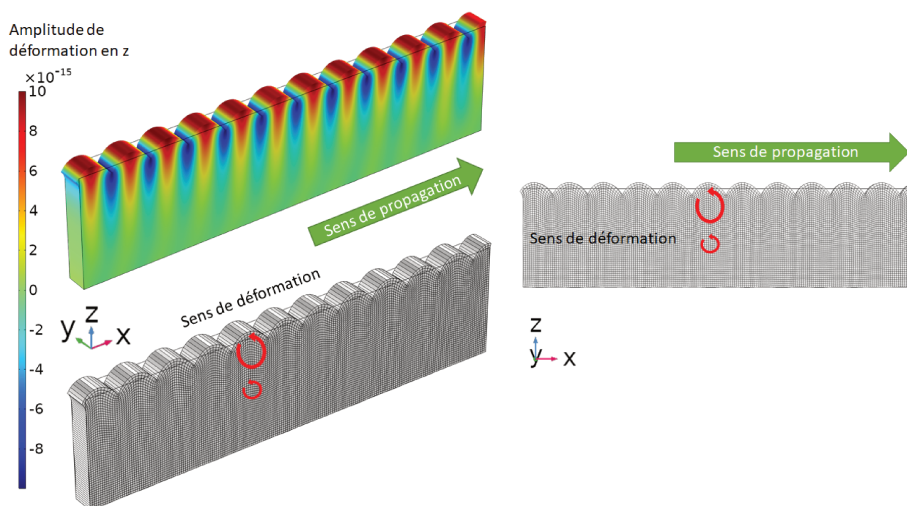


FIGURE 1.3 – Onde de Rayleigh

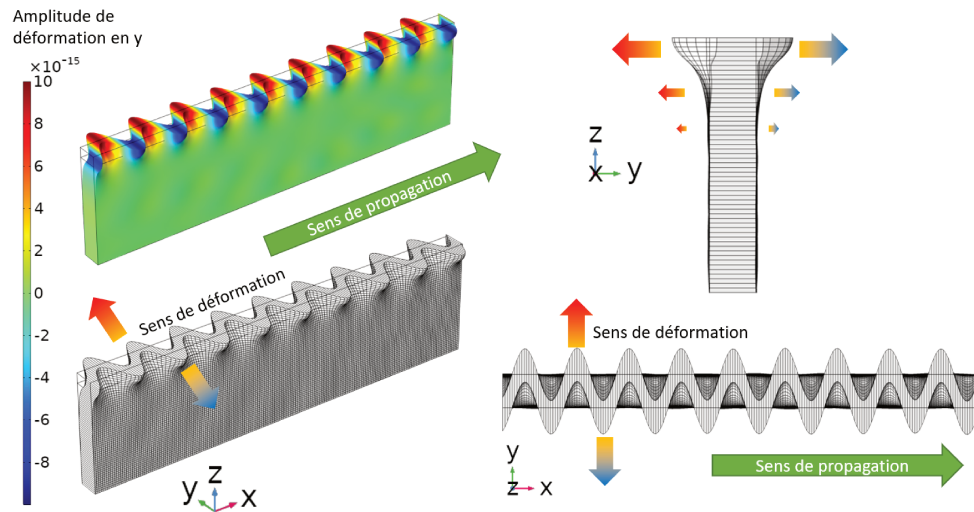


FIGURE 1.4 – Onde de Love

L'intégration de dispositifs à ondes de surface dans les systèmes de technologies planaires est particulièrement aisée, ce qui a conduit la communauté « Radiofréquence » (RF) à leur porter un intérêt tout particulier [1], [3], [16]. Leur principe repose sur l'utilisation de transducteurs interdigités dont la périodicité détermine la longueur d'onde acoustique sur un matériau piézoélectrique de vitesse de phase donnée, fixant ainsi une fréquence optimale pour la génération de l'onde. Une schématisation simplifiée des dispositifs à ondes de Love est présentée à la figure 1.5.

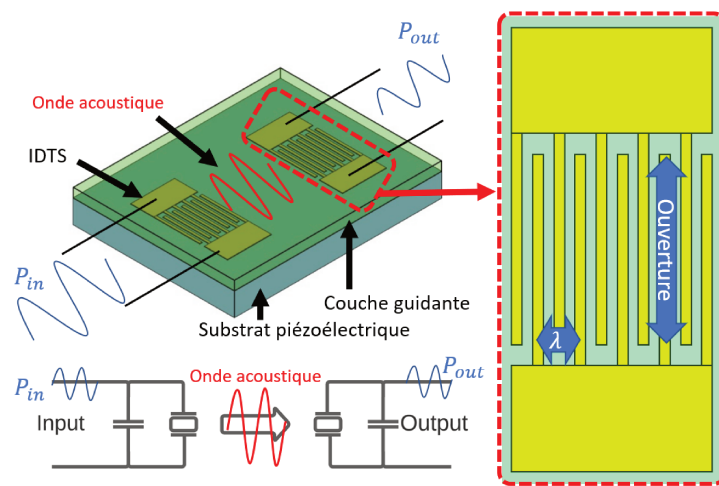
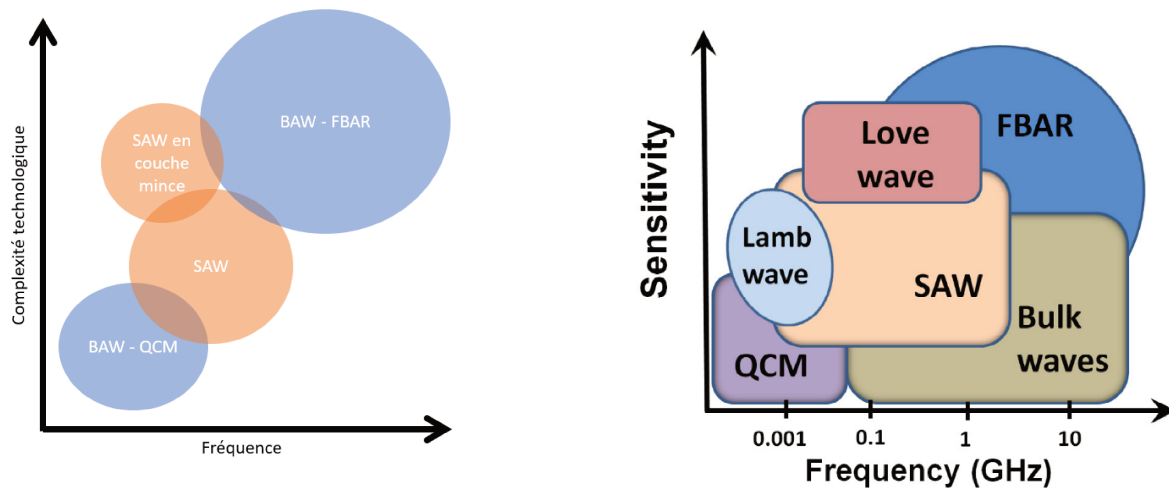


FIGURE 1.5 – Représentation simplifiée d'une ligne à retard à ondes de Love

Les critères de choix pour l'utilisation d'un système par rapport à un autre dépendent beaucoup de la fréquence et des coefficients de qualité désirés. En effet, les résonateurs

BAW permettent de monter à des fréquences beaucoup plus importantes que les dispositifs SAW du fait de leurs simplicités de réalisation par photolithographie [15], [19]. La figure 1.6a représente la diversité des systèmes électro-acoustiques en fonction de leur complexité et de leur fréquence de fonctionnement.

La communauté « capteur » a commencé à s'intéresser très tôt aux systèmes électro-acoustiques [21]. En effet, les caractéristiques de propagation des ondes acoustiques changent selon les paramètres mécaniques du milieu, tels que ses constantes de rigidités mécaniques, sa viscosité et sa densité. Ces interactions font donc des ondes acoustiques des plates-formes intéressantes pour des applications de détections « mécaniques », telle que la détection de molécules selon leurs « masses ». Aussi, les chercheurs débattent jusqu'à ce jour des différentes polarisations et des différents systèmes électro-acoustiques pour la création de capteurs [22]-[24]. Le choix du type de système dépendra donc du type d'application choisie, mais également des sensibilités obtenues. La figure 1.6b, présente une répartition appréciable des types de dispositifs en fonction de la sensibilité des capteurs et des fréquences de fonctionnement.



a. Utilisation des ondes acoustiques en fonction de la fréquence et de la complexité technologique

b. Utilisation des ondes acoustiques en fonction de la fréquence et de la sensibilité, selon [25]

FIGURE 1.6 – Répartition des différents types de systèmes électro-acoustiques en fonction de paramètres d'utilisation selon la littérature

## 1.2 Enjeux et application à la détection en milieu liquide pour l'environnement

Les enjeux environnementaux à l'échelle mondiale ne sont plus, ni à démontrer, ni à expliciter. La surveillance devient chaque année, plus importante au vu de l'augmentation de l'urbanisation et de la pollution, bien que les eaux des pays développés soient relativement bien surveillées par différents instituts nationaux (IFREMER, BRGM) et mondiaux (OMS). Dans le cas de certaines régions du monde, plusieurs obstacles se posent pour une gestion durable des eaux. En particulier, la zone amazonienne, localisée en Amérique du Sud (Brésil, Guyane française *etc.*) connaît une période de développement rapide, dont certains objectifs politiques consistent à exploiter les ressources de son sol, de son sous-sol et de ses rivières. À titre d'exemple, les infrastructures minières, agricoles, énergétiques et de transport sont des activités humaines qui s'étendent sur des territoires vierges, de plus en plus nombreux. Ces activités provoquent des troubles et des changements environnementaux qui pourraient interférer de manière irréversible avec la faune, la flore et la santé humaine [26], [27]. Pour autant, les populations locales qui y vivent, ont besoin de ressources et d'activités économiques. De ce point de vue, les outils technologiques pourraient aider à surveiller, contrôler et prévenir la pollution et les catastrophes avant qu'elles ne se produisent. L'étude environnementale des zones amazoniennes, plus particulièrement des cours d'eau, repose sur deux méthodes :

- la télédétection présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et permet d'analyser une grande surface à l'aide d'images satellitaires [28], [29]. Néanmoins, cette méthode n'est pas appropriée pour une détection spécifique de composés biochimiques, et notamment dans la colonne d'eau, sauf dans certains cas particuliers [30]. L'exemple d'un bloom bactériologique est représentatif de ce problème. En effet, le rapide développement d'algues est très reconnaissable à sa couleur caractéristique. Néanmoins, de très nombreuses espèces sont susceptibles de présenter cette couleur et peu sont significativement dangereuses pour l'homme, telles que les cyanobactéries (dont certaines seulement sont toxiques), présentées à la figure 1.7.
- la collecte d'échantillons *in situ* avec des méthodes de conditionnement qui nécessitent : un prélèvement, puis le transport du terrain vers un laboratoire d'analyse qui utilise des outils de chimie analytique très coûteux (chromatographes à gaz, spectromètres de masse, l'électrophorèse) et un personnel hautement qualifié. Certains inconvénients peuvent apparaître comme une dégradation biochimique des échantillons lors de la collecte et du transport des prélèvements [31]. De plus, cette méthode ne permet pas une analyse exhaustive des composés biochimiques dans la colonne d'eau dans une large zone d'investigation. En effet, la logistique à déployer, mais aussi son coût global (consommable et main d'œuvre), limitent la fréquence de prélèvement d'échantillons et la surface étudiée. Cet inconvénient n'est pas compatible avec la

nécessité de disposer de données sur la qualité de l'eau dans une zone étendue [32].



FIGURE 1.7 – Bloom cyanobactérien, selon [33]

Une approche alternative aux techniques « classiques », consiste à utiliser des capteurs biochimiques *in situ* permettant la couverture d'une grande surface et l'analyse des composés dans la colonne d'eau. Ces capteurs doivent relever de nombreux défis tels que :

- être sensible à une cible biologique donnée : sensibilité et sélectivité
- être robuste aux conditions extérieures et à des variations du milieu : robustesse et compatibilité terrain.
- avoir un faible coût
- avoir une utilisation intuitive par des non-spécialistes
- nécessiter une faible consommation d'énergie.

L'émergence et la démocratisation des réseaux de capteurs et de l'Internet des objets (IoT) justifie également cette stratégie de surveillance des milieux aquatiques.

L'équipe MDA de l'IMS de Bordeaux a très tôt été confrontée à ces problématiques et a montré que les dispositifs à ondes de Love sont d'excellents candidats pour la détection en milieu liquide.

## 1.3 Capteur à ondes de Love

### 1.3.1 Génération d'une onde de surface

Le premier système en ligne à retard à base d'onde acoustique de surface a été réalisé par R. M. White et F. W. Voltmer et est présenté dans [12]. En effet, ce n'est que depuis 1965

que les technologies de photolithographies permettent de réaliser le dépôt de structures métalliques interdigitées qui sont à la base des transducteurs SAW couramment utilisés. Sous l'effet d'une excitation harmonique électrique, ces doigts métalliques vont venir imposer une différence de potentiel à la surface d'un substrat piézoélectrique. La coupe cristallographique de ce substrat est choisie afin de permettre la propagation d'une onde acoustique de polarisation prédéfinie. Par effet piézoélectrique inverse, une déformation mécanique est produite par ces variations de champs électriques, qui permet ainsi la génération de l'onde acoustique. La structure périodique des doigts interdigités impose une périodicité spatiale, fixant ainsi la longueur d'onde acoustique. Une fois générée, cette onde va se propager le long d'un « chemin » entre les IDTs (« chemin acoustique ») avec une vitesse de phase dépendante des paramètres électromécaniques des matériaux et milieux rencontrés. La vitesse de phase et la longueur d'onde étant fixées, il existe donc une fréquence, que l'on appellera fréquence de synchronisme  $f_r$ <sup>10</sup>. Le relevé du spectre en fréquence d'une ligne à retard SAW permet d'identifier la fréquence  $f_r$  qui correspond à la fréquence du minimum des pertes d'insertions. Pour les dispositifs de type « ligne à retard », l'onde excite une structure interdigitée de sortie qui convertit électriquement l'énergie mécanique par effet piézoélectrique direct. Une instrumentation typique d'interrogation électrique des lignes à retard est présentée à la figure 1.8.

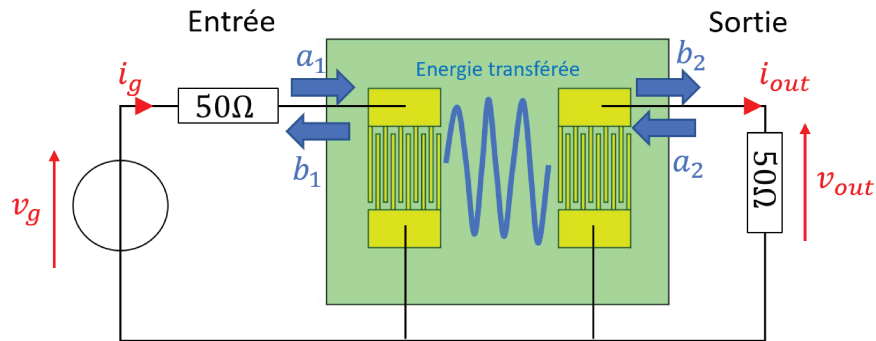


FIGURE 1.8 – Caractérisation électrique d'une ligne à retard à ondes de Love (quadripôle)

Les ondes incidentes  $a_1$  et  $a_2$  sont liées aux ondes sortantes  $b_1$  et  $b_2$  par la matrice  $S$ , (appelée « scattering parameters matrix »). Cette matrice permet de quantifier le rapport entre l'onde à la sortie et l'onde à l'entrée du capteur, soit les coefficients de transmissions  $S_{21}$  et  $S_{12}$ , mais aussi les coefficients de réflexions  $S_{11}$  et  $S_{22}$ . La ligne à retard étant symétrique, la matrice  $S$  correspondante est également symétrique, d'où  $S_{11} = S_{22}$  et  $S_{21} = S_{12}$ .

10. fréquence de résonance

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

La figure 1.9 montre que le spectre en transmission de la ligne à retard est comparable au module d'un sinus cardinal centré en  $f_r$ , dont la bande passante (à -3 dB) et le coefficient de qualité sont directement liés au nombre de doigts. La fréquence  $f_r$  représente la fréquence optimale à laquelle la transduction électromécanique s'opère. Nous pouvons observer la bonne linéarité de la phase (cf. figure 1.9 b) qui est la preuve du bon comportement du dispositif.

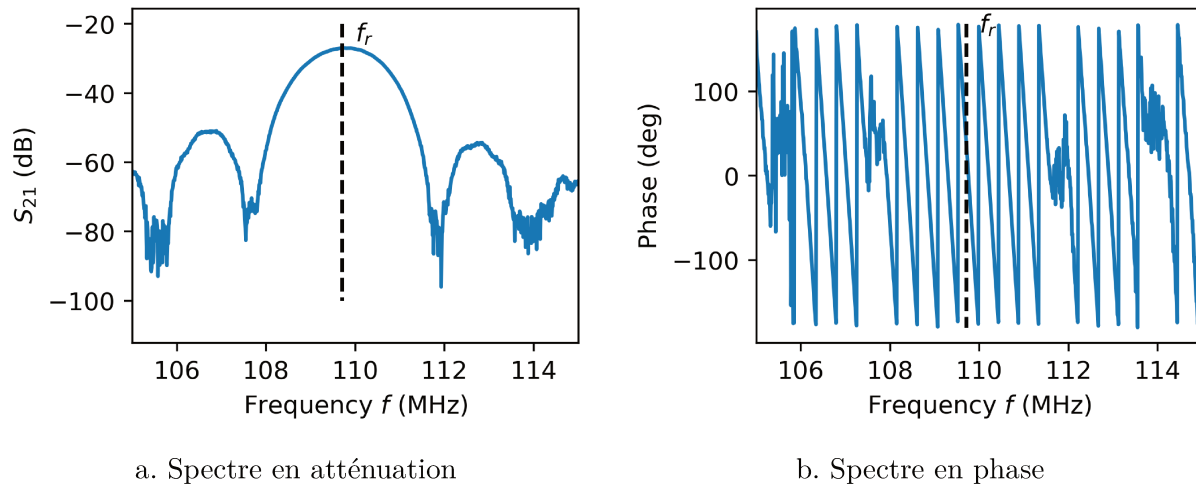


FIGURE 1.9 – Spectre typique d'une ligne à retard de type SAW

Les caractéristiques de l'onde sont sensibles au type de matériau rencontré lors de sa génération et de sa propagation le long du chemin acoustique. La mesure des paramètres S permet de suivre les perturbations de ces caractéristiques et justifie l'utilisation de la ligne à retard comme capteur, tel que montré pour la première fois par Wohltjen *et al.* [34] en utilisant des ondes de Rayleigh.

### 1.3.2 La problématique des milieux liquides

Un dispositif à ondes acoustiques avec une polarisation transverse verticale ne peut pas fonctionner en milieux liquides. En effet, le rayonnement de la composante TV dans le liquide, impliquerait une perte totale de l'énergie acoustique [35]. En revanche, les polarisations transverses horizontale et longitudinale ont pour propriétés d'être évanescentes dans les liquides. Ainsi, une proportion relativement faible de l'onde est dispersée, limitant les pertes d'insertion tout en permettant une interaction entre l'onde et le liquide [36].



Toutefois, la déformation mécanique produite par l'onde acoustique dans un substrat piézoélectrique s'accompagne toujours d'une déformation électrique, d'où le nom plus exact d'onde électro-acoustique. Ainsi, l'onde est également sensible aux caractéristiques diélectriques des milieux rencontrés au cours de sa propagation. La mise en contact d'une solution aqueuse, dont la permittivité relative est proche de l'eau ( $\epsilon_r \approx 80$ ), induit le rayonnement de la partie électrique de l'onde dans le milieu et engendre par conséquent des pertes d'énergies [37].

Afin de limiter les pertes diélectriques de l'onde, un moyen relativement simple revient à utiliser des substrats dont la permittivité diélectrique est élevée comme le niobate de lithium ou le tantalate de lithium [38]. Ces substrats permettent également d'obtenir des coefficients piézoélectriques  $k^2$  relativement importants et donc une plus grande énergie électrique. Ce phénomène a pour effet de générer moins de pertes d'insertion, mais provoque une diminution de la vitesse et de la pureté harmonique de l'onde. Une autre méthode consiste à rendre passive la surface du capteur, en appliquant directement sur le substrat une couche mince d'un matériau isolant [39].

Comme expliqué au paragraphe 1.1.2, les ondes de Love sont des ondes de surface dont la polarisation est transverse horizontale. Leur génération avec un substrat de quartz seul est impossible, puisque celui-ci ne permet de générer, en coupe AT avec une rotation de 90 degrés, qu'une onde TH de type SSBW<sup>11</sup>. Il est toutefois possible de transformer cette onde SSBW en onde de Love à l'aide d'une couche mince isolante déposée sur le substrat, recouvrant ainsi le transducteur. L'énergie acoustique est ainsi piégée dans la couche mince, qui sert de guide d'onde et est donc appelée « couche guidante ». Le couplage électrique du transducteur est ainsi protégé du milieu extérieur par cette couche, rendant ainsi le capteur compatible à une utilisation en milieu liquide et à la détection biologique.

### 1.3.3 Applications courantes de capteur SAW à ondes de Love et TH pour la détection biologique

Moriizumi *et al.* en 1987 [36] proposèrent les premières mesures en milieux liquides pour des lignes à retard en réalisant une estimation de la sensibilité d'un capteur de type leaky-saw à la viscosité d'un liquide. Rapp *et al.* proposèrent une première description des immunocapteurs à ondes de surface sur ligne à retard en 1995 [40]. L'immunocapteur obtenu par dépôt d'anticorps sur la surface de la ligne à retard a permis, pour la première fois, d'observer l'activité enzymatique des oxydases de glucose.

Pour les capteurs à ondes de Love, Kovacs *et al.* [41] théorisèrent l'effet d'un changement de masse sur la surface du capteur en milieu liquide, Gizeli *et al.* [42], en 1992, furent

---

11. *Surface Skimming Bulk Wave*

les premiers à utiliser un capteur avec une couche guidante de PMMA et des anticorps. Ainsi, les interactions d'IgG<sup>12</sup> avec le PMMA furent observées à l'aide de changement de masse. En 1997, Harding *et al.* [43] créèrent un capteur capable de détecter des interactions antigène-anticorps entre les IgG et anti-IgG. Ils utilisèrent un système de ligne sensible et de ligne de référence, permettant les premières expérimentations de détection de bactéries. En 2000 Harding montra la possibilité de détecter des bactéries, *Escherichia coli* et *Legionella*, en expérimentant plusieurs méthodes de fonctionnalisation de la surface du capteur.

À partir de ces travaux, de nombreuses études pour détecter des molécules de masses moléculaires diverses furent entreprises. Tamarin *et al.* [44] réussirent à établir un modèle de détection pour des bactériophages M13. N. Moll *et al.* [45] améliorèrent la technique de capture pour des molécules d'*Escherichia coli*, à l'aide d'un prétraitement de la surface du capteur permettant l'immobilisation des anticorps utilisés comme couche sensible. Enfin, Fournel *et al.* [46] parvinrent à détecter l'acide okadaïque en y ajoutant un anticorps de prétraitement, afin d'alourdir la molécule.

La nécessité d'optimiser le capteur devînt alors un axe de recherche prioritaire pour la détection de cibles plus petites, telles que les toxines et virus. Ainsi plusieurs voies furent explorés :

- l'optimisation de la couche guidante, à la fois en épaisseur [41] et en matériaux [13]
- l'utilisation de la couche sensible déposée en surface, permettant ainsi d'augmenter la sensibilité du capteur [47]-[49]
- l'utilisation de nouveaux protocoles de mesures [50], permettant d'optimiser le volume d'échantillon et de réduire les perturbations électriques au niveau des transducteurs.

## 1.4 Optimisation des capteurs à ondes de Love

Selon Bertrand Russell, « Physics is mathematical not because we know so much about the physical world, but because we know so little; it is only its mathematical properties that we can discover. » [51]. Cette citation résume assez bien les avancées scientifiques du 20ème siècle, où la démonstration mathématique faisait foi. Néanmoins, la modélisation des systèmes physiques est rapidement limitée par leur complexité. Aussi, leur modélisation analytique nécessite des hypothèses simplificatrices. Le processus d'optimisation d'un système existant associe la simulation et la mesure. En effet, si « seules les propriétés mathématiques peuvent être découvertes » selon Russel, leur validité ne tient qu'à celle du

---

12. *Immunoglobuline de type G*

modèle dont elles sont issues et seules les mesures sont l'image d'une réalité physique. Nikola Tesla disait déjà au siècle dernier : « Aujourd'hui les scientifiques ont substitué les mathématiques aux expériences. Alors ils errent d'équation en équation, créant éventuellement une structure qui n'a aucun lien avec la réalité. » [52].

Ainsi, les avancées scientifiques peuvent être, soit liées à la modélisation ou à la compréhension d'un phénomène, soit issues de l'expérience. Par exemple, si A. Einstein théorisa l'existence probable des ondes gravitationnelles [53], c'est bien B. P. Abbot *et al.* [54] qui prouvèrent leur existence, au prix d'avancées technologiques conséquentes permettant leur observation. La complémentarité de ces deux approches est à la base de stratégies d'optimisation des systèmes. Ainsi, la stratégie d'optimisation d'un capteur peut se schématiser telle que présentée à la figure 1.10.

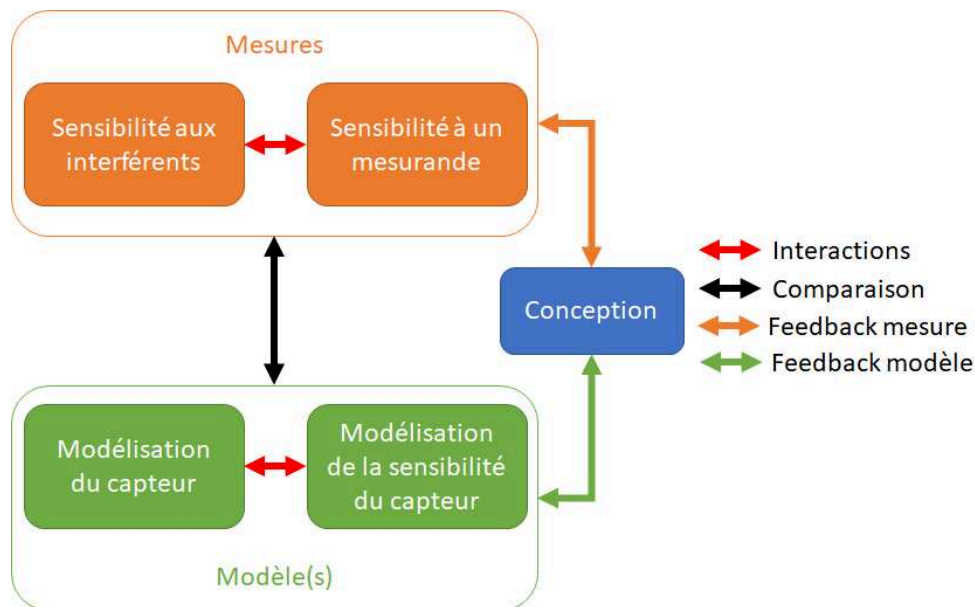


FIGURE 1.10 – Stratégies d'amélioration des capteurs en utilisant la modélisation

Sur cette figure, et dans le cadre de cette thèse sur les capteurs à ondes de Love fonctionnant en milieu liquide, les mesures sont dissociées selon deux terminologies :

- La sensibilité aux paramètres cibles représente la dépendance de la réponse du capteur à des paramètres choisis comme faisant partie des mesurandes, grandeurs à mesurer ou espèces cibles à détecter.
- La sensibilité aux paramètres interférents représente la dépendance de la réponse du capteur à des paramètres ne faisant pas partie des mesurandes. Par exemple, l'épaisseur de sa couche guidante ou les caractéristiques physico-chimiques du milieu de test modifieront la réponse du capteur.

La modélisation du système dépend de la compréhension de la réponse aux mesurandes et aux interférents.

### 1.4.1 Modélisation des capteurs SAW

Une des premières démarches de modélisation concernant les SAW fut analytique, selon deux approches complémentaires : électrique et mécanique. L'approche électrique permet de modéliser les transducteurs et leur influence sur la réponse spectrale, notamment via la théorie des modes couplés (COM<sup>13</sup>). Les SAW et leurs aspects très géométriques, utilisant comme principe de base des effets de symétrie et de périodicité, se prêtent particulièrement bien à la théorie des COM [1]. Cette approche a permis la réalisation et l'optimisation de nombreux systèmes, tels que des filtres RF. Ces résultats sont très bien présentés dans l'ouvrage de Hashimoto [1] et dans plusieurs articles de synthèses tels que [3], [55].

Néanmoins, l'approche électrique modélise uniquement le (ou les) transducteur(s) et réflecteur(s), mais ne permet d'obtenir, ni le couplage électromécanique, ni les vitesses de propagation. L'approche mécanique utilise les équations de Hooke étendues à la piézoélectricité et donc les équations de propagation de Christoffel. C'est ainsi que Kovacs *et al.* [41], [56] montrèrent l'existence d'une épaisseur de couche guidante permettant d'optimiser la sensibilité du capteur à un effet de masse, soit la variation de la masse d'une couche à la surface du capteur. Jakoby et Vellekoop [57] proposèrent une méthode d'insensibilisation d'un SAW aux phénomènes électriques via une technique de « shielding », et montrèrent l'existence d'une épaisseur permettant d'obtenir une compensation thermique, insensibilisant ainsi l'onde acoustique à des variations de température [58]. Zimmermann *et al.* [59], [60] prouvèrent également l'existence d'épaisseurs de couches guidante et sensible optimisant la réponse du capteur. Ces modèles furent étendus à des détections en milieux liquides avec Tamarin *et al.* [61] pour des variations de viscosités. La même équipe proposa une autre utilisation de ces modèles afin d'estimer les paramètres mécaniques de couches de polymères [62].

L'approche analytique pure qui consiste en la résolution d'équations de dispersion, malgré sa polyvalence, possède plusieurs inconvénients :

- Elle néglige la plupart du temps la piézoélectricité, responsable de pertes diélectriques en milieu liquide et d'un ralentissement de l'onde électro-acoustique, bien que la résolution numérique des équations analytiques permette d'éviter cette simplification
- Elle se concentre sur les modifications des propriétés de propagation de l'onde et ne prend donc en compte ni le transducteur, ni d'éventuelles non-linéarités géométriques, comme le dépôt d'une couche sensible au milieu du chemin acoustique.

---

13. *Coupling Of Mode (theory) - (théorie) des modes couplés*

Aussi, une approche utilisant la FEM<sup>14</sup> permettrait de pallier les inconvénients de l'approche analytique. Un premier exemple probable d'utilisation des éléments finis pour modéliser une onde de surface est celui proposé par Lysmer *et al.* [63]. Bien qu'extrêmement complète, la modélisation FEM nécessite des ressources informatiques très importantes et repose sur des simplifications géométriques et l'utilisation de conditions aux limites afin de réduire le nombre d'éléments du modèle et sa taille. Néanmoins, la simplification d'un système pour le modéliser par FEM n'est pas toujours évidente. Ventura *et al.* [64], furent probablement les premiers à simuler plusieurs types de SAW en utilisant des modèles FEM et BEM<sup>15</sup>, basés sur une architecture périodique, avec cependant une approche plus mathématique que physique, qui conduit à d'excellents résultats. Ce premier modèle utilise une simulation dans le domaine fréquentiel de la structure périodique des interdigités en 2D. Ippolito *et al.* [65] proposèrent en 2003 un premier modèle 3D TH-SAW avec le logiciel Ansys, pour simuler un filtre utilisant un substrat de niobate de lithium et une couche guidante d'oxyde de zinc. Le système est modélisé en 3D, dans les domaines temporel et fréquentiel, avec deux paires de doigts par transducteur et deux transducteurs. En revanche les résultats obtenus sont assez éloignés de la réponse réelle du capteur. Cette approche fut ensuite reprise par Rocha-Gaso *et al.* [66] pour l'évaluation de la sensibilité à l'effet de masse d'un capteur à ondes de Love, puis par Ramakrishnan *et al.* [67] qui simplifièrent ce modèle. Nikolaou *et al.* [68] utilisèrent l'approche FEM en 2016 pour l'estimation de paramètres viscoélastiques d'une couche sensible de graphène avec une simulation temporelle. Achour *et al.* [69] utilisèrent une stratégie similaire, mais avec une simulation fréquentielle et pour des détections de métaux lourds, tout en faisant un récapitulatif assez exhaustif de l'état de l'art.

Bien que ces modèles soient chaque année plus proches de la réalité, des simplifications sont effectuées sur le système comme une diminution de l'ouverture des doigts, du nombre de doigts ou de la longueur du chemin acoustique. Aussi, leur manque de robustesse semble pour le moment limiter leur intérêt au sein de la communauté.

### 1.4.2 Utilisation d'une couche sensible

L'utilisation d'une « couche sensible » en milieu liquide a été proposée dès la première introduction de Moriizumi *et al.* [36], sous la forme d'une couche d'anticorps déposée à la surface du capteur, en contact direct avec la solution test. La couche sensible utilisée permettait de rendre le capteur sélectif face à une cible prédéterminée. Cette approche a très vite été améliorée, notamment en assurant une meilleure adhérence des cellules réceptrices dans le cadre des travaux de Moll *et al.* [45], puis de Gammoudi *et al.* [47].

---

14. *Finite Element Method - Méthode par Éléments Finis*

15. *Boundary Element Method - Méthode par Éléments Finis de Frontière*

Assez tôt, l'utilisation de cette couche sensible fut étendue à l'amélioration de la sensibilité du capteur et plus seulement à sa sélectivité [62], [68], [70], [71]. En particulier, Lebal *et al.* [49] proposèrent d'utiliser des capteurs à ondes de Love avec des couches sensibles de polymères à empreinte moléculaire (MIP<sup>16</sup>). Les excellents résultats obtenus furent à la fois expliqués par le choix du matériau, mais aussi par sa microstructure. En effet, un paramètre supplémentaire permettant l'amélioration de la sensibilité consiste à augmenter la surface sensible présentée par le capteur, augmentant ainsi la capacité du milieu de détection à interagir avec l'onde acoustique.

Les travaux de Lebal avec les MIPs, de Gammoudi [72] avec les couches d'oxyde de titane réalisées par Blanc *et al.* [73], [74] ou encore de Viespe [75] avec des couches d'or, reposent sur des matériaux dont la structure est extrêmement poreuse, augmentant ainsi de façon conséquente la surface effective et donc la sensibilité du capteur. D'autres approches avec des microstructures permettant d'obtenir des effets similaires, telles que des « micro-ridges », furent également proposées par Oudich *et al.* [76]. Néanmoins, le processus de réalisation de ces couches est complexe et nécessite des équipements de micro et nanotechnologies difficilement accessibles. En revanche, le dépôt de couche poreuse par la méthode « sol-gel » présente à la fois une bonne reproductibilité et une grande simplicité d'utilisation une fois le protocole établi, tout en nécessitant très peu de moyens [73], [77], [78].

Or, comme indiqué à la section 1.3.3, les performances d'un capteur à ondes de Love sont limitées pour la détection de cibles de très faible poids moléculaires. Nous pouvons donc poser l'hypothèse que l'utilisation de couches poreuses dont les vaisseaux peuvent être fonctionnalisés est une voie vers l'amélioration de la sensibilité du capteur. La figure 1.11 synthétise le contexte stratégique de l'utilisation de matrices poreuses dans nos travaux.

Néanmoins, il existe de nombreuses problématiques inhérentes à l'utilisation de matrices poreuses dans notre cas. Premièrement, la solidité du matériau poreux, qui diminue pour une augmentation de la porosité [79], doit être suffisante pour résister à la pénétration rapide d'un liquide. Gammoudi [72] remarque en effet que les couches d'oxyde de silicium n'y résistent pas, contrairement aux couches d'oxyde de titane. Néanmoins, c'est justement la rigidité plus importante des couches d'oxyde de titane qui semble être la cause de leur sensibilité très inférieure aux couches d'oxyde de silicium, comme l'a montré Tortissier *et al.* [78] en milieux gazeux. De plus, la taille des pores doit être suffisamment grande pour contenir un ou plusieurs anticorps, ce qui fixe leurs diamètres à un minimum de 20 à 30 nm. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre la porosité, la taille des pores et la résistance mécanique afin de permettre une optimisation des performances du capteur.

---

16. *Molecularly Imprinted Polymer*

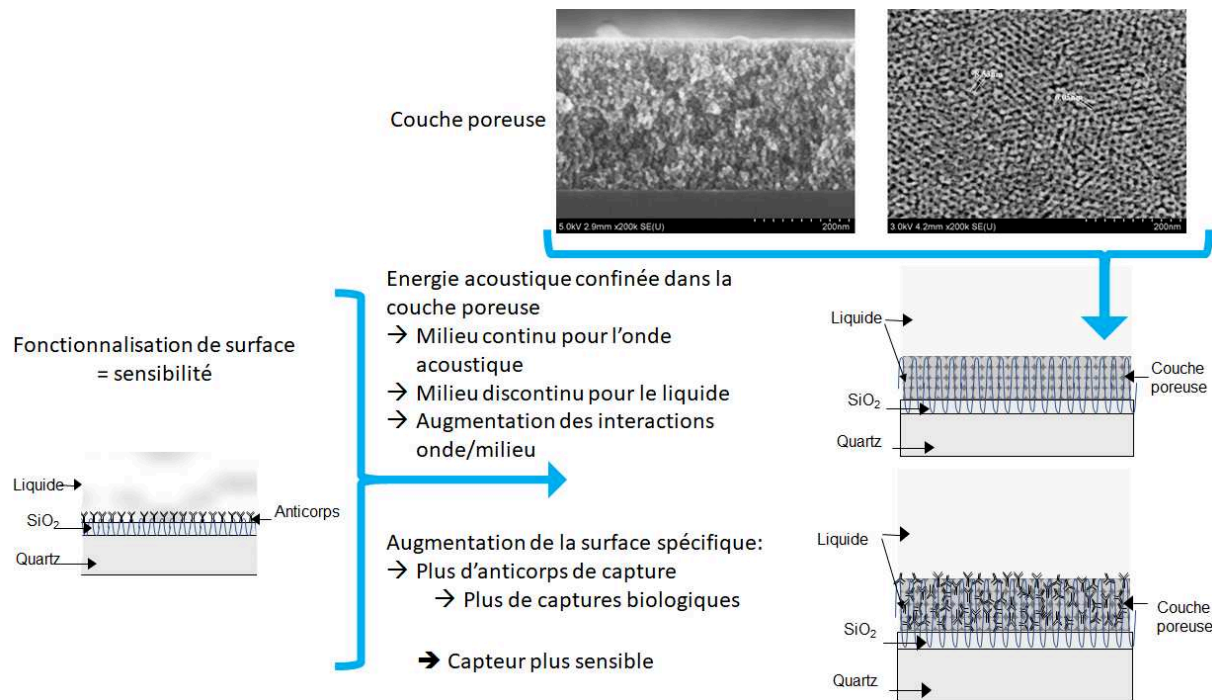


FIGURE 1.11 – Synthèse de l'utilisation d'une couche sensible poreuse sur capteurs à ondes de Love pour une utilisation en milieu liquide.

### 1.4.3 Protocoles expérimentaux et bancs de mesures

Un autre axe d'amélioration concerne les protocoles de mesure pour l'utilisation des capteurs à ondes de Love en milieu liquide. Nos travaux s'inscrivant dans la dynamique portée par le laboratoire de l'IMS de Bordeaux, nous souhaitons donner sous forme détaillée la trajectoire suivie depuis 20 ans.

Pour commencer, O. Tamarin [80] fut le premier du laboratoire IMS à mettre à profit les capteurs à ondes de Love en milieu liquide dans une configuration de type oscillateur (figure 1.12) et préalablement utilisé par C. Zimmermann [59] pour des applications de détection de composés chimiques à l'état de vapeur. Les solutions tests étaient directement injectées à la surface du capteur par micropipette (« drop-casting »). Un véhicule de test, permettant de connecter la ligne à retard à ondes de Love au sein de l'oscillateur, consistait en un PCB muni de ports SMA, sur lequel étaient reportées les connexions du capteur par « ball bonding ». Les contacts métalliques du capteur, faisant offices d'entrée-sortie électrique, étaient ensuite protégés par une cellule en Téflon ou en plexiglas et un joint d'étanchéité, laissant une ouverture au-dessus de la surface du capteur. Cette configuration amenait un recouvrement des transducteurs et des chemins de propagation par la solution liquide. Ceci avait pour effet de produire entre les IDTs d'entrée et de sortie un couplage électromagnétique, avec pour conséquence la détérioration du signal acoustique.

Néanmoins, ce problème fut résolu à l'aide de « baluns » dans le cadre de la thèse d'Olivier Tamarin.

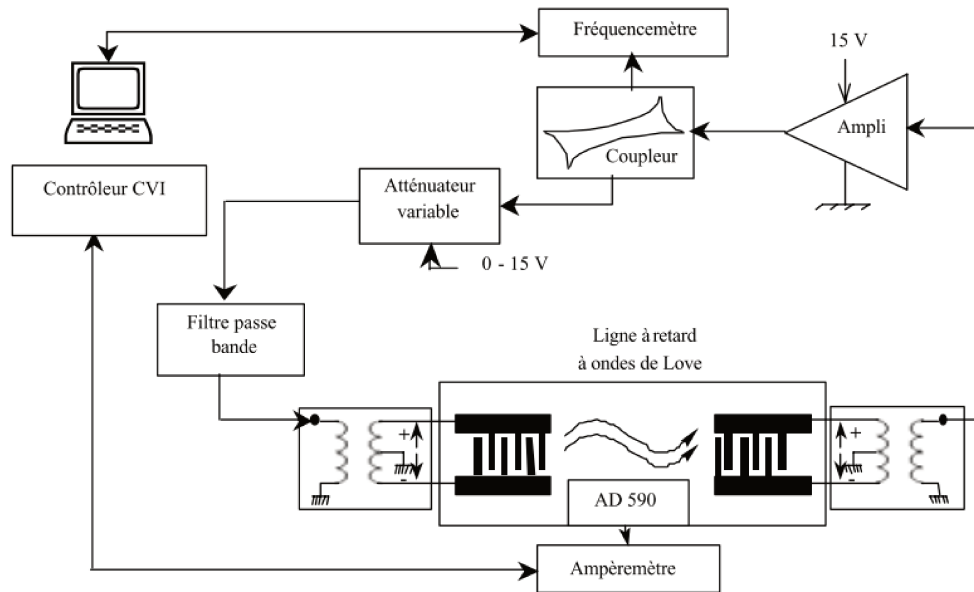


FIGURE 1.12 – Oscillateur utilisé par l'IMS pour les capteurs à ondes de Love en milieu liquide [80]

Les travaux de N. Moll [81] présentent deux améliorations : les contacts électriques d'entrée et de sortie de la ligne à retard par des pogopins (pointes de contact électrique à micro-ressort) et l'utilisation de cellules microfluidiques en PDMS. Cette cellule est présentée à la figure 1.13. La solution est déposée dans une cavité microfluidique ouverte sur le chemin acoustique. Des cavités fermées sont localisées au-dessus des transducteurs, séparées de la solution par des murets d'une centaine de micromètres de large environ. Cette méthode permet d'éviter les changements d'impédance des transducteurs et le couplage électromagnétique de l'entrée vers la sortie causé par la présence d'un liquide, supprimant le recours à des « baluns » et préservant la génération et la détection de l'onde.

Enfin, V. Raimbault [82] fut le premier à développer des cellules microfluidiques disposant d'un réseau de canaux, compatible avec l'utilisation d'un circuit de circulation permettant de réduire considérablement le volume mort de l'ordre de la cinquantaine de microlitres. Le système proposé par V. Raimbault est présenté sur la figure 1.14. Les travaux de thèse de H. Tarbague ont permis de développer des structures plus performantes pour répondre aux exigences de la détection de composés biologiques (cf. figure 1.15).

Si ces parois ont une épaisseur réduite ( $100 \mu\text{m}$ ), celles-ci induisent une atténuation de la propagation, classiquement mesurée à  $-5\text{dB}$ . Néanmoins, leur utilisation reste compatible en configuration oscillateur. Depuis, la constitution du PCB d'interfaçage entre le capteur



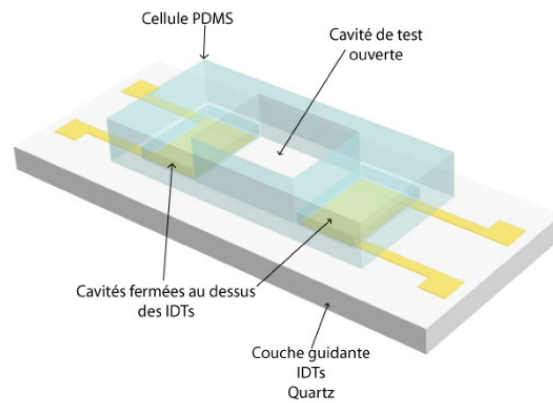


FIGURE 1.13 – Cellule PDMS pour dropcasting de N. Moll [81]

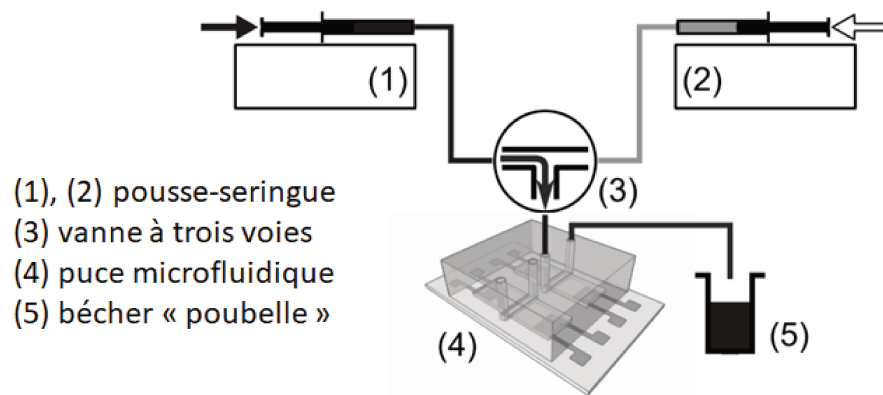


FIGURE 1.14 – Banc de mesure réalisé par V. Raimbault [82]

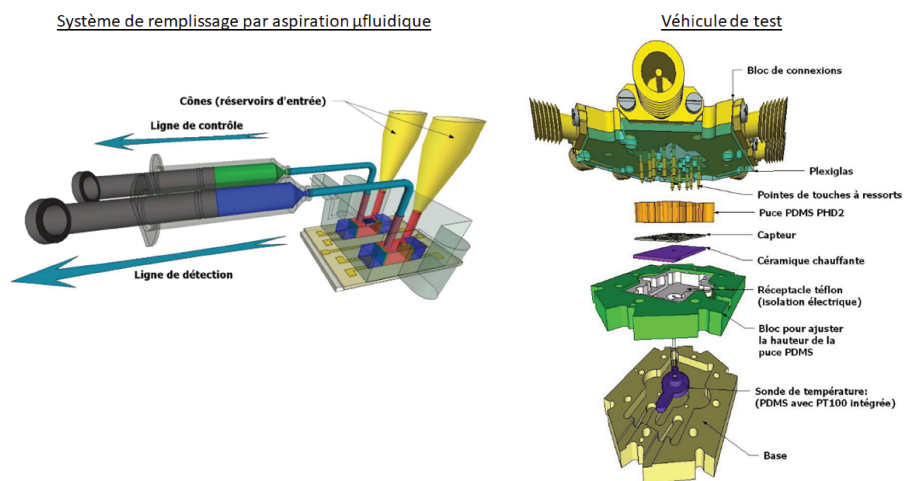


FIGURE 1.15 – Banc de mesure et véhicule de test réalisés par H. Tarbague [83]

et le système d'interrogation et l'utilisation des cellules microfluidiques ont évolué au sein de l'équipe. La version utilisée pour ces travaux est présentée sur la figure 1.16.

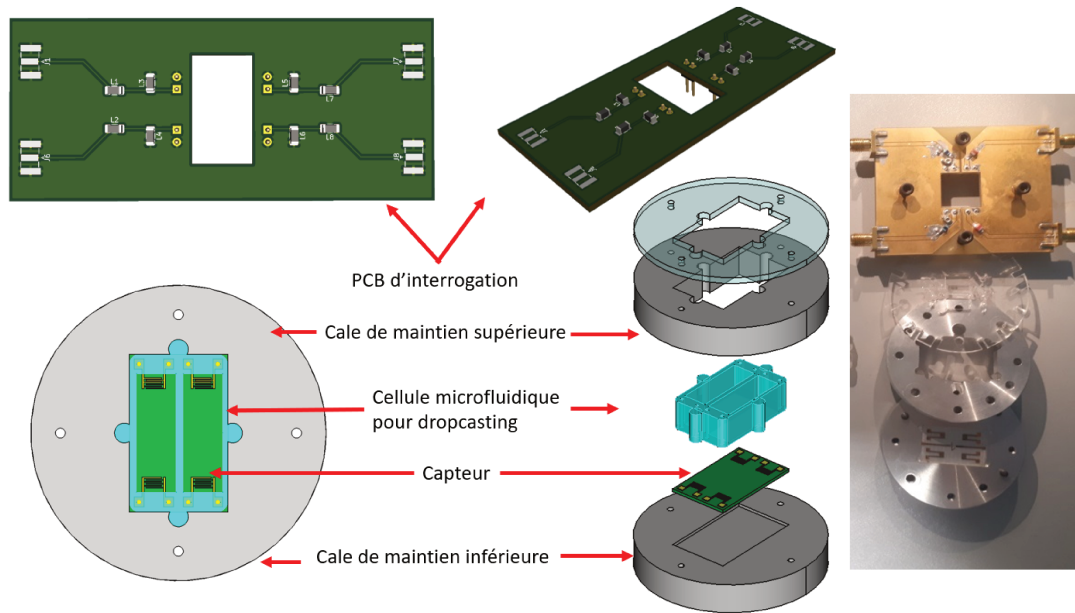


FIGURE 1.16 – Véhicule de test utilisé durant la thèse

Dans une configuration avec une puce microfluidique permettant un isolement de la chambre d'analyse vis-à-vis des IDTs, nous limitons notre mesure aux effets du liquide sur le chemin de propagation. Cette configuration oscillateur ne permet pas d'avoir une mesure des différents mécanismes d'interaction sur notre système en ligne à retard, puisque la seule information obtenue est la fréquence de résonance de l'oscillateur. Cette fréquence de résonance répond à la condition de Barkhausen. Cet état de fait démontre tout l'intérêt à s'orienter vers l'utilisation d'un système d'interrogation de l'ensemble des paramètres S de notre ligne à retard. Cette solution, via l'utilisation d'un analyseur de réseau vectoriel (VNA), offre l'avantage de pouvoir observer en mode dynamique l'évolution de l'ensemble des paramètres S et permet ainsi de dépasser les limitations liées à la configuration oscillateur. Cet avantage pousse l'intérêt des chercheurs à s'orienter vers des techniques d'interrogation de type « boucle ouverte » [23], [84].

## 1.5 Conclusion du chapitre

Ce chapitre nous a permis d'expliciter les différents enjeux et points problématiques du développement d'un capteur à ondes de Love, notamment pour des applications en milieu liquide. Nous avons pu remarquer que l'optimisation du capteur nécessite une phase de modélisation, l'utilisation d'une couche sensible, et de protocoles expérimentaux appropriés. La modélisation des capteurs à ondes de Love avec une approche purement analytique reste limitée, tandis que l'utilisation de la méthode des éléments finis tend à gagner de l'intérêt. L'utilisation de couches sensibles a fait l'objet de très nombreux travaux, portant majoritairement sur les propriétés physico-chimiques ou mécaniques des matériaux utilisés. En revanche, nous avons montré que l'intérêt des couches microstructurées reste un domaine relativement peu exploré, en particulier pour des milieux liquides. Cet état de fait justifie notre intérêt pour les couches mésoporeuses d'oxyde de titane, qui sont relativement inertes d'un point de vue chimique, mais possèdent des propriétés poreuses très intéressantes. De plus, ces couches ont déjà permis un gain en sensibilité en milieux gazeux, et ne semblent pas se dégrader en milieu liquide.

Enfin, nous avons retracé l'évolution des systèmes d'interrogation et des protocoles de mesures utilisés par le laboratoire IMS. Nous avons remarqué que l'instrumentation du capteur en configuration « boucle ouverte » (mesures au VNA), permet d'obtenir une signature plus riche qu'une configuration de type oscillateur. Un objectif secondaire de notre travail sera donc de proposer un nouveau protocole, compatible avec le milieu amazonien et capable d'enrichir la signature du capteur. Aussi, nous choisirons l'analyseur de réseau vectoriel comme instrumentation privilégiée.

# Chapitre 2

## Caractérisation de la réponse du capteur à ondes de Love

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Synthèse des mécanismes physiques constituant la réponse d'un capteur à ondes de Love . . . . .</b>	<b>29</b>
<b>2.2</b>	<b>Paramètres de conception influençant la réponse du capteur à ondes de Love . . . . .</b>	<b>31</b>
2.2.1	Effet de la géométrie du transducteur sur la réponse du capteur . . .	31
2.2.2	Effet de la couche guidante sur la réponse du capteur . . . . .	36
2.2.3	Effet de la couche sensible sur la réponse du capteur . . . . .	39
<b>2.3</b>	<b>Réponse du capteur à des changements de température . . . . .</b>	<b>40</b>
2.3.1	Méthode de mesure, matériels et capteurs utilisés . . . . .	41
2.3.2	Réponse du capteur à ondes de Love en fonction de la température .	44
2.3.3	Conclusion sur les caractérisations en sensibilité thermique . . . . .	47
<b>2.4</b>	<b>Réponse du capteur à ondes de Love en milieu liquide . . . . .</b>	<b>48</b>
2.4.1	Mise en œuvre expérimentale . . . . .	48
2.4.2	Mesure de l'impédance d'entrée du capteur en basse fréquence . . .	50
2.4.3	Réponse du capteur autour de la fréquence de résonance . . . . .	55
2.4.4	Conclusion sur la réponse du capteur à ondes de Love en fonction des propriétés mécaniques et diélectriques des milieux liquides . . .	61
<b>2.5</b>	<b>Conclusion du chapitre . . . . .</b>	<b>62</b>

---



## 2.1 Synthèse des mécanismes physiques constituant la réponse d'un capteur à ondes de Love

En préalable au développement de ce chapitre, nous proposons de détailler le fonctionnement d'un capteur à ondes de Love en configuration « ligne à retard ». Pour y parvenir, nous identifierons les différents mécanismes physiques qui constituent la réponse du capteur lors de son interrogation. Ces mécanismes physiques constituent des « quantités d'énergies » transitant dans la ligne à retard qui peuvent être perturbées par le milieu de détection et/ou la cible d'intérêt et sont à l'origine de la sensibilité globale du capteur. Ainsi nous pouvons identifier trois chemins de « conduction énergétique ».

Tout d'abord, chacun des IDTs du capteur est assimilable à un condensateur plan inter-digité. Ainsi, le champ électrique contenu dans chacune des capacités associées est le premier chemin de conduction d'énergie du capteur pouvant être perturbé. Les condensateurs plans interdigités sont des capteurs très couramment utilisés pour des détections chimiques ou biologiques en mesurant la variation de leur impédance électrique [85], [86]. Dans notre cas, l'impédance d'un IDT est modélisée par un schéma électrique équivalent composé de la capacité statique d'entrée et d'une impédance de rayonnement liée à la génération de l'onde électro-acoustique. L'impédance de rayonnement dépend des paramètres mécaniques des matériaux supportant le transducteur. Ensuite, l'onde électro-acoustique générée va se propager le long du chemin acoustique, en étant atténuée et retardée en fonction des paramètres des matériaux et du milieu rencontrés. Nous identifions ce transfert d'énergie électro-acoustique le long de la ligne à retard comme le second chemin de conduction énergétique et il constitue le principal moyen de détection (c.-à-d. la principale énergie pouvant être perturbée). Enfin, le couplage électromagnétique induit entre les deux capacités électriques des IDTs séparées par le milieu constituant le capteur (dont principalement le chemin acoustique) et son environnement (le milieu liquide pour nos applications) génèrent un troisième chemin de conduction d'énergie au sein du capteur. Le schéma de la figure 2.1 synthétise ces trois transferts d'énergies au sein du dispositif à ondes de Love.

La figure 2.2 précise le bilan d'énergie global dû aux mécanismes présentés à la figure 2.1 et son influence sur les paramètres  $S$  du capteur. Le paramètre  $S_{11}$  (l'impédance d'un IDT, et plus particulièrement de l'IDT d'entrée) est sensible aux paramètres électriques du liquide, mais également aux paramètres mécaniques autour de la fréquence de transduction  $f_r$  (dus à l'impédance de rayonnement). La perturbation du paramètre  $S_{11}$  impacte l'énergie transférée entre les IDTs d'entrée et de sortie et donc modifie le paramètre  $S_{21}$ . Les deux chemins de transferts d'énergies vers la sortie : le couplage électromagnétique et l'onde électro-acoustique, sont perturbés par les propriétés diélectriques et acoustiques du milieu et par le mécanisme de détection. Ces énergies de transit, recombinaées au niveau du transducteur de sortie, sont ainsi mesurables en déterminant le paramètre  $S_{21}$  du capteur.

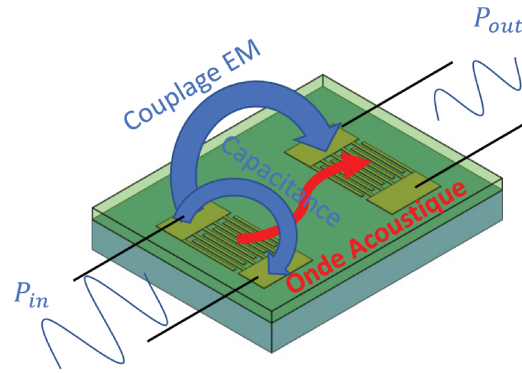


FIGURE 2.1 – Représentation des transferts d'énergies électromagnétiques et mécaniques existants dans un capteur à ondes de Love. Couplage EM (couplage électromagnétique), capacitance (impédance).

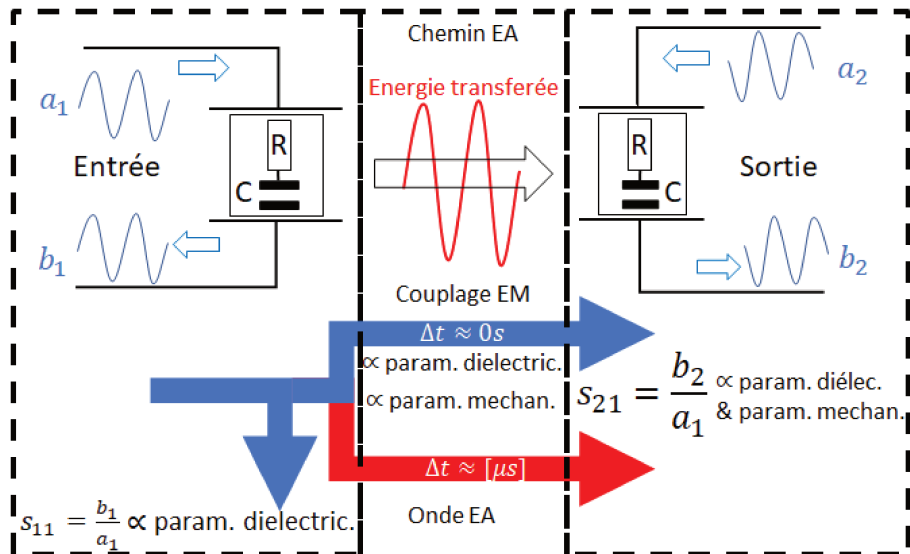


FIGURE 2.2 – Diagramme de transfert d'énergies (power Flow Chart) d'un capteur à ondes de Love

L'utilisation de techniques d'analyses plus fines peut permettre d'appréhender plus en détail les résultats. En effet, le temps de transit de l'onde électro-acoustique entre les IDTs d'entrée et de sortie est habituellement de l'ordre de quelques microsecondes pour nos capteurs, contrairement au temps d'établissement du couplage électromagnétique de l'entrée vers la sortie qui est quasiment instantané. Cette différence signifie que ces énergies sont séparables dans le temps en utilisant des méthodes de filtrages numériques permettant d'isoler et d'identifier chacune des énergies de transit comme le montre la figure 2.3.

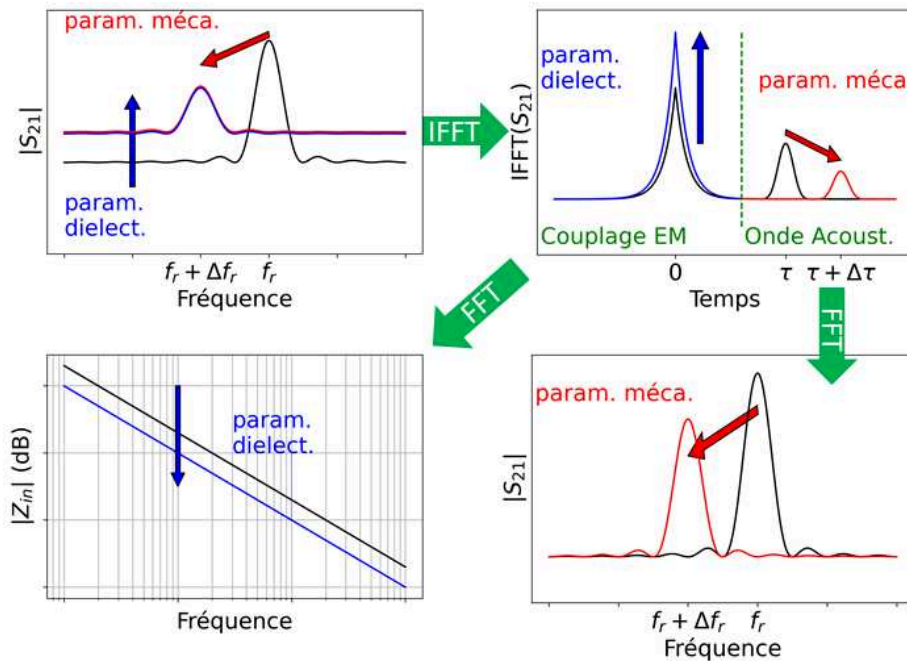


FIGURE 2.3 – Paramètres physiques d'un liquide influençant la réponse énergétique en transmission ( $S_{21}$ ) du capteur à ondes de Love. Décomposition de la signature temporelle de la ligne à retard.

## 2.2 Paramètres de conception influençant la réponse du capteur à ondes de Love

### 2.2.1 Effet de la géométrie du transducteur sur la réponse du capteur

Les doigts métalliques des IDTs sont déposés directement sur la surface du substrat piézoélectrique de quartz de coupe AT. Une couche guidante d'oxyde de silicium est déposée par PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) sur les transducteurs



et des pads sont libérés pour permettre l'accès électrique du capteur. Afin de garantir une adhérence optimale entre les matériaux, les métallisations des IDTs sont composées de trois couches d'épaisseurs différentes : un premier « flash » de titane sur environ 30 nm, puis une couche d'or assurant une bonne conductivité électrique, sur environ 100 nm d'épaisseur, puis de nouveau un « flash » de 10 nm de titane pour garantir une bonne adhérence du  $SiO_2$  sur les IDTs. Pour générer une onde acoustique, une différence de potentiel est obligatoire toutes les demi-longueurs d'onde. Ainsi, deux doigts sont nécessaires pour générer cette tension, avec une distance physique d'une demi-longueur d'onde.

Néanmoins, cette périodicité à deux doigts maximise les réflexions acoustiques causées par la différence des propriétés mécaniques (impédance acoustique) entre la métallisation et la couche guidante, tel que présenté à la figure 2.4a. Aussi, l'utilisation de doigts doublés (cf. figure 2.4b) permet de limiter ces effets de réflexions causés par le transducteur. L'utilisation de doigts de type SPUDTs (Single Phase UniDirectional Transducer) comme le montre la figure 2.4c), met à profit les phénomènes de réflexions afin de contraindre la propagation de l'onde dans un seul sens, plutôt que d'avoir une génération de chaque côté du transducteur.

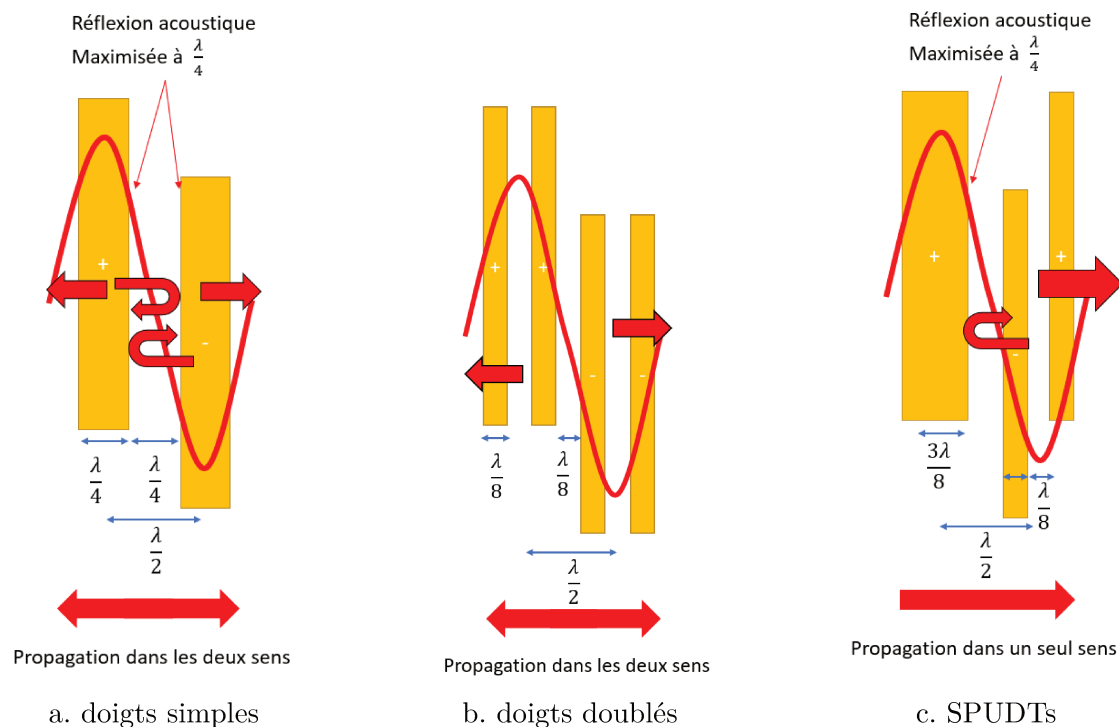


FIGURE 2.4 – Configurations possibles de doigts interdigités

La longueur d'onde est donc fixée par la périodicité spatiale introduite par la répétition des doigts inter-digités. La vitesse de l'onde acoustique étant fixée par les matériaux, la longueur d'onde est donc directement proportionnelle à la fréquence  $f_r$  du minimum de pertes d'insertions. La finesse des géométries réalisées étant très bien contrôlée par les

technologies de dépôts et masquages, une très faible variabilité en ressort pour des largeurs de doigts de l'ordre du micromètre. Aussi, il fut décidé par le laboratoire IMS d'utiliser des dispositifs à ondes de Love ayant une longueur d'onde de  $40 \mu m$ , soit des doigts d'une largeur de  $5 \mu m$  dans une structure double doigts.

La répétition de  $N$  doigts correspond à  $N$  sources ultrasonores, et fixe donc le coefficient de qualité. Le spectre ainsi généré peut être modélisé par l'équation suivante :

$$S_{21} = A \cdot \left( \frac{\sin(N \cdot 2\pi(f - f_r)/f_r)}{N \cdot 2\pi(f - f_r)/f_r} \right)^2 \tag{2.1}$$

avec :

- $N$  : nombre de doigts (ou de paire de doigts)
- $f_r$  : fréquence de résonance, située au centre du sinus cardinal au carré
- $f$  : fréquence
- $A$  : coefficient de pertes d'insertion

L'onde générée par le transducteur d'entrée est réfléchiée par le transducteur de sortie. Cette énergie acoustique va également revenir sur le transducteur d'entrée, pour éventuellement être encore réfléchiée avant de rejoindre les IDTs de sortie. Ce phénomène est appelé triple transit écho (TTE<sup>1</sup>) et vient perturber la propagation directe de l'onde acoustique et donc le spectre, tel que schématisé à la figure 2.5.

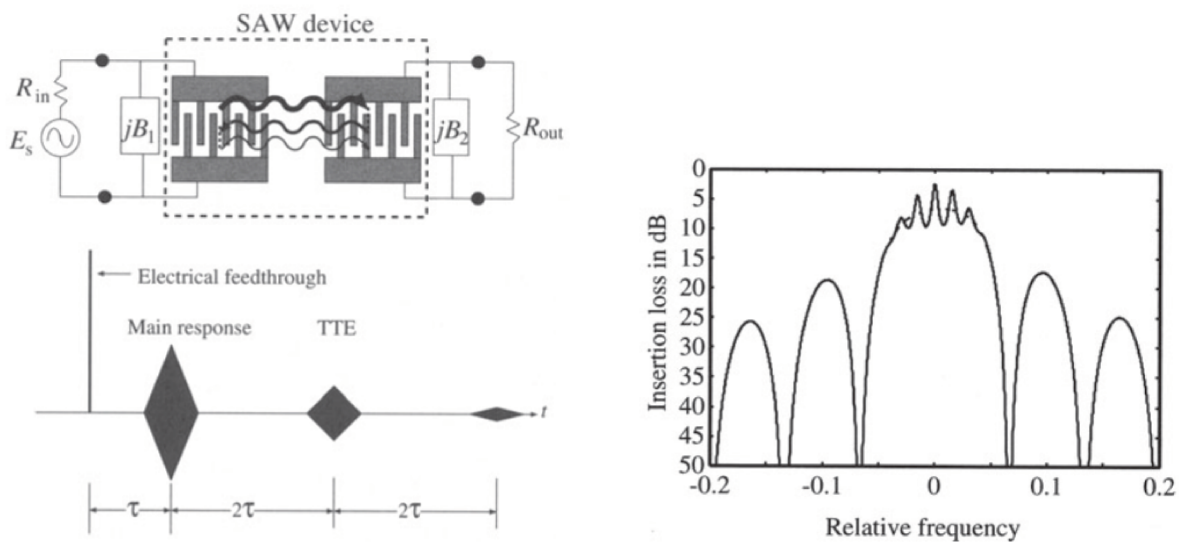


FIGURE 2.5 – Triple transit d'une onde acoustique, effet sur le spectre en fréquence [1]

1. Triple Transit Echo

Ces réflexions peuvent cependant être utilisées comme avantage. En effet, des métallisations posées avant le transducteur d'entrée et après le transducteur de sortie peuvent également servir à générer des réflexions constructives et ainsi détourner l'utilisation de la ligne à retard en résonateur, améliorant ainsi le coefficient de qualité. Ces différentes géométries changent légèrement la répartition de l'énergie électrique et donc vont changer l'impédance présentée par les transducteurs.

La longueur d'ouverture des doigts influence directement la diffraction de l'onde acoustique comme présenté dans la figure 2.6. Une plus grande ouverture permettra à l'onde d'être plus directive et donc limitera les pertes introduites par la non-récupération par le transducteur de sortie de l'énergie diffractée.

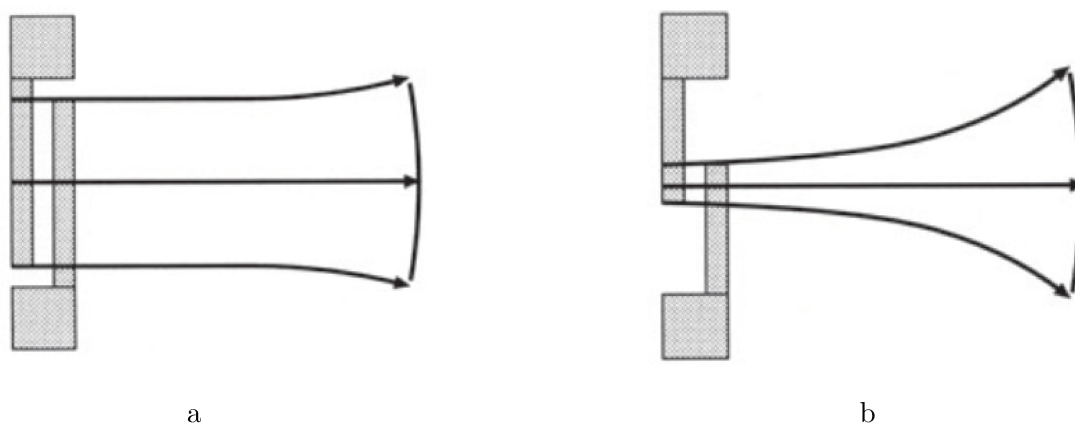


FIGURE 2.6 – Effet de l'ouverture des IDTs sur la directivité [1]

Une ouverture plus importante des doigts permet une répartition plus importante de la surface d'énergie et augmente donc de façon considérable la capacité électrique présentée par le transducteur, augmentant également la sensibilité du capteur à des variations diélectriques des matériaux ou bien du milieu.

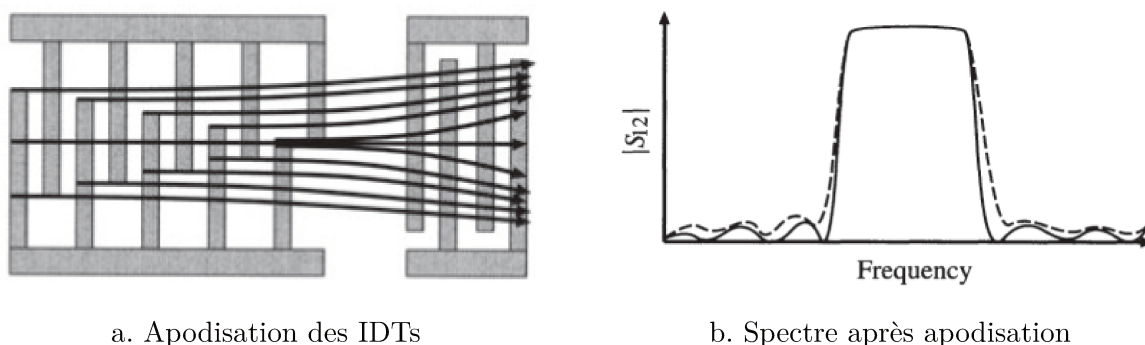


FIGURE 2.7 – Effet de l'apodisation des IDTs sur le spectre [1]

Des techniques d'apodisation de l'ouverture existent et permettent de contrôler la forme du spectre afin d'obtenir des gabarits plus proches du carré, (cf. figure 2.7). Néanmoins, ces techniques limitent la distance entre les deux transducteurs, puisqu'une apodisation va engendrer un phénomène de diffraction de l'onde, qui ne va plus seulement se propager vers le transducteur de sortie, mais également vers les bords latéraux, tel que nous pouvons l'observer à la figure 2.6. Or, le niveau minimal de détection du transducteur en fonctionnement « capteur », dépend de cette longueur critique du chemin acoustique. En effet, pour une perturbation donnée, une longueur plus importante du chemin acoustique permet une augmentation de l'atténuation du signal et un retard plus important de l'onde acoustique. Aussi, cette technique d'apodisation n'est pas utilisable pour les capteurs à ondes de surface.

La géométrie utilisée par le laboratoire IMS et pour ces travaux de thèse est présentée à la figure 2.8. Avec une longueur d'onde de  $40\mu\text{m}$  et pour 88 doigts doublés, la fréquence est centrée à 130 MHz en SSBW (sans couche guidante) avec un coefficient de qualité d'environ 87.

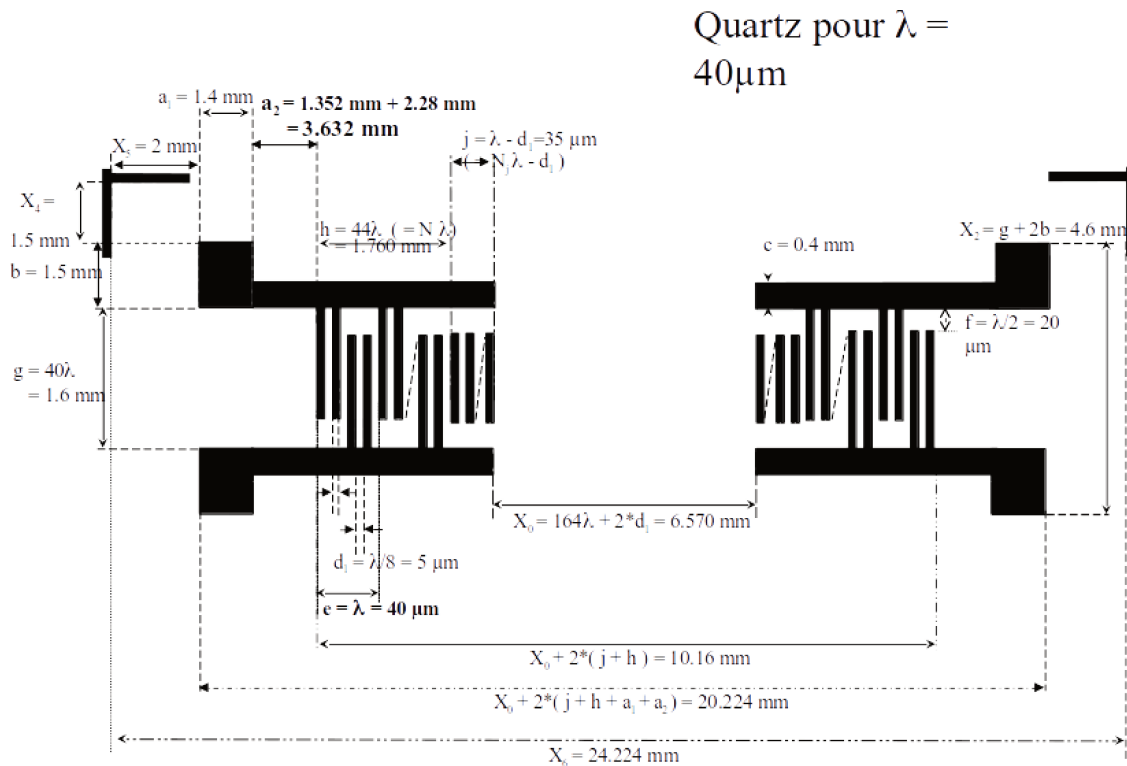


FIGURE 2.8 – Géométrie des capteurs utilisés et réalisés par le laboratoire IMS et le LAAS

### 2.2.2 Effet de la couche guidante sur la réponse du capteur

De toutes les composantes du capteur à ondes de Love, la couche guidante est la partie la moins bien contrôlée et pourtant la plus critique. En effet, les technologies de dépôts planaires garantissent des géométries de transducteurs extrêmement bien maîtrisées. Pour autant, les techniques de dépôts en couches minces restent sujettes à de nombreuses variations.

Comme présenté dans le chapitre 1, la couche guidante modifie le mode de l'onde SSBW du quartz en une onde de Love par couplage acoustique. Le couplage mécanique entre ces deux couches nécessite une vitesse d'onde acoustique de volume TH plus importante dans le quartz que dans la couche guidante. Or, une couche guidante d'oxyde de silicium amorphe permet à la fois une adhérence optimale avec le quartz (qui est du  $SiO_2$  cristallin), mais aussi un bon couplage mécanique, puisque la vitesse de l'onde de volume TH est de l'ordre de  $3500 \text{ m.s}^{-1}$  dans le  $SiO_2$  amorphe alors qu'il est de l'ordre de  $5100 \text{ m.s}^{-1}$  dans le quartz en coupe AT. Plusieurs matériaux et procédés sont utilisés pour réaliser des couches guidantes. Le matériau le plus utilisé est le  $SiO_2$  en couche mince, réalisé par des procédés de croissances ou de dépôts [41], [44], [87].

Les équations de dispersions développées par C. Zimmermann [59] permettent une première approximation de la célérité de l'onde de Love piégée dans une couche guidante de  $SiO_2$ . Le couplage de l'onde acoustique est limité par son épaisseur. En effet, cette épaisseur conditionne l'apparition de modes supérieurs, mais également le maximum d'énergie disponible à la surface libre du  $SiO_2$ . Ainsi, l'énergie accessible au milieu de détection est maximisée et par conséquent permet un optimum de la sensibilité du capteur.

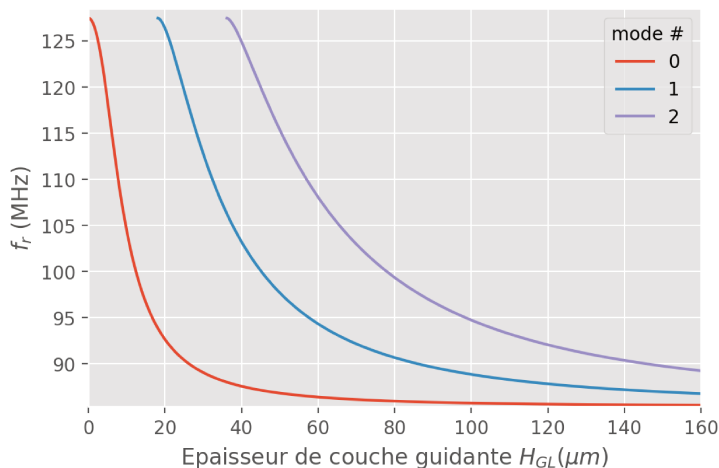


FIGURE 2.9 – Fréquence de résonance d'un capteur à ondes de Love en fonction de l'épaisseur de couche guidante (courbes adaptées de [59]) à longueur d'onde fixe ( $40 \mu m$ )

La figure 2.9 présente l'évolution de la fréquence de résonance du capteur à longueur d'onde fixe ( $40\mu m$ ), en fonction de l'épaisseur de la couche guidante de  $SiO_2$  ( $H_{GL}^2$  en  $\mu m$ ), calculée avec les équations analytiques développées par C. Zimmerman [59]. Il peut être noté que les modes secondaires n'apparaissent qu'à partir d'une épaisseur de couche guidante de  $20\mu m$ , bien au-dessus des capacités de dépôt par PECVD.

Nous constatons que l'augmentation de l'épaisseur de la couche guidante diminue la célérité de l'onde et donc la fréquence de résonance  $f_r$  du capteur. La fréquence de nos dispositifs est ainsi bornée entre 130 MHz et 85 MHz, soit respectivement la fréquence de l'onde TH dans le quartz et celle de la couche guidante de  $SiO_2$ . En étudiant la dérivée de cette fréquence par rapport à l'épaisseur de la couche guidante, nous pouvons obtenir la sensibilité du capteur à des variations de paramètres mécaniques, d'où l'existence d'une épaisseur optimale en sensibilité. Ici, comme le montre la figure 2.10, la sensibilité optimale semble être atteinte à environ  $6.1\mu m$  d'épaisseur de  $SiO_2$ , ce qui conduit à une fréquence optimale d'environ 115 MHz.

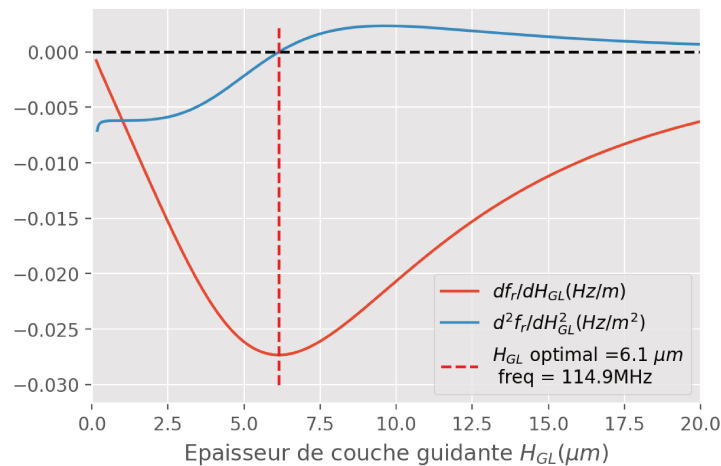


FIGURE 2.10 – Variation de la fréquence de résonance en fonction de l'épaisseur de couche guidante à longueur d'onde fixe ( $40\mu m$ )

Les caractéristiques de la couche guidante modifient également la capacité présentée par le transducteur. En effet, une épaisseur importante de couche guidante a pour effet d'augmenter la valeur de la capacité. Cependant, à notre connaissance, il n'existe pas de modèle analytique correspondant à notre cas qui pourrait être utilisé.

La figure 2.11a et la figure 2.11b présentent respectivement des résultats de mesures expérimentales de la fréquence de résonance  $f_r$  et de la capacité en basse fréquence pour plusieurs capteurs présentant des épaisseurs de couches guidantes différentes. La dispersion des mesures que nous observons, notamment pour la capacité d'un transducteur, peut avoir

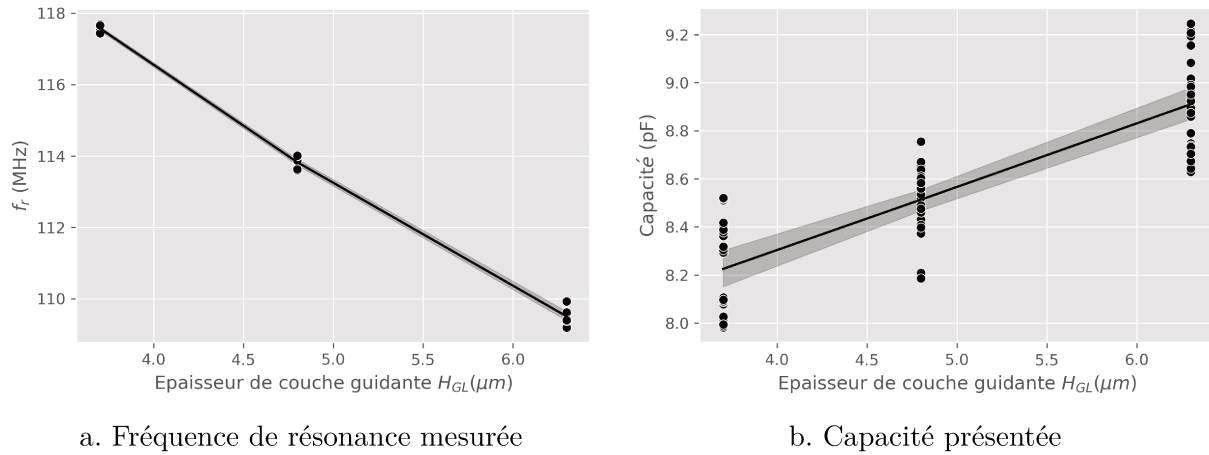


FIGURE 2.11 – Fréquence de résonance et capacité mesurées en fonction de l'épaisseur de couche guidante pour les capteurs à ondes de Love utilisés durant nos travaux de thèse

plusieurs origines, dont la mesure en elle-même. Néanmoins, un facteur important peut être la dispersion technologique, notamment de l'épaisseur de la couche guidante. Afin de supprimer ces effets, nous pourrions mesurer une épaisseur de couche moyenne sur chaque capteur, mais une méthode encore plus simple consiste à utiliser la fréquence de résonance comme indicateur direct de l'épaisseur de la couche guidante et ainsi obtenir la figure 2.12.

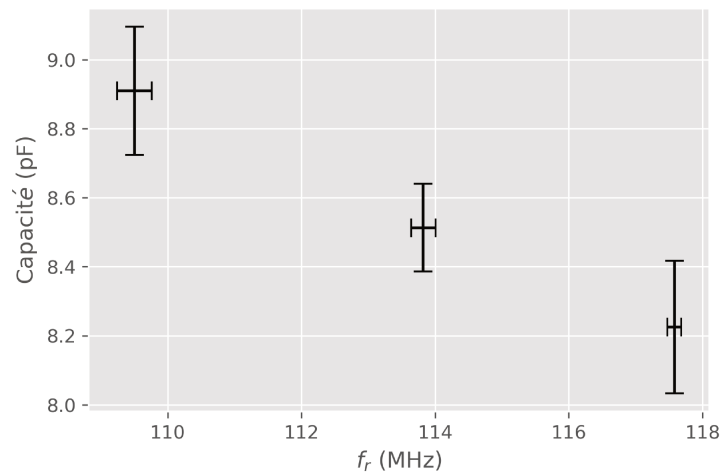


FIGURE 2.12 – Capacité en basse fréquence présentée par le capteur en fonction de sa fréquence de résonance  $f_r$

### 2.2.3 Effet de la couche sensible sur la réponse du capteur

La couche sensible a pour fonction première d’optimiser la sensibilité ou la sélectivité du capteur. Une manière d’accroître la sensibilité consiste à favoriser le couplage acoustique de l’onde au sein de la couche sensible. Ainsi l’énergie mécanique piégée à la surface du capteur est plus importante, ce qui augmente les interactions de l’onde avec le milieu où s’opère la détection.

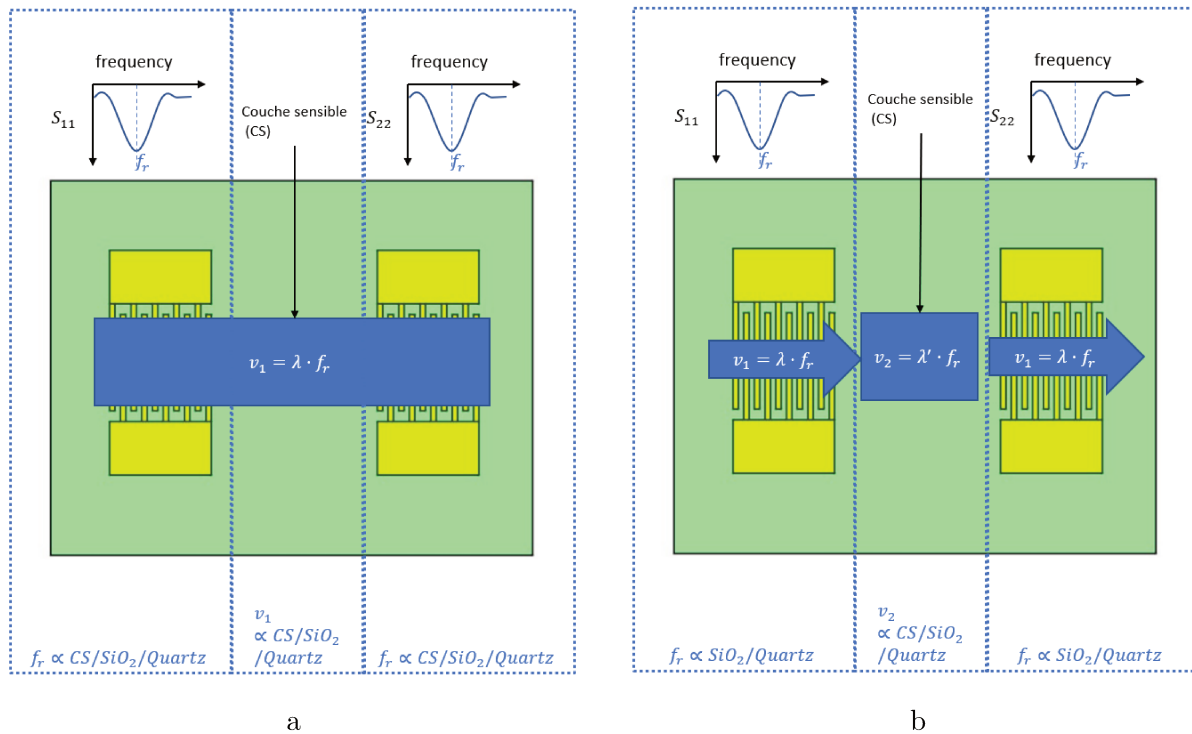


FIGURE 2.13 – Configurations possibles de la position des couches sensibles

Le positionnement de la couche sensible sur la ligne à retard modifie les caractéristiques de la réponse du capteur à ondes de Love. En effet, si la couche sensible est déposée sur l’ensemble de la ligne à retard incluant les IDTs d’émission et de réception, ainsi que le chemin de propagation (cf. figure 2.13a), alors la célérité de l’onde générée dépendra du couplage mécanique de la tri-couche quartz- $SiO_2$ -couche sensible. Dans cette configuration, la fréquence de résonance  $f_r$  sera substantiellement modifiée en fonction des interactions entre la couche sensible et le milieu de détection, comme les vitesses de phase et amplitude de l’onde qui se propage. Dans une seconde configuration, pour des transducteurs de type bicouche quartz- $SiO_2$ , lorsque la couche sensible n’est déposée que sur le chemin de propagation (cf. figure 2.13b), l’onde subit un changement de vitesse de phase et d’amplitude dû à un couplage acoustique de l’onde avec la couche sensible lors de sa propagation, l’onde est donc retardée. La fréquence de résonance du capteur n’est pas impactée dans



cette configuration dans le cas d'un système monomode, pour lequel les phénomènes de couplage avec la couche sensible ne changent pas le mode de l'onde acoustique, ce qui est le cas de nos travaux. Cependant, dans le cas de dépôts expérimentaux de couches sensibles, les effets du protocole et des contraintes mécaniques exercées sur la surface du capteur peuvent également modifier la fréquence de résonance.

Pour certaines applications, il peut être intéressant de choisir la seconde configuration (couche sensible entre les IDTs) quand le besoin en sensibilité n'est pas rédhibitoire, pour avoir un capteur « multiparamètres ». En effet, la sensibilité fréquentielle des IDTs, sans couche sensible, au niveau de la génération de l'onde pourrait être directement comparée à des changements de phase causés par des variations de vitesse dues à la propagation de l'onde le long du chemin acoustique recouvert de la couche sensible. Ainsi, plusieurs paramètres, avec et sans couche sensible, peuvent être mesurés par un seul capteur en utilisant une instrumentation en boucle ouverte permettant d'observer chaque facteur séparément.

### 2.3 Réponse du capteur à des changements de température

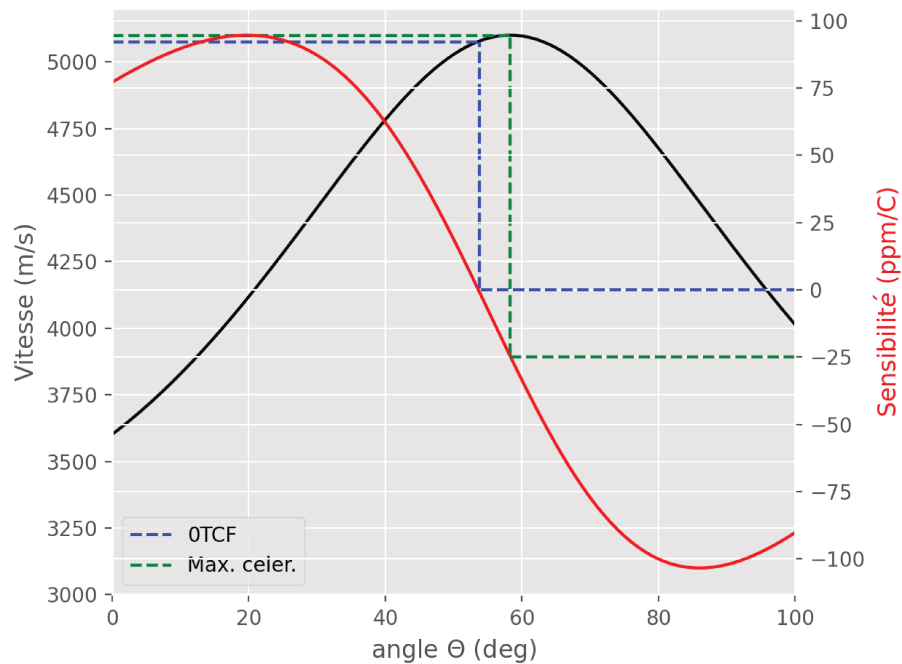


FIGURE 2.14 – Vitesse de phase de l'onde TH et sensibilité thermique du quartz en fonction de l'angle  $\Theta$  de la coupe cristallographique

Une première application simple de caractérisation du capteur est la mesure de sa sensibilité thermique. Il s'agit d'un travail classique, très bien documenté [58], [59], [88], [89] mais qui reste un passage obligatoire à la caractérisation de tout capteur. À l'aide des équations développées par C. Zimmerman, des équations de Fahmy *et al.* modélisant la rotation cristallographique du quartz [90] et aussi des travaux de R. Bechmann [91] nous indiquant les coefficients de dilatation thermique des paramètres mécaniques du quartz, nous pouvons obtenir la figure 2.14 qui représente la vitesse de phase de l'onde TH en fonction du second angle de rotation d'Euler ( $\Theta$ ), ainsi que la sensibilité relative du quartz à une variation de température d'un degré Celsius.

La coupe AT du quartz, selon sa définition cristallographique, c'est-à-dire avec des angles d'Euler précis ( $90^\circ$ ,  $54.75^\circ$ ,  $0^\circ$ ) permet d'atteindre un coefficient de sensibilité thermique du quartz quasiment nul. Cependant, la coupe cristallographique utilisée usuellement pour la génération d'une onde de Love et exploitée dans nos travaux, permet d'atteindre le maximum de vitesse de phase de l'onde de volume TH, mais n'est pas compensée en température. Il s'agit de la coupe ( $90^\circ$ ,  $58.5^\circ$ ,  $0^\circ$ ) qui est la plus répandue sur le marché.

L'utilisation du  $SiO_2$  en tant que couche guidante prend davantage de sens pour la mise en œuvre de nos capteurs. En effet, ce matériau possède une variation positive de son paramètre de cisaillement en fonction de l'augmentation de la température [92]. Selon C. Zimmermann *et al.*, son utilisation comme couche guidante de  $4 \mu m$  d'épaisseur sur un substrat de quartz de coupe cristallographique AT ( $90^\circ$ ,  $58.5^\circ$ ,  $0^\circ$ ) permet d'obtenir un capteur à ondes de Love thermo-compensé [59].

### 2.3.1 Méthode de mesure, matériels et capteurs utilisés

Pour nos expérimentations, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un VNA Copper Mountain Planar 304/1 et d'un véhicule de test conçu et réalisé par l'IMS et déjà présenté à la figure 1.16 du chapitre 1, page 25. Dans le cadre de nos tests en température, nous n'avons pas utilisé de cellule microfluidique en PDMS. Les mesures ont nécessité vingt-trois capteurs issus de cinq lots issus de sessions de fabrications différentes (RUN technologiques).

Deux méthodes de mesure ont été expérimentées :

- La première méthode de mesure utilise une étuve, avec une montée en température par paliers manuels de  $5^\circ C$ , avec un temps de stabilisation de 15 minutes à chaque palier. Ce temps de stabilisation s'avère suffisant pour garantir une bonne reproductibilité de nos mesures.
- La seconde méthode repose sur un système réalisé par J.-L. Lachaud, inspiré des travaux de Tarbague *et al* [83] et initialement conçu pour réguler en température le capteur à l'aide d'une résistance chauffante placée sous la ligne à retard en uti-

lisant un capteur de température « PT100 ». Pour notre capteur à ondes de Love de  $500\mu m$  d'épaisseur environ, la température imposée par la résistance chauffante est très rapidement répartie sur l'ensemble du dispositif. Ce second système permet d'obtenir des résultats très rapides, avec un temps de régulation thermique de l'ordre de 5 minutes.

Les études comparatives n'ont pas permis de montrer de différences probantes entre les deux méthodes sur la réponse en régime permanent du capteur, aussi leurs résultats sont présentés sans distinction.

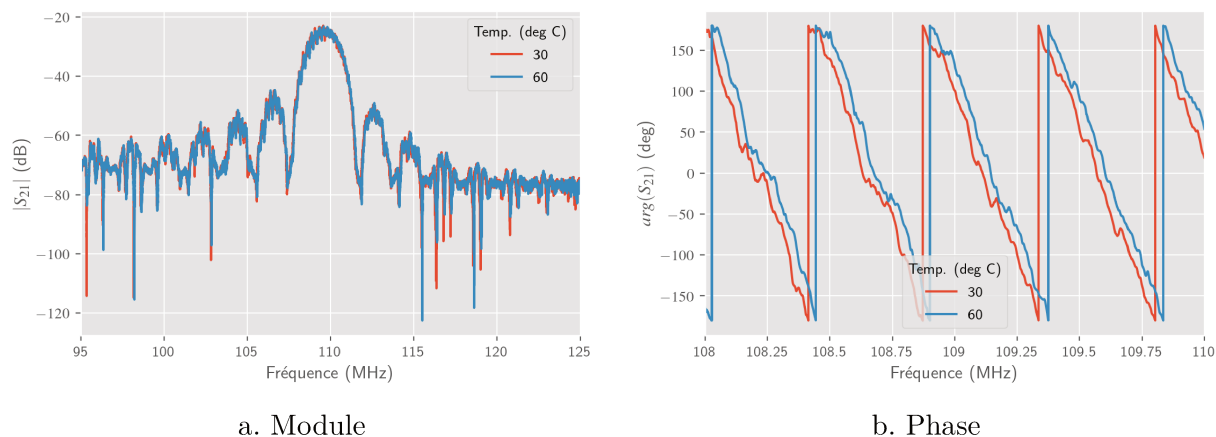


FIGURE 2.15 – Spectre fréquentiel de la réponse en transmission du capteur ( $S_{21}$ ) en fonction de la température

La figure 2.15 présente le spectre de la réponse en transmission ( $S_{21}$ ) du capteur pour deux températures à  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nous pouvons observer que les réponses sont très bruitées. Deux origines sont probablement à la source de ces perturbations. Tout d'abord, de multiples réflexions de l'onde acoustique viennent se superposer au signal de propagation  $S_{21}$  initial. Ces réflexions sont produites par les IDTs (Triple transit et multiples) et par les bords du capteur. Ensuite, le niveau de bruit du milieu environnant produit par un couplage électromagnétique entre l'entrée et la sortie du capteur. Afin de mieux appréhender ces sources de perturbations, l'observation de la transmission d'énergie entre les IDTs d'émission et de réception dans le domaine temporel pourrait permettre d'identifier, voire d'isoler les pics de transmission d'énergie.

La figure 2.16 présente le spectre temporel du paramètre  $S_{21}$  obtenu après une transformée de Fourier inverse du spectre fréquentiel  $S_{21}$ . Nous pouvons observer que plusieurs pics sont facilement identifiables compte tenu de la vitesse de propagation des ondes mécaniques et électromagnétiques, mais aussi de la configuration géométrique du capteur. Ainsi, nous pouvons distinguer l'énergie associée au couplage électromagnétique autour de

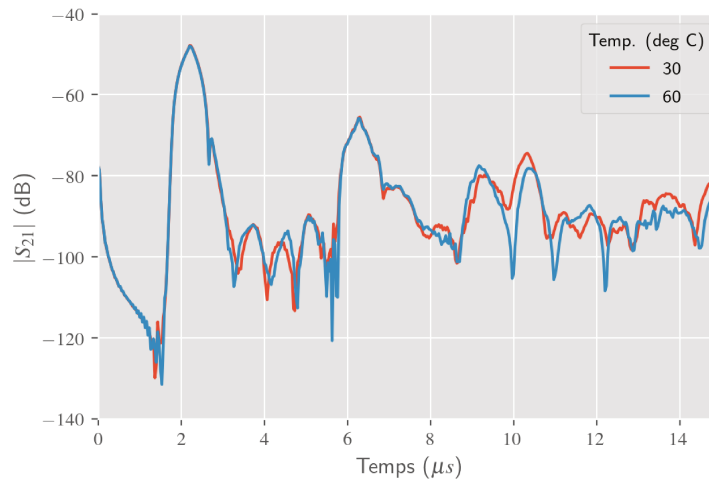


FIGURE 2.16 – Spectre de la réponse en transmission ( $S_{21}$ ) du capteur dans le domaine temporel (*IFFT* du paramètre  $S_{21}$  fréquentiel)

$t = 0s$ . L'énergie de l'onde acoustique principale arrive à partir de  $2 \mu s$ , puis les réflexions de triple transit à partir de  $6 \mu s$ .

Aussi, un moyen simple de supprimer les contributions identifiées comme du bruit, consiste à utiliser une bande passante pertinente sur les fréquences intermédiaires (IF bandwidth) configurable au VNA. Cependant, cette méthode ne permet pas de supprimer le couplage électro-magnétique, pourtant responsable de la majorité du bruit et réduit la stabilité des mesures en limitant le temps d'établissement de l'onde reçue par le VNA. Pour ne pas tenir compte du bruit associé au couplage électromagnétique, le filtrage temporel (Time-Gating) est une méthode simple, qui revient à ne garder le spectre temporel que sur une plage déterminée. Pour notre application, le seul signal utile au sens acoustique, est compris entre  $1.25$  et  $3.5 \mu s$ , aussi nous supprimons tous les signaux en dehors de ces bornes. De nouvelles méthodes utilisant des techniques de filtrage plus avancées, telles que des filtres de type Tukey ou Blackman, sont actuellement en cours de développement, mais restent à améliorer.

La figure 2.17 correspond au spectre fréquentiel du paramètre  $S_{21}$  après correction numérique par Time-Gating. Le signal après filtrage devient complètement assimilable à un sinus cardinal au carré tel que nous pouvons l'observer dans la littérature. C'est à partir de ce signal corrigé que les analyses de nos expérimentations seront effectuées pour la réponse en transmission ( $S_{21}$ ) du capteur.

Ainsi, On obtient numériquement la fréquence  $f_r$  et l'atténuation minimale du module du paramètre  $S_{21}$  ou  $S_{12}$  à cette fréquence, et le module des paramètres  $S_{11}$  et  $S_{22}$ . La mesure de la phase est obtenue après avoir d'abord cherché une fréquence permettant

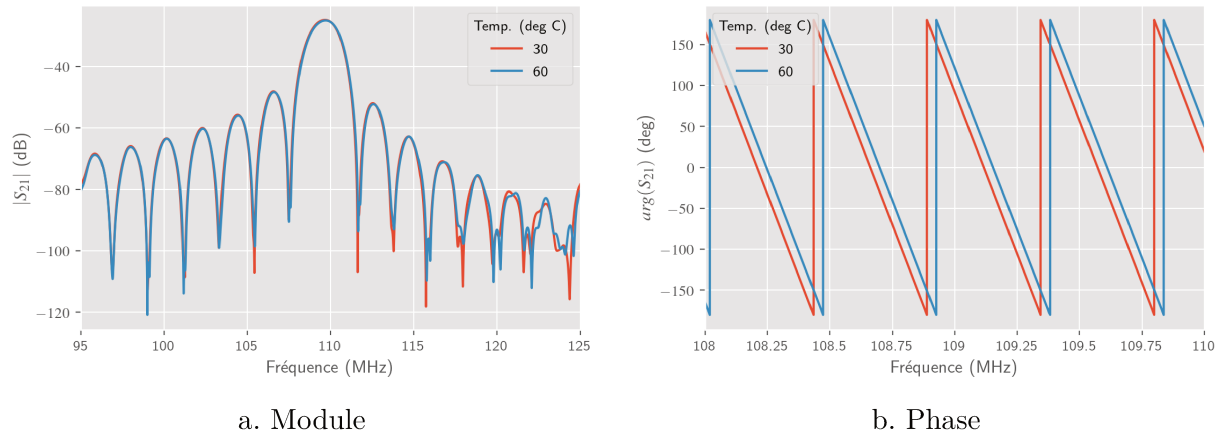


FIGURE 2.17 – Spectre fréquentiel de la réponse en transmission du capteur ( $S_{21}$ ) en fonction de la température après filtrage temporel (Time Gating)

d’obtenir une phase de 0 degrés sur le paramètre  $S_{21}$  ou  $S_{12}$  de la mesure de référence dans l’air. L’ensemble des mesures de la phase sont ensuite réalisées à cette fréquence. La fréquence de référence de phase permet d’éviter les sauts de phases qui nuiraient à la lecture des résultats et permet également une bonne précision lors des comparaisons entre plusieurs mesures. La différence entre les mesures de la référence et de la solution test est ensuite calculée. Puis nous réitérons cette méthode de mesure à un autre capteur ou une nouvelle solution. La méthode décrite ci-dessus est schématisé sur la figure 2.18.

### 2.3.2 Réponse du capteur à ondes de Love en fonction de la température

Les figures 2.19a et 2.19b présentent respectivement les résultats de variations relatives de fréquence de résonance et de phase du capteur en fonction de la température, avec la réponse à 30 °C comme référence. Pour représenter les différents capteurs, nous faisons le choix de les classer en fonction de leur fréquence de résonance (à température ambiante) comme étant représentative de l’épaisseur « moyenne » de leur couche guidante. Ainsi, nous obtenons un classement plus représentatif de la réalité des dispositifs. En effet, nous avons remarqué que des capteurs issus d’un même lot (donc avec une épaisseur de couche guidante supposée similaire) ne présentaient pas la même réponse.

Les résultats obtenus indiquent une variation linéaire de la fréquence de résonance et de la phase en fonction de la température sur la plage observée, de 30 à 60 °C. Nous observons que le coefficient directeur de ces droites semble dépendre de la fréquence de résonance et donc de l’épaisseur effective de couche guidante. La dispersion de mesure est considérablement plus importante pour la fréquence de résonance, explicable par le faible

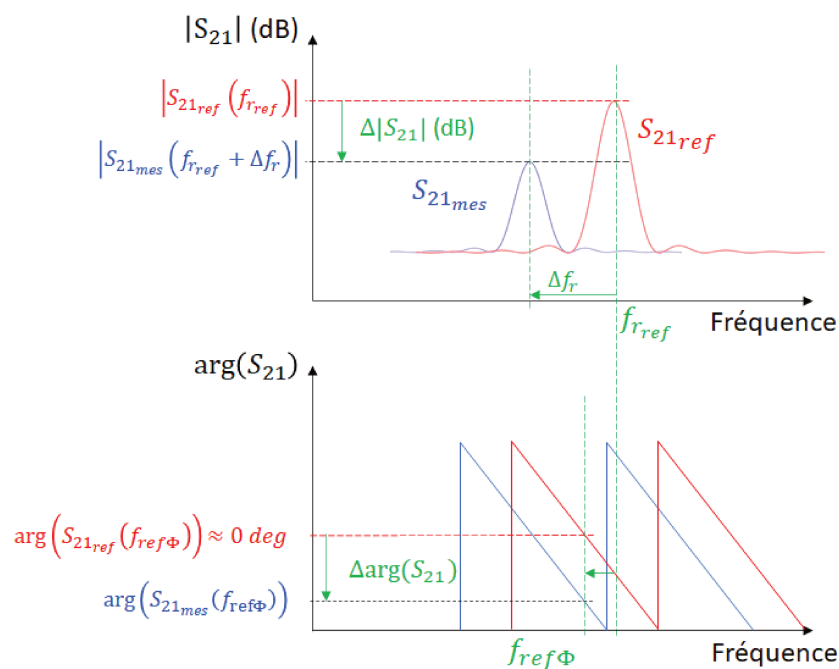
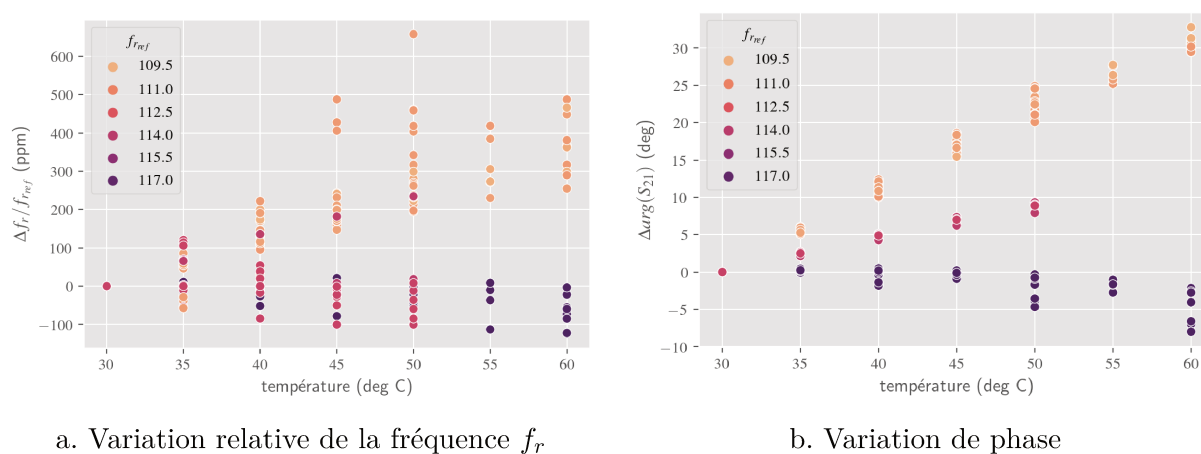


FIGURE 2.18 – Méthode de mesure de la fréquence  $f_r$ , de la variation du paramètre  $S_{21}$  (module et phase)



a. Variation relative de la fréquence  $f_r$

b. Variation de phase

FIGURE 2.19 – Réponse en transmission ( $S_{21}$ ) des capteurs en fonction de la température

coefficient de qualité du capteur. La mesure de la phase est très reproductible. Aucun effet probant n'a pu être relevé sur les modules de la réponse en réflexion ( $S_{11}$  ou  $S_{22}$ ), aussi ces résultats ne sont pas présentés. L'absence probante de variation du module du paramètre  $S_{11}$  de la ligne à retard en fonction de la température peut suggérer que la température agit principalement sur la réponse mécanique du capteur.

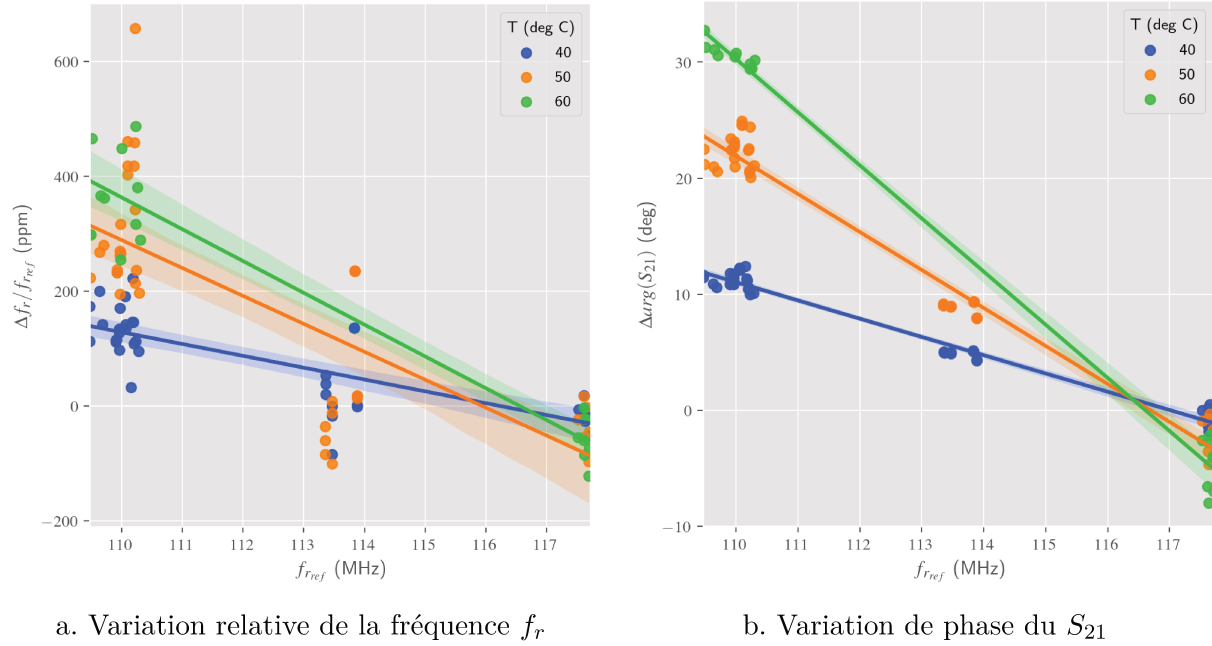


FIGURE 2.20 – Réponse en transmission des capteurs à trois températures différentes

Les figures 2.20a et 2.20b présentent les variations de la fréquence de résonance et de la phase des 23 capteurs pour 3 températures différentes. Chaque point représente une mesure. Les lignes continues correspondent à une régression linéaire et la surface en transparence à l'intervalle de confiance à 95%. Les résultats semblent indiquer un zéro de sensibilité en température pour les capteurs ayant une fréquence centrale autour de 116.5 MHz, soit une épaisseur de couche guidante d'environ  $4 \mu m$ . De nouveau, les mesures sont reproductibles, avec cependant une précision plus importante pour la mesure de la phase.

Afin d'aller plus loin dans l'exploitation de nos mesures, nous proposons de comparer les phénomènes acoustiques (variation de fréquence) et les phénomènes électro-acoustiques (variation de phase). Pour cela, nous comparons la variation de phase directement mesurée au VNA au calcul d'un déphasage équivalent en utilisant la fréquence de résonance du capteur selon l'équation (2.2).

$$\Delta arg(S_{21}) = 360 \cdot LAP \cdot \frac{f_r - f_{r_{ref}}}{f_{r_{ref}}} \quad (2.2)$$

Avec LAP la distance parcourue par l'onde acoustique, en nombre de longueurs d'onde, soit ici 208.25.

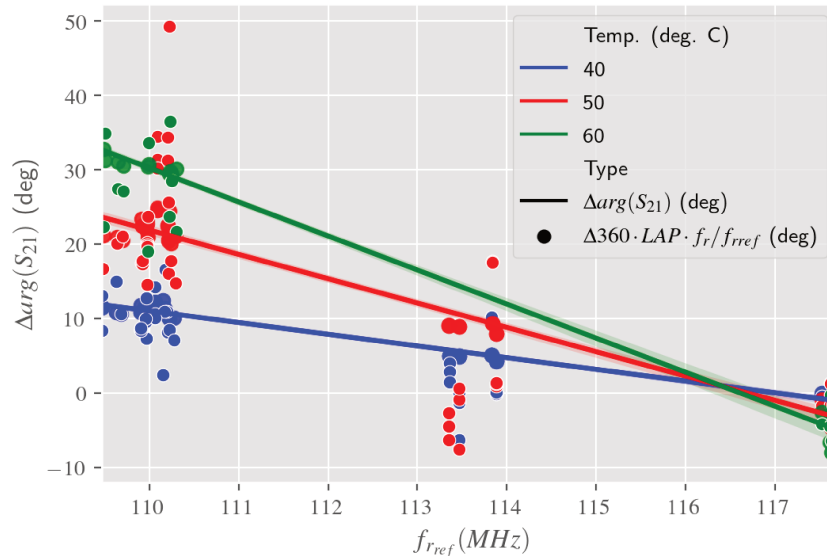


FIGURE 2.21 – Variation de phase mesurée et de phase recalculée avec la différence relative de fréquence de résonance pour 3 températures différentes. La fréquence de résonance de référence ( $f_{rref}$ ) est déterminée pour la réponse du capteur à 30 °C

La figure 2.21 présente avec des points la phase recalculée avec la fréquence de résonance (donc sensible uniquement aux perturbations des paramètres mécaniques du capteur) et la régression linéaire obtenue par les variations de phase mesurées (donc sensible aux paramètres électro-acoustiques du capteur). Les résultats, très similaires, semblent confirmer l'hypothèse que la variation de température perturbe uniquement les paramètres mécaniques du capteur.

### 2.3.3 Conclusion sur les caractérisations en sensibilité thermique

Cette section a permis de vérifier la sensibilité thermique du capteur tout en validant l'utilisation du banc de mesure associé. Le capteur utilisé est très peu sensible en température comme déjà démontré, avec dans le pire cas une sensibilité d'environ 1 degré de phase par °C. Néanmoins, cette thermo-compensation pourrait être compromise avec une couche sensible, qui, selon sa propre sensibilité en température, peut modifier la vitesse de l'onde acoustique. De plus, si le capteur est compensé en température dans l'air, le liquide et ses propriétés mécaniques perturberont la propagation de l'onde selon sa propre sensibilité à la température. Aussi, il pourrait être intéressant de rechercher une épaisseur



de couche guidante permettant une thermo-compensation en milieu liquide ou avec une couche sensible.

Une désensibilisation thermique est rarement parfaite et le milieu de détection joue un rôle important sur la réponse du capteur. Les espèces biologiques auront également des comportements différents en fonction de la température. Une solution pourrait consister à mesurer l'ensemble de ces paramètres pouvant perturber la détection, (en incluant par exemple, un nombre plus important de capteurs), puis à décorréler chacun des effets par des caractérisations expérimentales et des simulations théoriques. L'utilisation d'une cellule PDMS protégeant les transducteurs du liquide permettrait, en théorie, de mesurer à la fois les variations de température par la fréquence de résonance ( $S_{11}$  et  $S_{22}$ ) ainsi que les atténuations et le déphasage des paramètres transitifs ( $S_{21}$ ) dans le cas d'une détection biochimique dans un liquide.

Ces premières expérimentations thermiques nous ont permis de mieux appréhender les difficultés accompagnant l'utilisation des capteurs à ondes de Love dans une optique d'enrichissement de leurs réponses. Toutefois, dans le cadre de nos travaux, les expérimentations en milieu liquide doivent, dans la mesure du possible, être réalisées dans un environnement très contrôlé, autant en température qu'en pression et humidité.

## 2.4 Réponse du capteur à ondes de Love en milieu liquide

### 2.4.1 Mise en œuvre expérimentale

Pour nos expérimentations en milieu liquide, le banc de mesure est identique à celui exploité pour la caractérisation thermique du capteur. Nous rajoutons cependant une cellule microfluidique en PDMS permettant d'effectuer une injection de liquide en drop-casting par micropipette sur l'ensemble du dispositif, transducteurs inclus. La carte d'interfaçage ne possède pas de circuit d'adaptation d'impédance, ce qui permet d'utiliser un kit de calibration applicable directement sur les pogo-pins de connexions et permettant la mesure de l'impédance présentée par le capteur. Comme présenté à la section 2.3.1, l'utilisation de l'ensemble de la réponse du capteur permet d'accroître le nombre d'éléments mesurables, voire leurs sensibilités, pour enrichir la signature de notre dispositif. L'utilisation du VNA permet d'observer chaque paramètre ( $S_{11}$ ,  $S_{21}$ ,  $S_{12}$ ,  $S_{22}$ ) pour chercher à décorréler les différents mécanismes mis en jeu. Dans le cadre de nos travaux, nous n'avons pas utilisé de cellules microfluidiques permettant d'introduire les échantillons liquides en flux continu, telles que V. Raimbault et H. Tarbague les ont développées et utilisées. En effet, l'expérimentation des capteurs à ondes de Love en milieu Amazonien, telle que décrite dans [93]

a montré que l'utilisation de micropipettes est très robuste et permet des reproductibilités suffisantes pour nos travaux.

Plusieurs mélanges aqueux à base d'éthanol, de glycérol, de PBS (solution de Tampon phosphate salin) et de PEG600 (polyéthylène glycol 600), ont été utilisés afin d'obtenir des variations à la fois de constantes diélectriques et de paramètres mécaniques de liquides. Les solutions utilisés dans ces travaux sont présentés en annexes A. L'ensemble des mesures est réalisée en salle blanche, à une température ambiante constante (20 °C). La mesure de la réponse du capteur à chaque échantillon est constituée de quatre « balayages » fréquentiels successifs. Une première mesure est effectuée à l'air libre afin de servir de référence. Puis, une seconde mesure est effectuée après injection par micropipette de  $150\mu L$  de solution sur le capteur. Deux balayages sont réalisés pour chaque mesure. Le premier permet d'obtenir une réponse en large bande, typiquement de 1 à 500 MHz, qui permet d'évaluer les composantes des impédances d'entrée et de sortie du capteur. Le second balayage est centré autour de la fréquence de résonance  $f_r$ , avec un pas fréquentiel plus restreint. Cette mesure en bande réduite permet de caractériser l'onde électro-acoustique. Seuls les balayages fréquentiels en bandes réduites nécessitent un filtrage temporel qui nous permet de relever les deux pics énergétiques de la mesure du paramètre  $S_{21}$  : la réponse électro-acoustique et le couplage électromagnétique de l'entrée vers la sortie du capteur.

Les résultats bruts sont traités en utilisant des routines de calculs codées en Python et en utilisant une bibliothèque de Python dédiée à l'étude et l'analyse de systèmes RF (SCIKIT-RF). Le traitement des quatre balayages de chaque mesure permet d'extraire :

- une résistance et une capacité équivalentes, issues de l'impédance présentée par le capteur en entrée et en sortie à des fréquences présélectionnées,
- la fréquence  $f_r$ , et les valeurs des paramètres S à cette fréquence,
- la phase des paramètres  $S_{21}$  et  $S_{12}$  à une fréquence de référence (fixée à  $120^\circ$  de phase dans l'air et proche de  $f_r$ ),
- l'amplitude du couplage électromagnétique entre l'entrée et la sortie du capteur, qui est supposée constante autour de  $f_r$ .

Plus précisément, les routines traitent les mesures en large bande afin d'obtenir l'impédance présentée par le capteur en entrée et en sortie, à des fréquences présélectionnées, puis viennent calculer une résistance et une capacité équivalentes. Les mesures en courte bande font deux filtrages temporels. Le premier vient conserver le signal entre 1.25 et 3.5  $\mu s$ , afin de caractériser l'onde électro-acoustique et le second vient garder le signal compris entre 0 et 1.25  $\mu s$ . Pour mener notre campagne de mesures, nous avons utilisé trois ensembles de trois capteurs avec des épaisseurs de couche guidante de 3.7, 4.8 et 6.3  $\mu m$ . Afin de vérifier la reproductibilité de nos expérimentations, chaque mesure a été réalisée trois fois. Les paramètres et les mécanismes physiques « sensibles » sont résumés dans le tableau 2.1.

TABLE 2.1 – Effets des mécanismes physiques d’interactions capteur à ondes de Love/liquide sur les paramètres S selon plusieurs bandes de fréquences. ( $\epsilon_0$  : permittivité diélectrique,  $\sigma_0$  : conductivité électrique,  $\eta$  : viscosité,  $\rho$  : densité, EA : Électro-Acoustique, EM : Électro-Magnétique)

	Effet Capacitif	Couplage EM	Onde EA
Bande	Toute la bande	Toute la bande	Centrée $f_r$
Mécanisme physique	Instantanée	Instantanée	$2\mu s$
Temps de vol	Élect. ( $\epsilon_0, \sigma_0$ )	Élect. ( $\epsilon_0, \sigma_0$ )	EA ( $\epsilon_0, \sigma_0, \rho, \eta$ )
Paramètres impactant $S_{11}$ et $S_{21}$	Non Applicable	Non Applicable	Acoustique ( $\rho, \eta$ )
Paramètres impactant $f_r$			

## 2.4.2 Mesure de l’impédance d’entrée du capteur en basse fréquence

### 2.4.2.1 Réponse du capteur à ondes de Love dans l’air

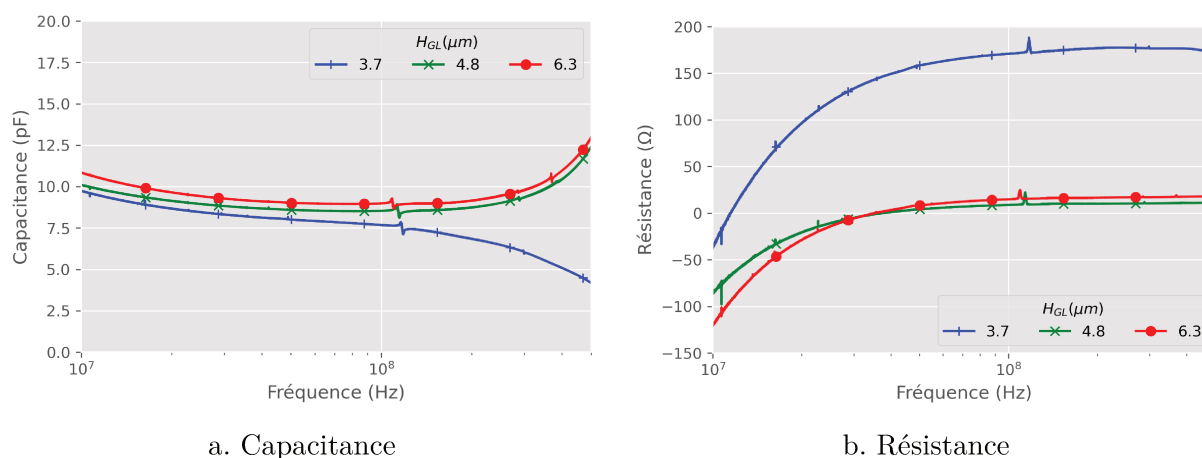


FIGURE 2.22 – Spectre en fréquence de l’impédance d’entrée des capteurs dans l’air

Préalablement aux mesures, une calibration en bout de « pogopins » en suivant la méthode « SOLT<sup>3</sup> » du VNA a été réalisée en utilisant un kit de calibration « fait maison ». Les figures 2.22a et 2.22b présentent le spectre caractéristique de la capacitance et de la résistance des trois différents capteurs utilisés dans l’air. Nous pouvons observer que la partie capacitive est relativement stable sur la décade 10 à 100 MHz, alors que la résistance devient stable à partir de 50 MHz. Ainsi, le système peut être modélisé comme une capacité et une résistance en série entre 50 et 100 MHz, soit une demi-décade. Néanmoins, après une amélioration du kit de calibration et de nouvelles techniques de correction en post-traitement, nous pouvons obtenir les réponses capacitatives et résistives présentées aux

3. Short Open Load Through

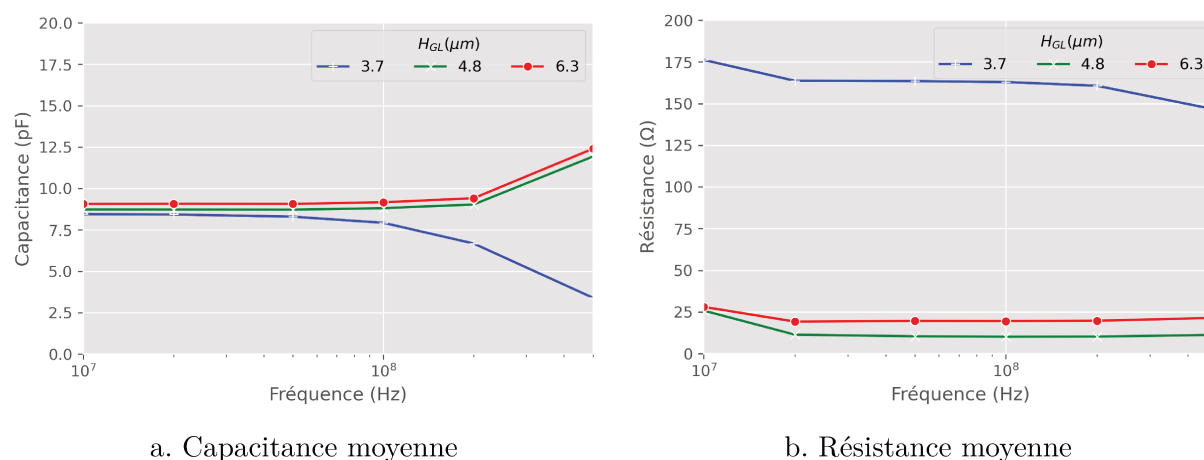


FIGURE 2.23 – Spectre en fréquence de l'impédance d'entrée pour les capteurs dans l'air avec un kit de calibration amélioré. La ligne représente la moyenne et l'épaisseur l'intervalle de confiance à 95%

figures 2.23a et 2.23b qui sont plus stables sur toute la décade 10-100 MHz. L'intervalle de confiance obtenue, présenté par l'épaisseur du trait entre chaque point, montre bien la grande précision des mesures effectuées grâce au kit de calibration amélioré.

Ces résultats confirment le choix du modèle RC proposé pour représenter l'impédance d'entrée du capteur. De plus, les valeurs de résistance et de capacitance restent stables sur la demi-décade 50-100 MHz. Comme une seule fréquence peut suffire à extraire les impédances mesurées pour cette étude préliminaire, il a été choisi de relever les valeurs de capacités à 50 MHz et les résistances à 100 MHz. Un récapitulatif des valeurs d'impédances extraites en fonction de l'épaisseur de couche guidante  $H_{GL}$  est présenté dans le tableau 2.2.

TABLE 2.2 – Mesures expérimentales de l'impédance (capacité C et résistance R) par épaisseur de couche guidante

$H_{GL}(\mu m)$	C moyenne/Écart-type @ 50 MHz (pF)	R moyenne/Écart-type @ 100 MHz (Ω)
3.7	8.22/0.19	170/3.48
4.8	8.51/0.13	10.1/1.67
6.3	8.91/0.18	18.86/3.04

Les figures 2.23a et 2.23b montrent qu'un léger changement d'impédance du capteur peut être observé autour de 115 MHz. Cette variation est due à la génération de l'onde acoustique produite par le faible coefficient de couplage électro-mécanique du quartz. En effet, bien qu'un faible couplage électro-mécanique implique d'importantes pertes d'insertions, dans le contexte d'utilisation des transducteurs comme capteurs capacitifs, ce paramètre présente un grand intérêt puisqu'il limite le changement d'impédance dû à la

transduction et garantit une grande pureté de l'onde acoustique. Ainsi, il est plus aisé de séparer les mécanismes électromagnétiques des mécanismes électro-acoustiques dans la réponse spectrale du capteur. Enfin, il est important de noter que si ces phénomènes électromagnétiques et acoustiques sont séparables temporellement pour la partie transitive de l'énergie ( $S_{21}$  et  $S_{12}$ ), ce n'est pas le cas pour les coefficients de réflexions.

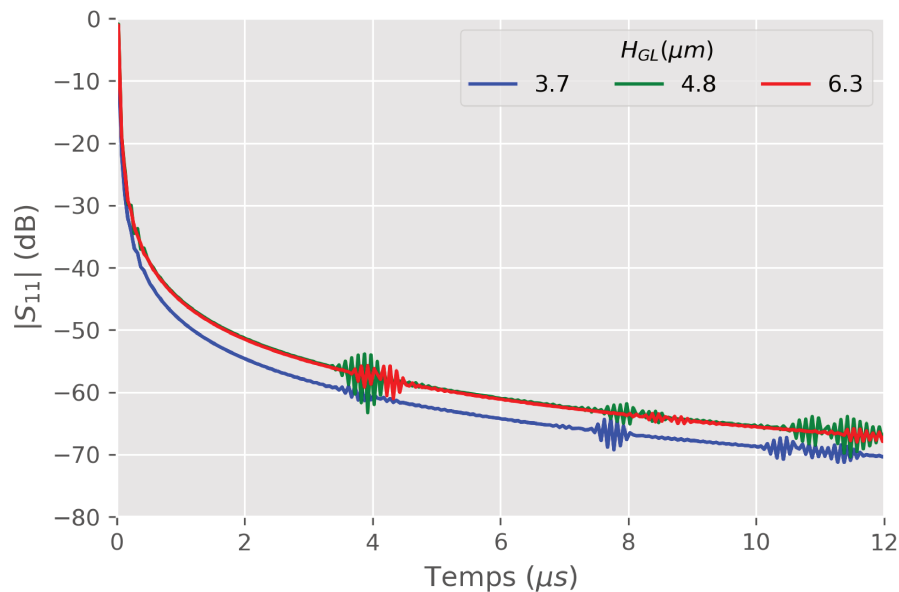


FIGURE 2.24 – Spectre temporel des pertes d'insertions de la réponse en réflexion du capteur

La figure 2.24 présente le spectre temporel de la réponse en réflexion ( $S_{11}$ ) du capteur. On peut observer quatre pics énergétiques. Le premier pic, débutant à 0 s, correspond à l'énergie électrique. Les pics autour de 4, 8 et 10  $\mu s$  sont respectivement dus aux réflexions de double, quadruple et sextuple transits des IDTs. Ces énergies possèdent plus de 50 dB d'écart avec l'énergie instantanée. Aussi, leur effet sera négligé pour le reste des travaux.

#### 2.4.2.2 Réponse du capteur à ondes de Love aux caractéristiques diélectriques du liquide

Les figures 2.25a et 2.25b présentent les réponses capacitatives du capteur en fonction des permittivités et conductivités électriques des solutions testées. La ligne médiane présente la régression logarithmique ou linéaire et la surface colorée représente l'intervalle de confiance à 95% de la régression linéaire. Chaque point représente une mesure pour les trois types de capteurs. La croissance logarithmique de la sensibilité à des variations de permittivités diélectriques du milieu est en accord avec la littérature [85]. En effet, l'augmentation de la

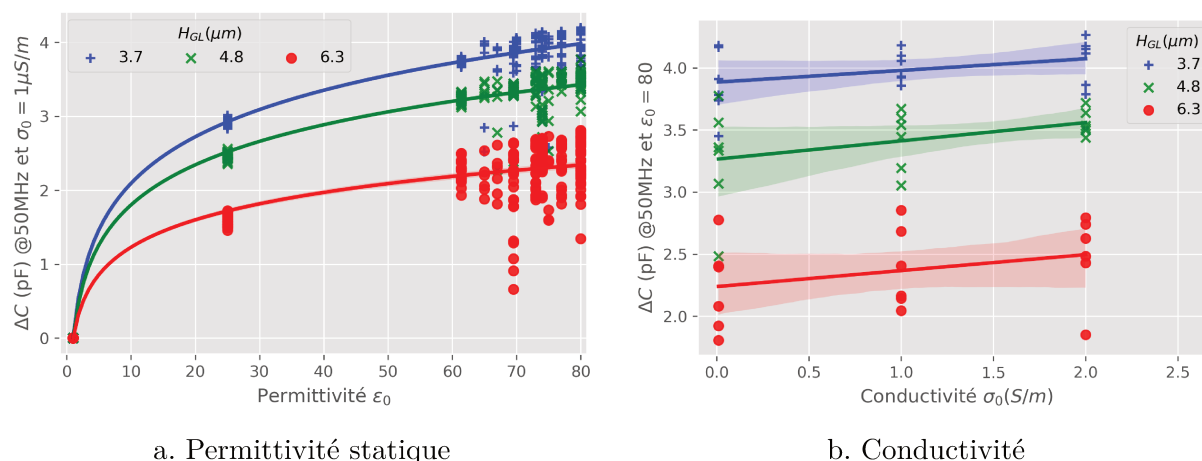


FIGURE 2.25 – Capacitance en basse fréquence des IDTs en fonction des paramètres diélectriques d'un liquide

permittivité diélectrique du milieu liquide accroît la capacité du champ électrique à interagir avec le milieu, augmentant ainsi la capacité présentée par le capteur. Cette variation est plus faible autour d'une permittivité diélectrique de 80 (pour les mélanges aqueux) ce qui est problématique pour une estimation fiable. La réponse du capteur à des variations de conductivité électrique de la solution est assez mal estimée, mais une tendance est tout de même observable. Enfin, comme nous l'anticipions, les variations de la partie capacitive de l'impédance du capteur sont d'autant plus grandes que l'épaisseur de  $SiO_2$  est faible.

Ces modifications de la capacité présentée par le transducteur ont un effet non négligeable sur l'adaptation d'impédance du capteur et peuvent créer une variation importante de la mesure du paramètre  $S_{21}$ . Par exemple, les capteurs à 3.7  $\mu m$  d'épaisseur de  $SiO_2$ , subissent une variation de plus de 50% de leur capacité pour des variations de paramètres diélectriques des solutions aqueuses testées. Ces variations augmentent l'impédance présentée par le capteur de 50%, rendant la mise en œuvre de circuit d'adaptation d'impédance peu appropriée pour des applications en milieu liquide. Éventuellement, la réalisation de circuits d'adaptation évolutifs pourrait être considérée.

Ainsi, la mesure d'impédance peut être utilisée pour estimer une permittivité diélectrique de solution. Comme le montre la figure 2.25, la sensibilité des capteurs à des variations de la permittivité diélectrique d'un liquide atteint un maximum pour de petites valeurs comprises entre 10 et 30. Ce constat pourrait être très intéressant pour des études de permittivité diélectrique de solutions organiques telles que les huiles ou liquides pétrolifères, tout en laissant possible la mesure de propriétés mécaniques d'une solution en relevant le paramètre  $S_{21}$  du capteur.

La figure 2.26 présente les variations de résistivités extraites de l'impédance du capteur

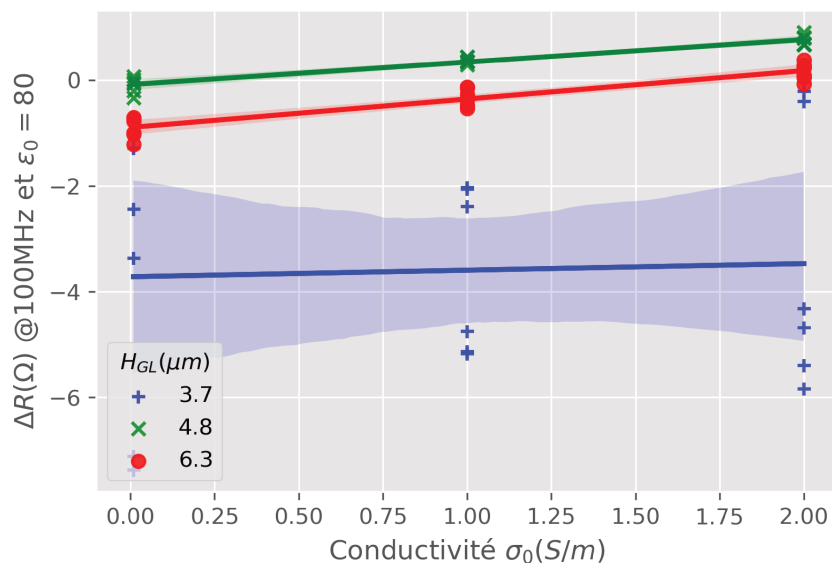


FIGURE 2.26 – Variation de résistance en fonction de la conductivité électrique d'un liquide en basse fréquence

en fonction de la conductivité électrique d'un liquide. Les sensibilités des capteurs sont d'autant plus importantes que leur résistivité à l'air est grande (cf. tableau 2.2). Néanmoins, les variations de résistivités sont assez bien lisibles et reproductibles, avec une tendance très claire. La dispersion importante des capteurs à  $3.7 \mu m$  de couche guidante est à relativiser par sa très importante résistivité à l'air libre, plus de 10 fois supérieure aux autres échantillons. La sensibilité de la résistivité du capteur à des changements de permittivité diélectrique de liquides n'a pas pu être démontrée, aussi ces résultats ne sont pas présentés.

L'utilisation de la mesure d'impédance du capteur en réflexion pourrait permettre une estimation assez fiable des paramètres diélectriques d'une solution. Néanmoins, l'approximation de la permittivité électrique du milieu est rendue difficile au-dessus de 60. Plusieurs stratégies permettraient d'améliorer la sensibilité du système : l'utilisation d'une couche guidante plus fine, ou l'utilisation d'une couche guidante avec une permittivité diélectrique plus importante. Ces deux solutions permettent d'augmenter sensiblement les interactions du champ électrique avec le milieu, tout en diminuant la capacité présentée.

L'utilisation de méthodes et techniques de mesures plus précises permettraient d'améliorer la reproductibilité et de mesurer des paramètres supplémentaires tels que les fréquences de résonances électriques propres à l'impédance du transducteur. Néanmoins, cette approche n'est pas pour l'instant réalisable au vu du manque de précision des kits de calibration disponibles sur le véhicule de test pour des fréquences supérieures à 200 MHz. Enfin, l'augmentation de l'ouverture des transducteurs, ainsi que le nombre de doigts interdigués, amplifieraient également la sensibilité électrique du capteur.

### 2.4.3 Réponse du capteur autour de la fréquence de résonance

#### 2.4.3.1 Réponse du capteur à ondes de Love dans l'air

TABLE 2.3 – Fréquence de transduction  $f_r$ , en fonction de  $H_{GL}$

$H_{GL}$ ( $\mu m$ )	Moyenne de $f_r$ (MHz)	Écart-type (kHz)
3.7	117.5	102,5
4.8	113.7	181.5
6.3	109.5	260.0

La fréquence de transduction  $f_r$  en fonction de l'épaisseur de couche guidante  $H_{GL}$  est présentée dans le tableau 2.3. L'écart-type mesuré pour les fréquences de résonance des échantillons de  $6.3 \mu m$  d'épaisseur de couche guidante est plus important que pour les autres capteurs. Ce constat pourrait indiquer une variabilité plus importante des épaisseurs de couche guidante de  $6.3 \mu m$  et expliquer la disparité des résultats observés lors de la mesure de l'impédance de ces capteurs en fonction des constantes diélectriques des liquides.

#### 2.4.3.2 Réponse de l'onde électro-acoustique du capteur à ondes de Love aux caractéristiques mécaniques du liquide

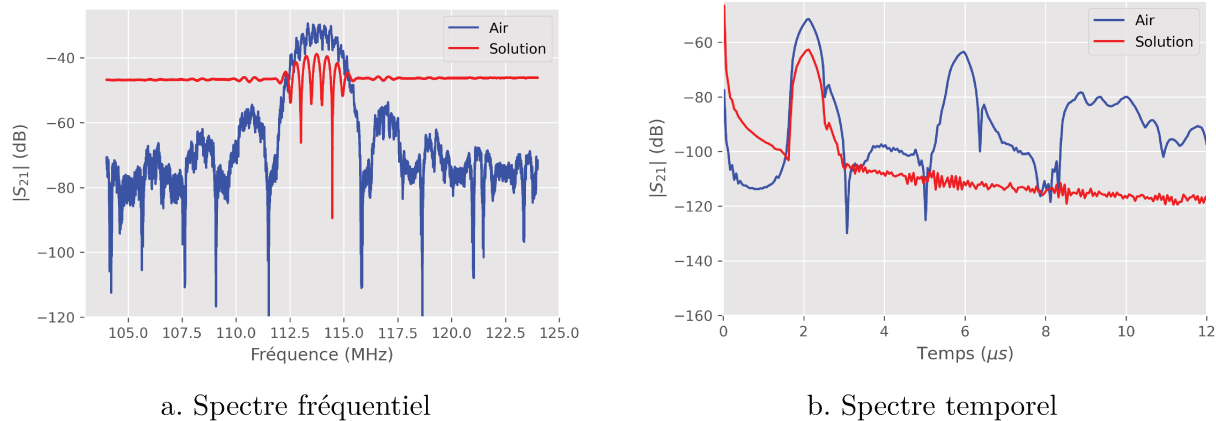


FIGURE 2.27 – Réponse spectrale en transmission du capteur à ondes de Love dans l'air et en milieu liquide dans les domaines fréquentiel et temporel, avant traitement

La figure 2.27 présente le spectre du paramètre  $S_{21}$  dans les domaines fréquentiel et temporel, avant traitement numérique, pour une réponse du capteur à ondes de Love à l'air et avec de l'eau dé-ionisée (eau DI) sur sa surface. Le phénomène décrit dans la section 2.1 et schématisé sur la figure 2.3 est observé ici. On peut remarquer, sur le relevé du



spectre temporel, que les ondes de multiples transits (après  $4 \mu s$ ) sont supprimées, sans doute à cause de l'atténuation de l'onde subie par la présence d'un liquide, contrairement à la réponse du capteur dans l'air.

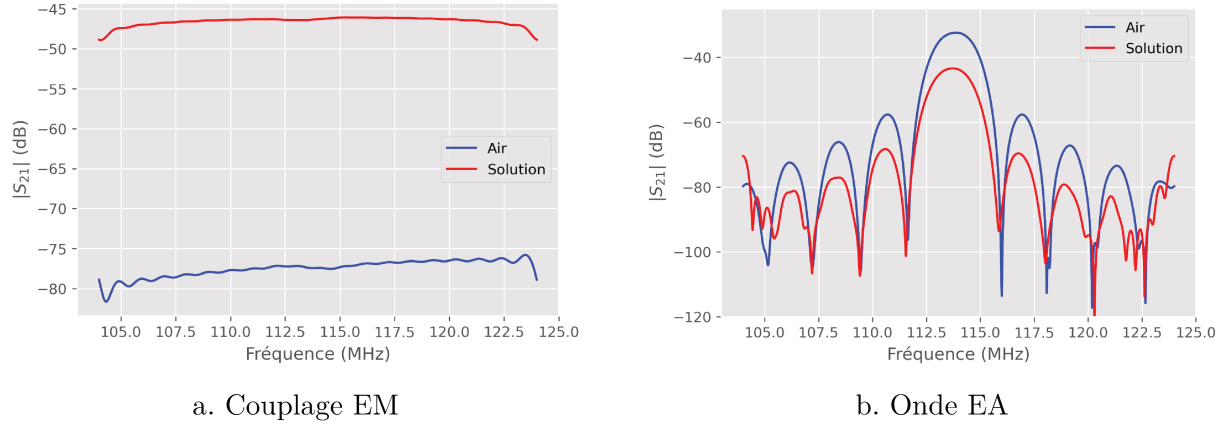


FIGURE 2.28 – Réponse spectrale en transmission ( $S_{21}$ ) dans l'air et en milieu liquide après correction par filtrage temporel (EM : Électro-Magnétique, EA : Électro-Acoustique)

Le traitement par filtrage temporel de l'énergie du couplage électromagnétique d'une part et de l'onde électro-acoustique d'autre part, permet d'obtenir les spectres fréquentiels présentés à la figure 2.28. La correction numérique est d'autant plus efficace que ces deux énergies sont séparées dans le temps. Nous observons également une réponse spectrale de bonne qualité autour de  $f_r$ , contrairement aux bordures. Néanmoins, l'essentiel de l'information est présente et peut donc être exploitée.

Les figures 2.29 présentent la réponse du paramètre  $S_{21}$  du capteur, soit les caractéristiques de l'onde électro-acoustique, en fonction des propriétés mécaniques des solutions testées. Tel que nous pouvons l'observer dans la littérature, les résultats sont linéaires en fonction du coefficient  $p = \sqrt{\eta\rho}$  ( $\eta$  et  $\rho$  étant respectivement la viscosité dynamique, en  $kg.m^{-1}.s^{-1}$  et la densité du liquide testé, en  $kg.m^{-3}$ ) [94], [95]. Nous observons également que la variation du module et de la phase du paramètre  $S_{21}$  sont très reproductibles, mais l'estimation de la fréquence de résonance reste légèrement bruitée. Le faible coefficient de qualité du capteur et les légères variations des caractéristiques mécaniques des solutions testées peuvent limiter la propreté de la mesure, mais la correction numérique peut aussi être mise en cause. Néanmoins, ces résultats sont en contradiction avec ceux obtenus par C. Zimmermann qui théorise une sensibilité optimale du capteur autour d'une épaisseur de couche guidante de  $6.4 \mu m$ . En effet, la figure 2.29a indique un maximum de sensibilité du capteur à ondes de Love aux paramètres mécaniques d'un liquide pour une épaisseur de couche guidante de  $4.8 \mu m$ . Ce constat peut s'expliquer par le fait que les modèles de C. Zimmermann ne prennent pas l'ensemble des paramètres du système en compte, notamment l'influence des propriétés électriques du capteur sur sa réponse globale. De plus, les me-

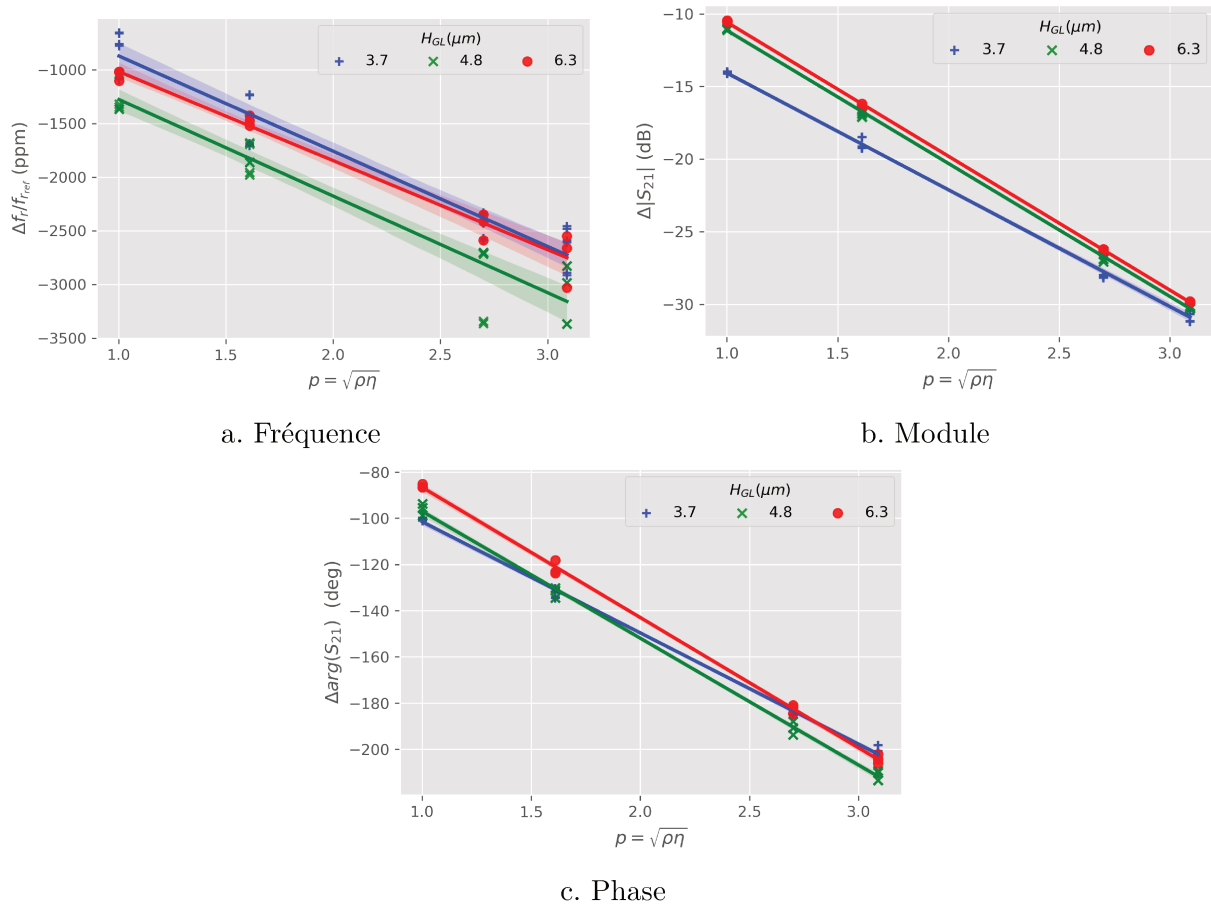


FIGURE 2.29 – Variation du paramètre  $S_{21}$  de l'onde électro-acoustique après time-gating en fonction de paramètres mécaniques du liquide

sures de la sensibilité fréquentielle semblent présenter une dispersion importante. Aussi ces résultats sont délicats à utiliser afin d’observer un effet fréquentiel optimal. En revanche, nous observons sur la figure 2.29b que les capteurs ayant la couche guidante la plus fine présentent une atténuation plus importante que les autres échantillons. L’ensemble de ces résultats montre la nécessité de prendre en compte le comportement électro-acoustique de la réponse en transmission du capteur autour de  $f_r$ .

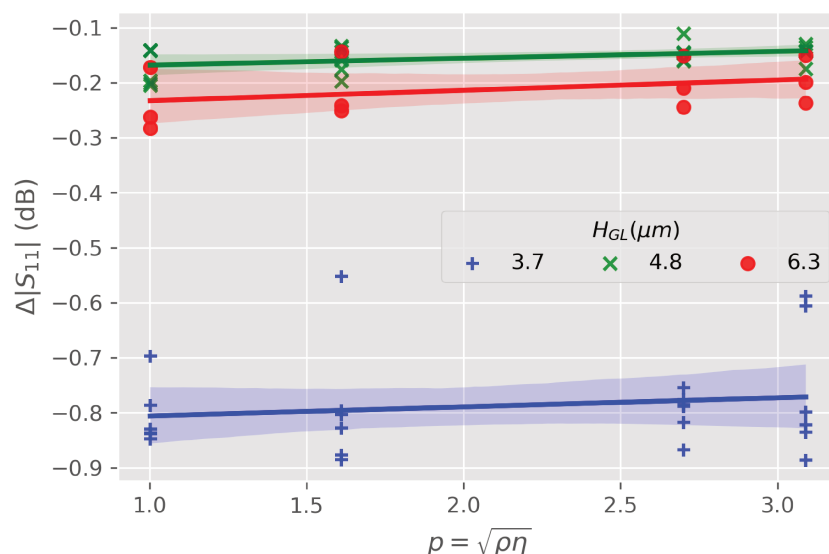
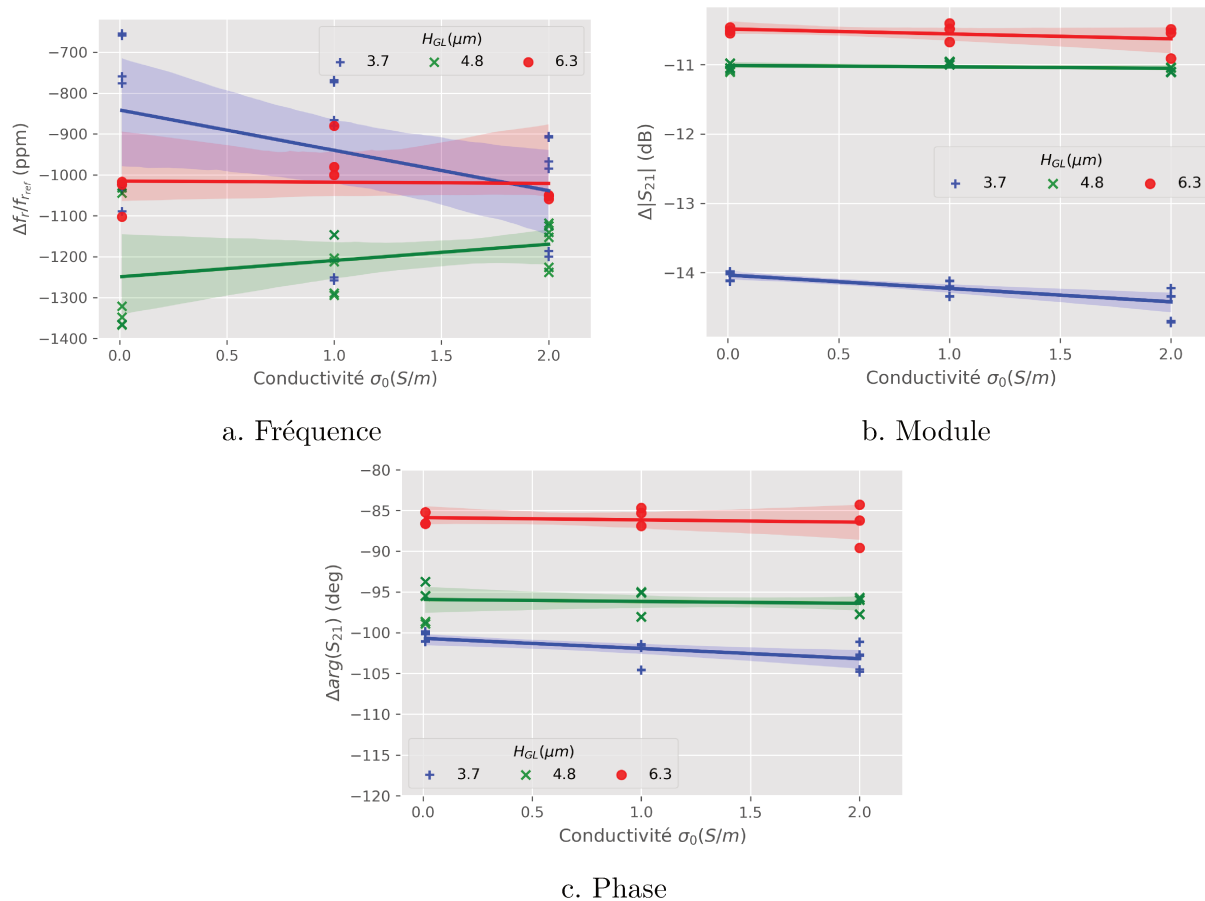


FIGURE 2.30 – Variation du module du paramètre  $S_{11}$  en fonction de paramètres mécaniques d’un liquide

La question d’une réponse (sensibilité) purement acoustique du capteur à ondes de Love est donc délicate, et dans certain cas impossible à investiguer. Néanmoins, une stratégie permettant d’extraire une réponse acoustique du capteur consisterait à travailler dans une configuration où sa sensibilité aux paramètres électriques pourrait être négligée. Les mélanges de glycérol aqueux utilisés présentent des variations de permittivité diélectriques de 80 à 66, soit la bande de plus faible sensibilité de l’impédance du capteur aux paramètres diélectriques d’une solution (cf. figure 2.25 page 53). Étant donné que la figure 2.30 montre une variation très faible du paramètre  $S_{11}$  du capteur en fonction des paramètres mécaniques de la solution aqueuse de glycérol, nous proposons d’utiliser comme référence la réponse du capteur à de l’eau DI (et non plus dans l’air). Ainsi, nous pourrions minimiser l’influence des paramètres électriques de la solution sur la réponse globale du capteur afin d’obtenir une signature quasi-purement acoustique. Cependant, seule l’utilisation d’un modèle pertinent permettrait de vérifier complètement cette hypothèse. Cette technique sera appliquée dans le chapitre 3 consacrée à la modélisation du capteur.

## 2.4.3.3 Réponse de l'onde électro-acoustique du capteur à ondes de Love aux caractéristiques diélectriques du liquide

FIGURE 2.31 – Réponse en transmission ( $S_{21}$ ) de l'onde électro-acoustique du capteur à ondes de Love après filtrage temporel en fonction de la conductivité électrique du liquide

Les figures 2.31 montrent la réponse en transmission du capteur à ondes de Love (l'énergie électro-acoustique) en fonction des variations de conductivité électrique du liquide. Si aucune tendance claire ne peut être démontrée sur la fréquence, le module et la phase, ces dernières semblent être légèrement modifiées par la conductivité électrique du liquide. Néanmoins, cet effet peut être causé par les variations d'impédances du capteur dues à la présence du liquide venant influencer l'énergie transmise pour la transduction.

#### 2.4.3.4 Réponse du couplage électromagnétique aux caractéristiques diélectriques du liquide

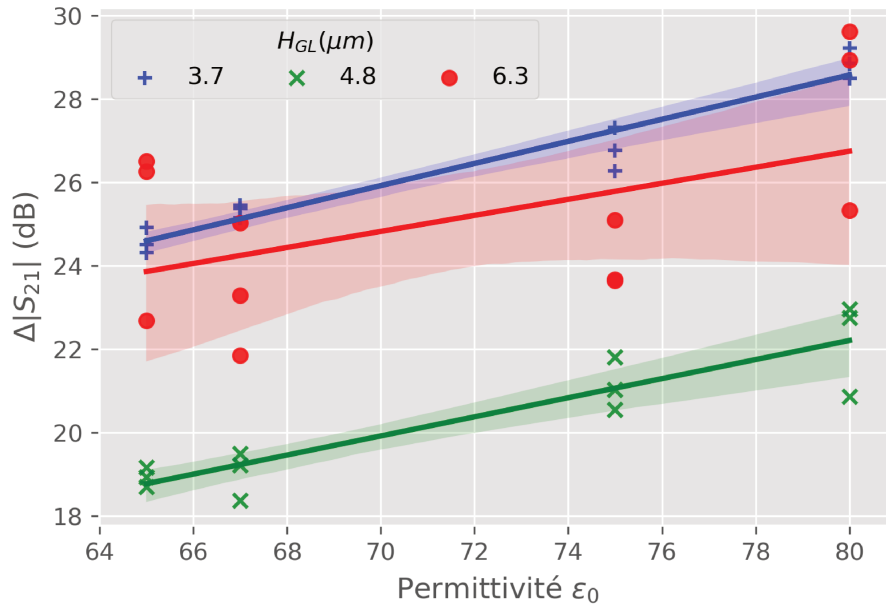


FIGURE 2.32 – Couplage électromagnétique extrait des capteurs à ondes de Love de l’entrée vers la sortie en fonction de la permittivité diélectrique du liquide

Enfin, la figure 2.32 présente le couplage électromagnétique de l’entrée vers la sortie du capteur à ondes de Love en fonction de la permittivité diélectrique des solutions (mélanges aqueux de glycérol). Nous pouvons observer que l’augmentation de la permittivité diélectrique de la solution permet à davantage d’énergie induite par couplage électromagnétique de transiter de l’entrée vers la sortie du capteur, et ce, au détriment des deux autres flux d’énergies que représentent les paramètres  $S_{11}$  et  $S_{21}$  électro-acoustique (autour de  $f_r$ ). À l’exception des capteurs avec 6.3  $\mu\text{m}$  d’épaisseur de couche guidante, les mesures sont très reproductibles. Une variation du couplage électromagnétique de l’entrée vers la sortie du capteur en fonction de la conductivité électrique d’une solution n’a pu être démontrée, aussi ces résultats ne sont pas présentés.

#### 2.4.4 Conclusion sur la réponse du capteur à ondes de Love en fonction des propriétés mécaniques et diélectriques des milieux liquides

La réponse du capteur est résolument électro-acoustique dans la configuration utilisée et en faisant la localisation de l'échantillon liquide sur l'ensemble du capteur. Il est possible d'obtenir une signature enrichie du capteur en fonction des paramètres diélectriques d'un liquide en utilisant le diagramme de répartition des flux d'énergies avec des corrections numériques simples et robustes. Obtenir une réponse purement acoustique reste théorique par cette méthode. L'utilisation de modèles pourrait permettre de décorréler les contributions mécaniques des contributions électriques sur la réponse globale du capteur. Le protocole de mesure utilisé est reproductible et permet d'enrichir la réponse du capteur à ondes de Love, en améliorant à la fois la compréhension de sa sensibilité aux mesurandes, mais aussi en permettant au manipulateur de contrôler la qualité de ses mesures.

## 2.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, les paramètres de conception influençant la réponse « dans l'air » du capteur à ondes de Love ont été détaillés et leurs différents effets sur la réponse du dispositif ont été abordés et discutés. L'épaisseur de la couche guidante est un paramètre critique, qui modifie autant les réponses acoustiques qu'électriques du capteur et qui pourtant est le plus soumis à des variations technologiques. Plusieurs axes d'optimisations ont été proposés et comparés à la littérature.

La méthode de mesure en boucle ouverte, en utilisant un VNA, a permis d'investiguer et de discuter des sensibilités thermique, diélectrique et mécanique du capteur à ondes de Love, pour plusieurs épaisseurs de couche guidante. Les études statistiques menées avec ces nouveaux protocoles ont permis d'obtenir des résultats précis, tout en enrichissant la réponse du dispositif. Ainsi, l'exploitation de la mesure des paramètres  $S_{11}$  et  $S_{21}$  permet d'estimer simultanément les effets des propriétés diélectriques et viscoélastiques d'un liquide. Ce travail a fait l'objet d'une communication à la conférence IEEE Sensors 2020 [96], puis d'un article étendu [97]. Cette approche enrichie est directement implémentable en modélisation et sera présentée dans le chapitre 3. De plus, elle permet d'ouvrir de nouvelles méthodes de conception d'instrumentation, afin d'optimiser les phénomènes physiques mis en jeu selon le type de cibles ou de mesures à réaliser.

Par exemple, si le seul intérêt de la détection réside en un effet de masse, l'utilisation d'une cellule PDMS protégeant les IDTs de la proximité d'un liquide devra être privilégiée. Nous pourrions donc à partir de la fréquence de résonance, mesurée avec le paramètre  $S_{11}$ , suivre les variations de températures. En revanche, l'atténuation et le déphasage de l'onde acoustique sont mesurés avec le paramètre  $S_{21}$  du capteur. Cette configuration permettrait donc d'utiliser à la fois le système comme un capteur de température et de biodétection. Ce double emploi des transducteurs serait impossible dans le cas d'une cellule PDMS permettant de localiser le liquide de test en regard des IDTs et sur le chemin de propagation.

Cette méthode de mesure permet de redéfinir les moyens d'optimisation de la géométrie des transducteurs, de l'épaisseur et du type de matériau de la couche guidante. En effet, nous avons démontré dans ce chapitre que la sensibilité diélectrique du capteur peut faire partie des enjeux de conception des dispositifs à ondes de Love. Selon la cible à détecter, un capteur pourra être conçu avec une sensibilité diélectrique optimisée afin de traquer des phénomènes chimiques, tels que l'acidification.

# Chapitre 3

## Modélisation par éléments finis du capteur à ondes de Love

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>65</b>
3.1.1	Présentation du modèle RVE	65
3.1.2	Présentation du modèle 2.5D	69
<b>3.2</b>	<b>Estimation de la réponse électrique du capteur</b>	<b>72</b>
3.2.1	Estimation de la réponse électrique du capteur avec le modèle RVE	72
3.2.2	Estimation de la réponse électrique du capteur avec le modèle 2.5D	74
3.2.3	Conclusion sur l'estimation de la sensibilité diélectrique du capteur	76
<b>3.3</b>	<b>Estimation de la réponse acoustique et électro-acoustique du capteur</b>	<b>77</b>
3.3.1	Estimation de la réponse acoustique du capteur avec le modèle RVE	77
3.3.2	Estimation de la réponse électro-acoustique du capteur avec le modèle 2.5D	80
3.3.3	Conclusion sur l'estimation de la réponse acoustique et électro-acoustique du capteur	84
3.3.4	Recherche de l'épaisseur optimale de couche guidante du capteur	85
<b>3.4</b>	<b>Estimation de la réponse thermique du capteur</b>	<b>85</b>
<b>3.5</b>	<b>Augmentation de la fréquence de résonance</b>	<b>87</b>
3.5.1	Conception de capteurs optimisés par l'approche market-pull	87
3.5.2	Caractérisation expérimentale des capteurs optimisés	90
<b>3.6</b>	<b>Conclusion du chapitre</b>	<b>95</b>

---





## 3.1 Introduction

Bien que des solutions dédiées pour simuler et modéliser la réponse purement acoustique d'un capteur à ondes de Love aient été intensivement étudiées, nous proposons dans notre travail d'aller plus loin dans les hypothèses typiques faites dans les travaux de V. Raimbault, F. Fournel et I. Gammoudi [46], [50], [72]. En effet, même si le transducteur est supposé générer une onde acoustique pure, les dispositifs SAW peuvent être utilisés à la fois comme capteurs capacitifs et acoustiques tel que nous l'avons démontré au chapitre 2. Cependant, la stratégie de simulation de la réponse purement acoustique du capteur ne permet pas de prendre en compte sa réponse électrique en tant que paramètre d'intérêt dans sa signature globale. Plutôt que le modéliser selon l'un ou l'autre de ses comportements physique, mécanique ou électrique, nous proposons d'exploiter la modélisation FEM pour dé-corréler chacun des phénomènes « multiphysiques » contribuant à la réponse intégrale du transducteur à ondes de Love. Ainsi, nous pourrions améliorer la compréhension globale du système et tendre vers une analyse plus complète de la réponse du capteur mesurée en présence d'un fluide complexe.

La première section présentera la simulation des modèles du capteur à ondes de Love pour l'estimation des paramètres diélectriques d'une solution. Les caractérisations expérimentales du comportement capacitif du capteur seront comparées aux estimations par modélisation. La seconde section étend l'utilisation des modèles à l'estimation des paramètres électro-acoustiques de la réponse du capteur en présence d'un liquide et compare les résultats de la simulation aux mesures effectuées au chapitre 2. Une méthode de simplification sera proposée et une analyse plus approfondie prouvera une décorrélation possible entre les paramètres diélectriques et mécaniques d'un liquide. Enfin, nous utiliserons les modèles pour deux applications concrètes. La première portera sur une estimation de la sensibilité thermique du capteur à ondes de Love tout en présentant une stratégie d'optimisation par compensation thermique. Puis, la seconde utilisera les modèles présentés pour la conception et la réalisation de « nouvelles » structures à ondes de Love ayant des fréquences de résonance plus élevées (220 et 433 MHz).

### 3.1.1 Présentation du modèle RVE

L'élément de volume représentatif (RVE<sup>1</sup>) est une approche de modélisation consistant à simuler une cellule de base, choisie pour être statistiquement et structurellement représentative d'un système global. Les modèles COM et delta ont utilisé la méthode RVE de manière intensive pour les simulations de dispositifs SAW en raison de la périodicité des IDTs [1], [98], [99]. Une représentation typique d'un modèle SAW-RVE est schématisée à la

---

1. *Representative Volume Element - Élément représentatif de Volume*

figure 3.1 pour le cas d'un transducteur à ondes de Love. Plus précisément, notre modèle RVE consiste en une paire de doigts métalliques doubles au sein de la structure à ondes de Love. Des conditions périodiques sont imposées sur les quatre bords latéraux du modèle et une condition aux limites de faible réflexion (« low-reflecting boundary conditions ») est appliquée sur la face inférieure du substrat de quartz. Celui-ci est décomposé en deux moitiés. La partie supérieure simule le comportement électromécanique du substrat piézo-électrique, tandis que la moitié inférieure ne simule que son comportement électrostatique. Une masse à 0 V est appliquée sur la face inférieure du modèle (*i.e.* du substrat de quartz) et sur une moitié des doigts servant d'électrodes et une tension positive de 1 V est appliquée sur l'autre moitié, permettant ainsi l'application d'une différence de potentiel sur les IDTs. Les transducteurs sont modélisés en utilisant une géométrie correspondant à l'épaisseur réelle d'un dispositif expérimental typique, soit trois couches d'épaisseurs successives de 40 nm de titane, 90 nm d'or et 10 nm de titane. Les dimensions du modèle RVE sont d'une longueur d'onde de largeur et de longueur ( $40 \mu\text{m}$ ), mais prend en compte l'épaisseur réelle du capteur expérimental, ( $500 \mu\text{m}$  pour le substrat de quartz et 4 à  $6 \mu\text{m}$  pour la couche guidante de  $\text{SiO}_2$ ).

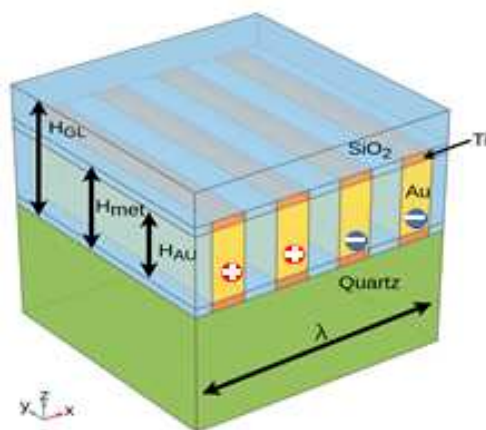


FIGURE 3.1 – Schématisation typique du modèle RVE d'un transducteur à ondes de Love.  $H_{GL}$  : épaisseur de la couche guidante,  $H_{met}$  : épaisseur des doigts métalliques,  $H_{Au}$  : épaisseur de l'or.

Le modèle RVE permet deux types de simulation : le calcul de la fréquence propre et le comportement de la cellule dans le domaine fréquentiel. La simulation des fréquences propres donne les fréquences de résonance et d'anti-résonance du capteur. Lorsque des conditions périodiques sont appliquées, le modèle RVE équivaut à un capteur SAW avec un nombre « infini » d'IDTs. Ainsi, la différence entre les fréquences de résonance et d'anti-résonance est proche de 100 Hz, ce qui est négligeable devant leurs valeurs, proches de 110 MHz. Cette simulation en fréquences propres calcule la fréquence de résonance comme sortie, qui est exclusivement sensible aux paramètres mécaniques du milieu. Par consé-

quent, il n'est possible d'utiliser ce modèle que pour estimer des variations de paramètres mécaniques du capteur, ou du milieu de détection.

En dehors du calcul des fréquences propres, la simulation de la réponse du capteur dans le domaine fréquentiel permet d'obtenir une estimation de l'impédance du transducteur à une fréquence fixe. Il est à noter qu'il y a peu d'intérêt à réaliser un balayage fréquentiel pour observer une modification de la réponse acoustique du capteur. En effet, le facteur de qualité ( $Q$ ) virtuellement élevé implique un trop grand nombre de points de simulation pour obtenir un pas fréquentiel suffisamment faible afin d'avoir une bonne observation de la modification de la fréquence de transduction. Néanmoins, simuler le modèle RVE à différentes fréquences pourrait nous permettre de séparer le comportement électrique du capteur de son comportement électro-acoustique, comme nous l'avons montré dans le chapitre 2.

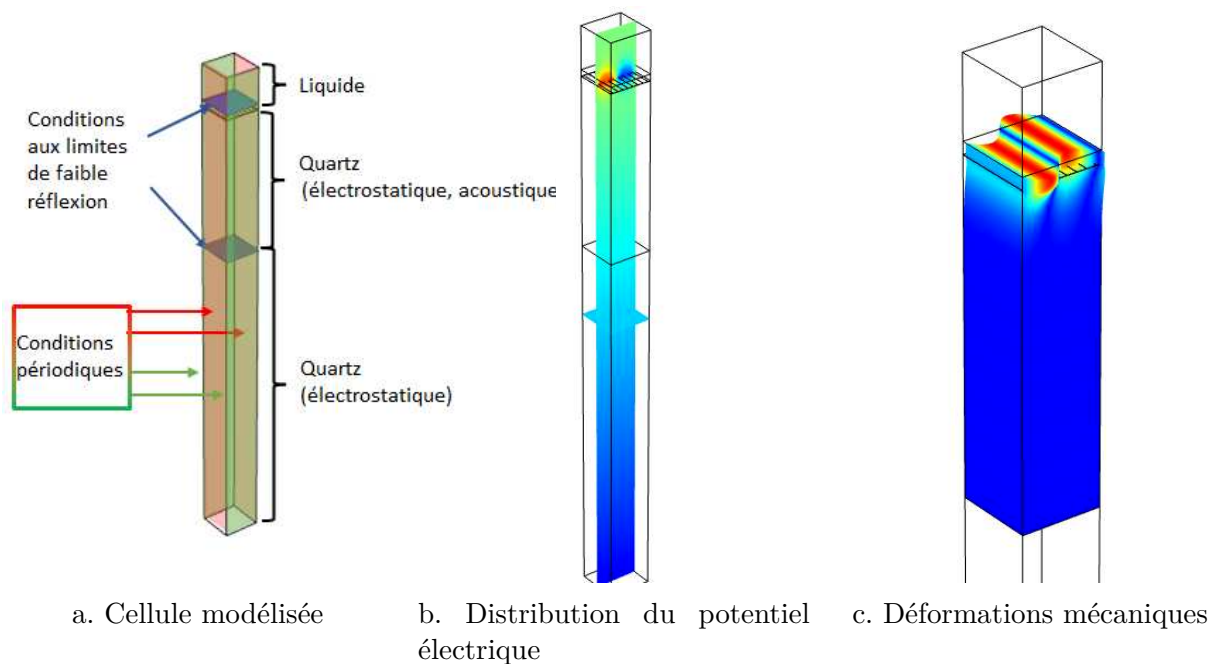


FIGURE 3.2 – Cellule RVE d'un capteur SAW - modèle et simulations qualitatives

Le modèle RVE développé est présenté à la figure 3.2. Pour effectuer la simulation de la réponse du capteur dans l'air, un volume représentant un milieu adjacent est placé directement sur la surface du modèle et n'utilise que la physique électrostatique en prenant en compte une permittivité diélectrique de 1. Dans le cas des modèles en milieux liquides, en raison de la faible permittivité diélectrique du  $SiO_2$  et de la géométrie capacitive du dispositif, des résultats de simulations stables ont été obtenus pour une épaisseur de liquide supérieure à  $30 \mu m$ . Nous avons donc choisi de modéliser un milieu adjacent sur la surface du capteur avec une épaisseur de  $50 \mu m$  pour la simulation du comportement

physique électrostatique d'un liquide. Pour réaliser l'estimation de la réponse du capteur en fonction des paramètres diélectriques et mécaniques des liquides, le modèle RVE comporte dans ce cas une couche mince de  $1 \mu m$  finement maillée (un élément tous les  $30 nm$ ). Ce liquide modélisé en couche mince simule la dissipation mécanique de la composante de cisaillement de l'onde acoustique dans le liquide, qui a un facteur de pénétration théorique d'environ  $50 nm$  dans l'eau ayant respectivement une densité et une viscosité dynamique de  $1 g.mL^{-1}$  et  $1 cP$ , à une fréquence de  $100 MHz$  [100]. Compte tenu de nos applications environnementales, nous supposons que les échantillons liquides ont le comportement d'un fluide newtonien. Ainsi, le liquide de détection est décrit par un modèle rhéologique équivalent de Kelvin-Voigt avec un module de cisaillement purement imaginaire induit par la viscosité dynamique et la densité et aucun module de cisaillement réel (rigidité élastique). Une condition aux limites de faible réflexion est également imposée à la face supérieure de cette couche liquide (haut du modèle complet). La profondeur de pénétration de l'onde de Love augmentant avec la viscosité ou la densité du liquide, notre stratégie de maillage très fin est suffisante pour prendre en compte l'échelle de variation des paramètres mécaniques d'un liquide newtonien. Aussi, aucun maillage adaptatif n'est nécessaire.

Bien qu'extrêmement efficaces en raison de leur simplicité et de leurs géométries simples, les modèles RVE ne représentent pas directement un capteur SAW, composé de deux transducteurs et d'un chemin acoustique. Comme évoqué précédemment, une énergie électro-acoustique sensible aux propriétés physiques du capteur à ondes de Love et du milieu se propage et est mesurée par le paramètre  $S_{21}$ . Cette énergie de transit n'existe pas pour la cellule RVE, qui est purement résonnante. Ainsi, un autre modèle consistant à représenter une coupe du capteur dans le plan XZ, comme le montre la figure 3.3 est proposé. Il s'agit d'un modèle 2.5D.

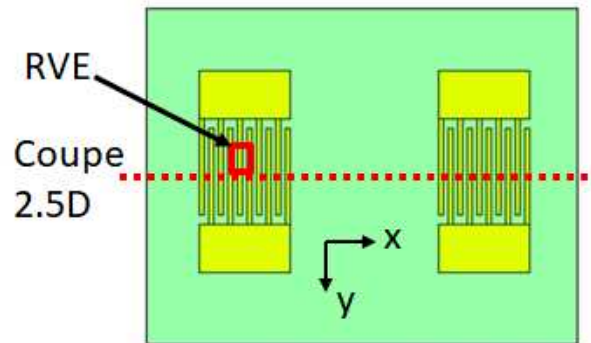


FIGURE 3.3 – Représentation des modèles RVE et 2.5D d'un capteur SAW

## 3.1.2 Présentation du modèle 2.5D

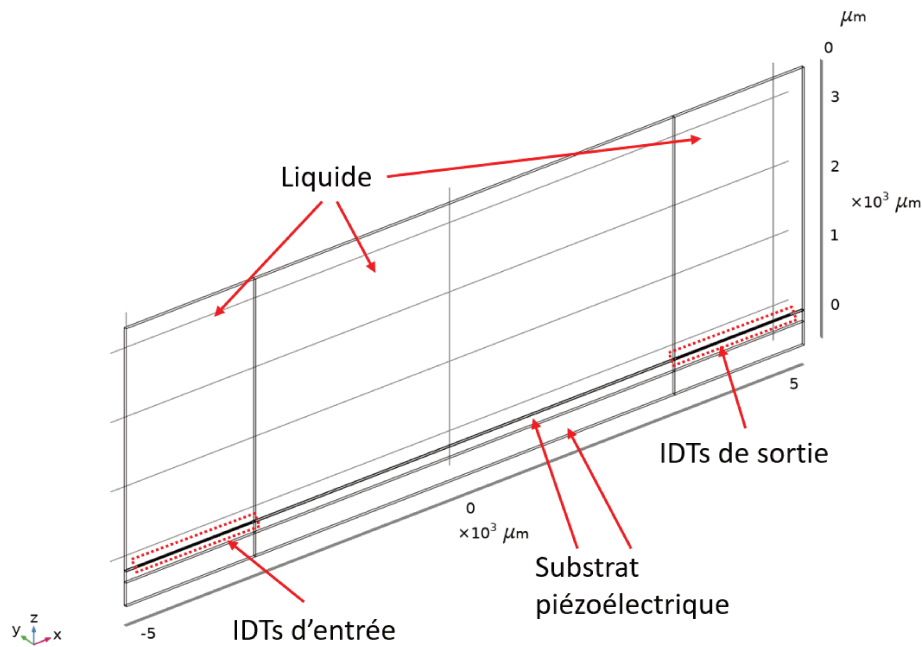


FIGURE 3.4 – Modèle 2.5D d'un capteur SAW (le substrat comme le liquide sont modélisés chacun par deux volumes avec des comportements physiques adaptés)

Le modèle 2.5D est présenté sur la figure 3.4. Le système modélisé n'a qu'une longueur d'onde de largeur, mais prend en compte l'épaisseur et la longueur réels du capteur expérimental. Des conditions périodiques sont appliquées sur les faces latérales, perpendiculaires aux doigts métalliques et parallèles au plan  $Oxz$ . Des conditions aux limites de faible réflexion sont utilisées sur les bords du dispositif, parallèles au plan  $Oyz$ . Tout comme pour le modèle RVE, le substrat de quartz est divisé en deux parties pour économiser de la ressource informatique lors de l'étape de maillage. En ce qui concerne le milieu de détection, le capteur dans l'air est modélisé en utilisant un volume sur sa surface supérieure avec un comportement physique électrostatique, tandis que le capteur en présence d'une solution est modélisé en utilisant une méthode identique que celle de la cellule RVE, soit avec deux volumes superposés (cf. sous-section 3.1.1) représentant le milieu liquide. Le premier volume a une épaisseur de  $1 \mu m$  finement maillée avec un comportement physique électrostatique et mécanique, directement sur la surface de la couche guidante de  $SiO_2$ . Le second volume est épais de  $2.5 mm$ , avec uniquement un comportement physique électrostatique, et est directement positionné sur la couche précédente. Une tension d'excitation est appliquée sur le transducteur d'entrée, dont l'épaisseur réelle des doigts métalliques est modélisée à l'exception de la couche de titane la plus mince, qui est incorporée directement

dans la première métallisation en titane sans aucun effet notable sur le comportement du modèle. La tension de sortie est estimée à partir de la moitié des IDTs du transducteur de sortie du capteur à ondes de Love, les doigts représentant l'autre moitié du transducteur étant mis à la masse comme la face inférieure du modèle.

Ainsi, en simulant à la fois la tension de sortie et le courant d'entrée, le modèle 2.5D calcule la fonction de transfert entre les tensions d'entrée et de sortie, ainsi que l'impédance d'entrée du capteur. Le capteur expérimental (et donc son modèle 2.5D) étant intrinsèquement symétrique, son impédance d'entrée est égale à son impédance de sortie. Le modèle 2.5D correspond au 1/39<sup>ème</sup> du dispositif réel, impliquant une impédance 39 fois plus grande que celle du capteur réel. Nous ajoutons également à notre modèle la résistivité estimée (que nous supposons comme étant purement parasite en première approximation) et causée par les défauts du transducteur. Par conséquent, nous pouvons déterminer la valeur des paramètres S du capteur complet à partir de l'estimation donnée par le modèle 2.5D, en utilisant les relations (3.1) et (3.2).

$$Z_{11} = Z_{22} = \frac{Z_{FEM}}{39} + R_{parasite} \quad (3.1)$$

$$S_{21} = S_{12} = \frac{Z_{11}}{Z_{11} + 50} \cdot \frac{50}{Z_{22} + 50} \cdot V_{out}/V_{in} \quad (3.2)$$

avec :

- $Z_{11}$  et  $Z_{22}$  : respectivement les impédances d'entrée et de sortie du capteur aux dimensions réelles
- $Z_{FEM}$  : l'estimation de l'impédance du capteur à partir du modèle 2.5D
- $R_{parasite}$  : la résistance parasite d'un transducteur
- $V_{in}$  et  $V_{out}$  : respectivement les tensions imposées et estimées des IDTs d'entrée et de sortie du capteur à partir du modèle 2.5D

Ainsi, le modèle 2.5D peut simuler l'ensemble du flux de puissance au sein d'une ligne à retard et est de fait notre outil de simulation le plus complet pour estimer la réponse d'un capteur à ondes de Love dans de nombreuses configurations. Néanmoins, le temps de simulation du modèle 2.5D est assez long en comparaison du modèle RVE, soit environ 6 minutes par fréquence simulée. En complément de la présentation des résultats que nous pouvons obtenir du modèle 2.5D, nous proposerons quelques méthodes pour réduire le temps de calcul.

Les figures 3.5 et 3.6 présentent respectivement la simulation de la déformation mécanique TH et la distribution du potentiel électrique dans le modèle 2.5D.

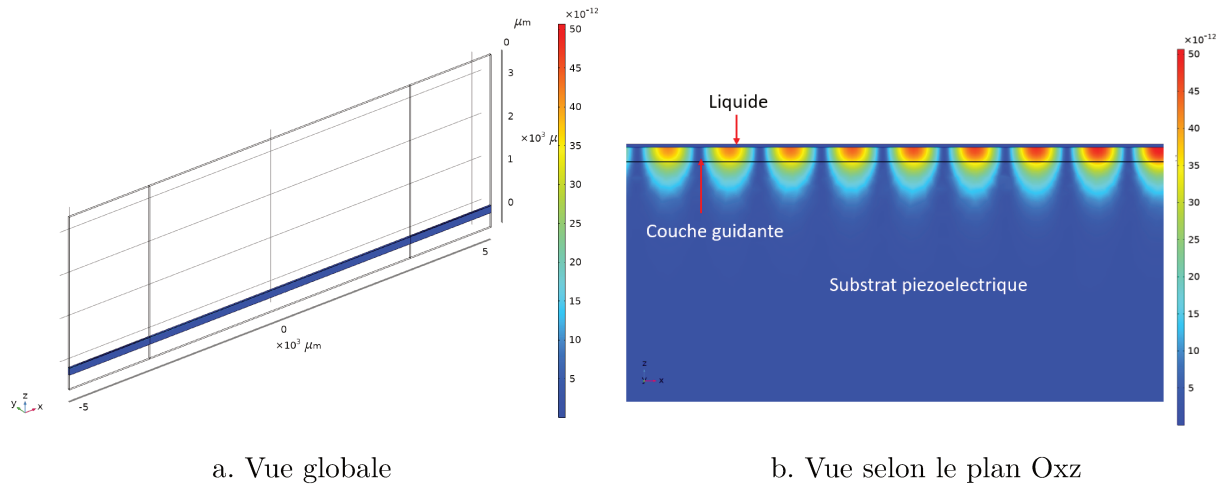


FIGURE 3.5 – Estimation de la répartition des déformations mécaniques du capteur à ondes de Love avec le modèle 2.5D

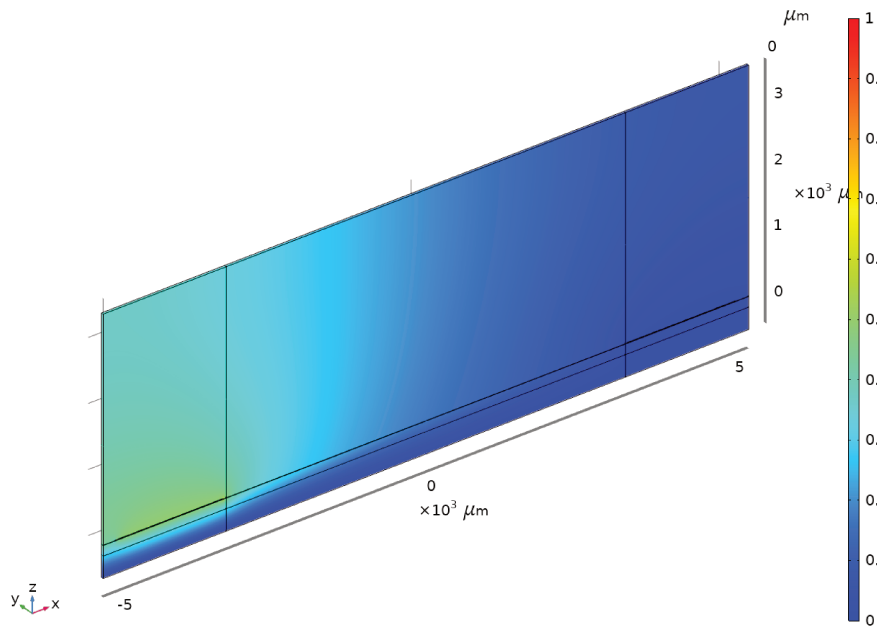


FIGURE 3.6 – Répartition de la différence de potentielle du capteur avec le modèle 2.5D



## 3.2 Estimation de la réponse électrique du capteur

Le schéma de flux de puissance présenté sur la figure 2.2 page 30 implique une causalité directe de l'impédance présentée à l'énergie électro-acoustique reçue. Évidemment, une variation de l'impédance présentée modifiera l'énergie disponible, affectant ainsi le mécanisme de transduction électro-acoustique. Si la séparation entre les contributions électrique et acoustique de la réponse du capteur est complexe, voire impossible autour de la fréquence de résonance  $f_r$ , il a été montré que la mesure des paramètres électriques du capteur peut être réalisée dans une bande de fréquence inférieure, avec l'hypothèse que la génération électromécanique ne se produit qu'aux alentours de  $f_r$ . Cette section démontrera que cette hypothèse peut être validée, en comparant les estimations de la réponse du capteur obtenues en simulant le modèle et les mesures expérimentales. Ces comparaisons seront effectuées pour la réponse à l'air et en milieu liquide. La réalisation de cette démonstration est la première étape permettant la simulation de la réponse du capteur à une variation des paramètres électriques et mécaniques du milieu de détection.

### 3.2.1 Estimation de la réponse électrique du capteur avec le modèle RVE

#### 3.2.1.1 Réponse du capteur dans l'air

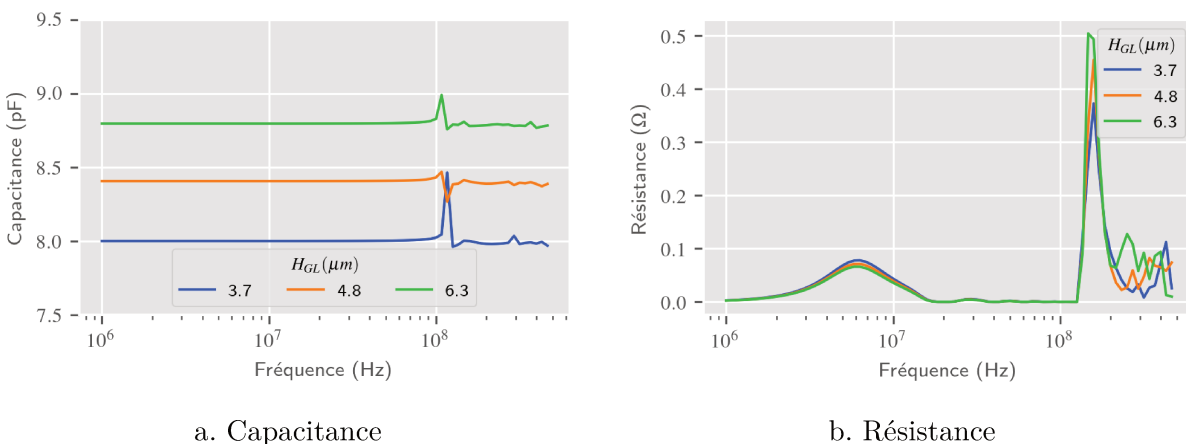


FIGURE 3.7 – Estimation des variations d'impédance du capteur à partir du modèle RVE en fonction de la fréquence et de l'épaisseur de couche guidante

Comme indiqué dans la section 3.1.1, la simulation dans le domaine fréquentiel peut estimer la réponse du modèle RVE du capteur à ondes de Love en fonction des paramètres diélectriques d'un liquide. Comme le modèle RVE correspond à 1/39<sup>ème</sup> de l'ouverture et à

$1/44^{\text{ème}}$  du nombre total de doigts du transducteur, l'impédance calculée du modèle RVE peut être utilisée pour estimer l'impédance du transducteur par une simple division de  $39 \times 44$ . Cependant, ce calcul ne prend pas en compte, ni le champ électrique généré par les lignes d'alimentations (feedline) perturbant le transducteur, ni le champ magnétique, ni la résistivité de ces feedlines, qui est supposé négligeable.

L'impédance estimée du capteur dans l'air est présentée sur la figure 3.7. Comme prévu, la capacité est constante avant 100 MHz, telle que mesurée dans le chapitre 2. La résistance est négligeable sur toute la bande de fréquence, mais présente deux petits pics : le premier avant 10 MHz et le second à la fréquence  $f_r$ . Cela signifie que l'hypothèse de l'assimilation de la résistivité mesurée à une impédance parasite peut être validée. Ces pics indiquent une génération acoustique, c'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser une fréquence fixe de 50 MHz, pour estimer la réponse purement électrique (décorrelée des phénomènes acoustiques).

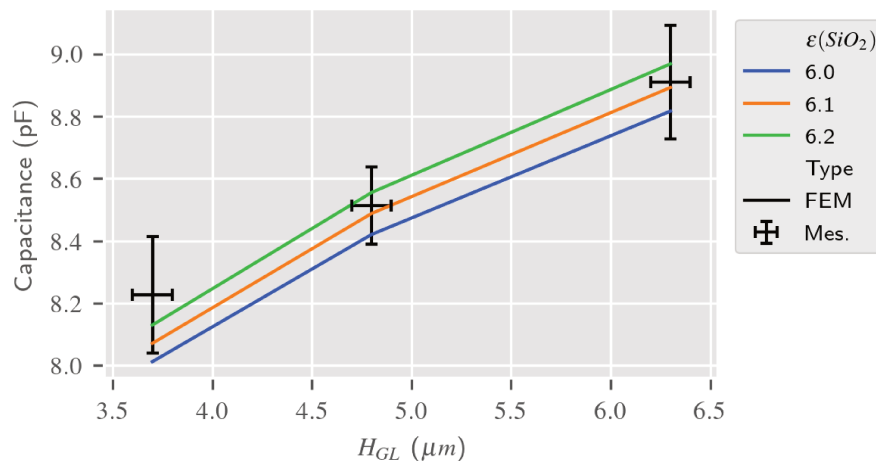


FIGURE 3.8 – Capacités mesurées et estimées avec le modèle RVE du capteur à ondes de Love en fonction de la permittivité diélectrique de la couche guidante à fréquence fixée (50 MHz).

La figure 3.8 présente la comparaison des capacités estimées avec le modèle RVE du capteur et mesurées à 50 MHz pour diverses permittivités diélectriques du dioxyde de silicium (couche guidante) comme paramètre d'ajustement. Nous pouvons observer, comme prévu, qu'une couche guidante plus épaisse emprisonne le champ électrique, augmentant la valeur de la capacité présentée. L'estimation est proche de la mesure, validant la méthode de modélisation avec une permittivité diélectrique du dioxyde de silicium de 6.2.

## 3.2.1.2 Sensibilité du capteur aux phénomènes diélectriques d'un liquide

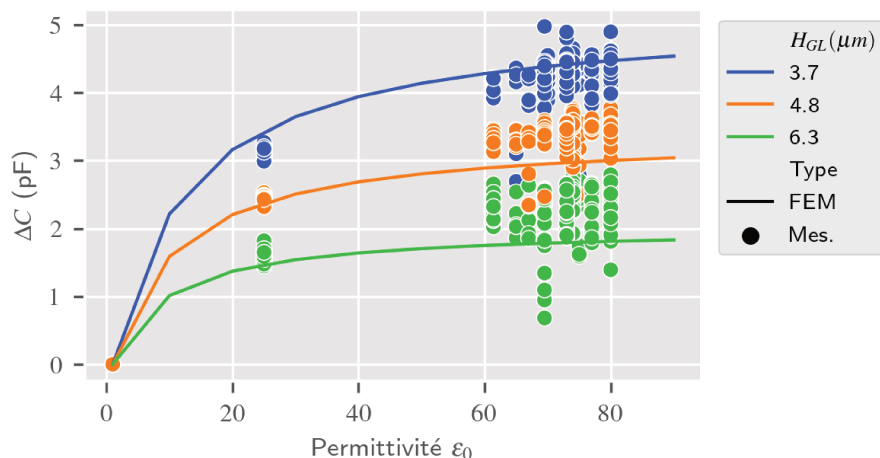


FIGURE 3.9 – Variation de la capacité mesurée et estimée avec le modèle RVE du capteur à ondes de Love en fonction de la permittivité diélectrique d'un liquide à fréquence fixée (50 MHz). Référence : capteur dans l'air

La figure 3.9 montre la comparaison de la mesure et de l'estimation de la variation de capacité d'un transducteur du capteur à ondes de Love en fonction de la permittivité diélectrique d'un liquide à 50 MHz pour différentes épaisseurs de couche guidante. La réponse du transducteur dans l'air est prise comme référence. Les résultats sont proches, bien que perfectibles, mais présentent clairement un comportement exponentiellement décroissant de la capacité du transducteur en fonction de la diminution de la permittivité diélectrique d'un liquide, comme décrit dans la littérature [85]. Une couche guidante de  $SiO_2$  plus épaisse permettra à une quantité moindre du champ électrique d'interférer avec le milieu liquide, diminuant par la suite la sensibilité du capteur aux paramètres diélectriques du liquide (ici la permittivité diélectrique). Des paramètres d'ajustement identiques peuvent être utilisés pour le modèle 2.5D.

### 3.2.2 Estimation de la réponse électrique du capteur avec le modèle 2.5D

Comme présenté sur la figure 2.2 page 30, la réponse électrique du capteur est estimée à partir de l'énergie réfléchi de l'onde de Love ( $S_{11}$ ). Ainsi, l'approche avec le modèle 2.5D peut utiliser un unique transducteur pour estimer les variations du paramètre  $S_{11}$ , au lieu d'une coupe XZ complète du capteur et ainsi économiser du temps de calcul.

## 3.2.2.1 Réponse du capteur dans l'air

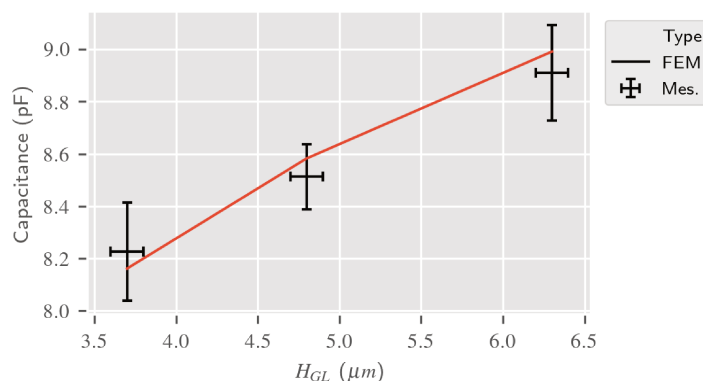


FIGURE 3.10 – Capacité mesurée et estimée avec le modèle 2.5D du capteur à ondes de Love en fonction de l'épaisseur de couche guidante à fréquence fixée (50 MHz)

La figure 3.10 présente la comparaison entre la mesure expérimentale et l'estimation FEM de la capacité équivalente de l'impédance du capteur en fonction de l'épaisseur de la couche guidante. Les résultats sont similaires aux estimations faites avec le modèle RVE dans les mêmes conditions, en prenant en compte une permittivité diélectrique du  $SiO_2$  de 6.2 à 50 MHz. Cette valeur de permittivité diélectrique du  $SiO_2$  est un peu élevée, mais la technologie PECVD utilisée pour le dépôt de la couche guidante pourrait l'expliquer [101].

## 3.2.2.2 Sensibilité du capteur aux phénomènes diélectriques d'un liquide

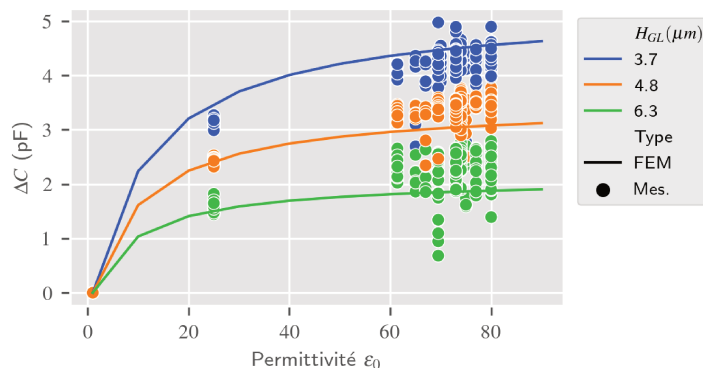


FIGURE 3.11 – Variation de la capacité mesurée et estimée avec le modèle 2.5D du capteur à ondes de Love en fonction de la permittivité diélectrique d'un liquide à fréquence fixée (50 MHz). Référence : capteur dans l'air.

La figure 3.11 montre la comparaison entre la variation des capacités mesurées et estimées avec le modèle 2.5D du capteur à ondes de Love en fonction de la permittivité diélectrique d'un liquide à 50 MHz, la référence étant la capacité du capteur dans l'air. Le modèle 2.5D donne des résultats similaires à ceux obtenus avec le modèle RVE, mais nécessite cependant davantage de ressources informatiques et requiert environ 20 fois plus de temps de calcul.

### **3.2.3 Conclusion sur l'estimation de la sensibilité diélectrique du capteur**

La similitude des résultats entre les mesures expérimentales et les estimations montre que les deux modèles sont assez fidèles au comportement du capteur à ondes de Love, mais nécessitent quelques ajustements. Cependant, le protocole de mesure que nous utilisons semble produire des écarts lors de la caractérisation de la réponse du capteur, ce qui rendrait toutes améliorations des modèles RVE et 2.5D assez approximatives à ce stade. La réponse exponentielle décroissante de la capacité du capteur est plus importante pour une épaisseur de couche guidante plus faible, comme observé dans la littérature [85].

Une couche guidante plus mince ou une permittivité diélectrique de la couche guidante plus élevée permettrait d'augmenter la sensibilité de la capacité du capteur aux paramètres diélectriques d'un liquide, mais avec l'inconvénient majeur de laisser moins d'énergie disponible pour la transduction acoustique. L'utilisation du capteur à ondes de Love en tant que capteur capacitif semble présenter moins de sensibilité pour une solution aqueuse avec une permittivité diélectrique autour de 80. Cela pourrait signifier que pour de petites variations autour de ce point, une détection sensible aux paramètres mécaniques du milieu (soit une détection acoustique « presque pure ») pourrait être obtenue, tel que nous l'avons observé au chapitre 2. Enfin, la sensibilité capacitive du capteur est plus élevée pour un liquide dont la permittivité diélectrique est comprise entre 1 et 40, ce qui correspond typiquement à la constante diélectrique d'une huile et d'un liquide organique.

En conclusion, la simulation de la contribution électrique de la signature du capteur avec les deux modèles RVE et 2.5D est fidèle aux résultats expérimentaux. Aussi, nous proposons dans la section suivante d'étendre les modèles à l'estimation de la réponse électro-acoustique du capteur en fonction des paramètres mécaniques du milieu liquide.

### 3.3 Estimation de la réponse acoustique et électro-acoustique du capteur

#### 3.3.1 Estimation de la réponse acoustique du capteur avec le modèle RVE

Le solveur du logiciel COMSOL Multiphysics permettant le calcul des fréquences propres du capteur est utilisé pour estimer les fréquences de résonance et d'anti-résonance à partir du modèle RVE. Le solveur de fréquences propres calcule une fréquence complexe en sortie. La partie réelle correspond à la fréquence angulaire et la partie imaginaire à l'amortissement du mode. L'énergie acoustique de l'onde de Love est par définition décroissante le long de la profondeur du quartz. De plus, le comportement viscoélastique du liquide modélisé diminue la célérité et l'amplitude du mode généré. Cette partie imaginaire de la fréquence existe dans la fréquence propre calculée par le solveur, mais elle n'a pas pour l'instant fait l'objet de travaux, car la partie réelle de la fréquence propre calculée renseigne sur le changement de célérité de l'onde qui est au cœur de notre problématique.

##### 3.3.1.1 Réponse du capteur dans l'air

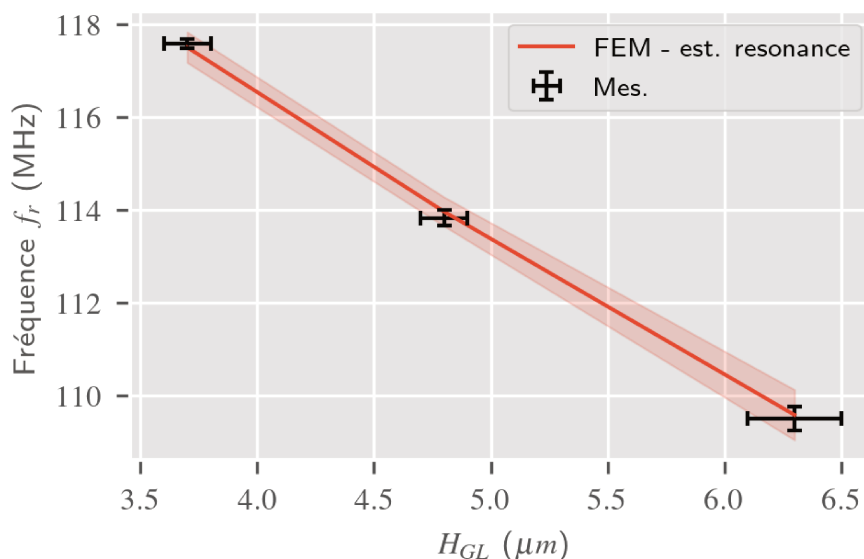


FIGURE 3.12 – Fréquence de résonance ( $f_r$ ) du capteur en fonction de l'épaisseur de couche guidante, simulée avec le modèle RVE et mesurée

La figure 3.12 montre la fréquence de résonance dans l'air du capteur à ondes de Love

en fonction de la variation de l'épaisseur de la couche guidante. L'estimation par simulation RVE correspond presque parfaitement à la mesure et l'intervalle de confiance calculé causé par la variation d'épaisseur de couche guidante typique ( $\pm 0.1 \mu m$ ) peut facilement expliquer les écarts dans la mesure. Les résultats sont extrêmement rapides à calculer (moins de 20 seconde par point), mais ne donnent aucune information sur l'impédance et l'énergie de transit.

### 3.3.1.2 Sensibilité du capteur aux phénomènes viscoélastiques d'un liquide

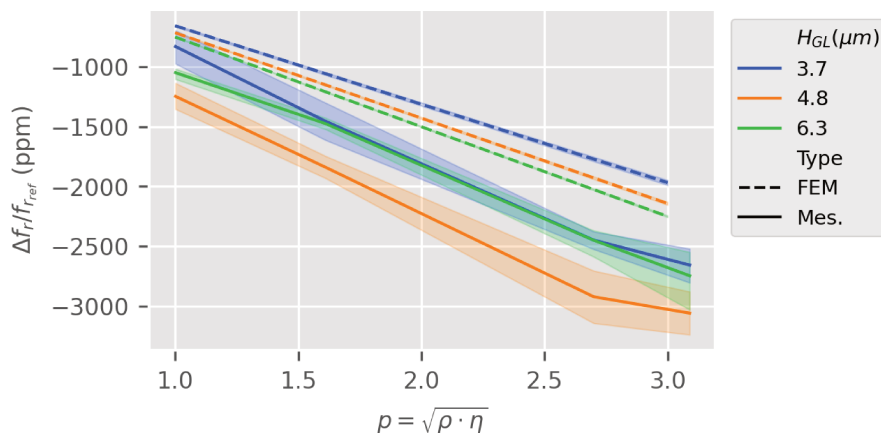


FIGURE 3.13 – Variation relative de la fréquence de résonance simulée avec le modèle RVE et mesurée, en fonction des paramètres mécaniques linéarisés

La figure 3.13 montre les changements relatifs de fréquence du capteur en fonction des paramètres mécaniques d'un liquide linéarisés en calculant  $p = \sqrt{\rho\eta}$  comme abscisse, tel que montré dans le chapitre 2. La linéarité observée est tout à fait conforme à la littérature [50], [102]-[104]. Aucun effet de la permittivité ou de la conductivité diélectrique du milieu n'a été démontré sur la fréquence de résonance estimée, confirmant l'hypothèse d'une réponse acoustique pure du capteur à ondes de Love en mesurant sa fréquence de résonance. Cependant, le décalage de fréquence mesuré en fonction des paramètres mécaniques du liquide ne correspond pas à l'estimation faite avec le modèle RVE. Les écarts de mesure pourraient facilement expliquer ce phénomène.

L'utilisation du déphasage de l'onde acoustique à une fréquence donnée, ou du retard correspondant, pourrait donner de meilleurs résultats, car leur mesure est beaucoup plus robuste et a montré une plus grande reproductibilité. Toutefois, comme indiqué précédemment, le modèle RVE ne simule pas correctement les changements d'impédance autour de la fréquence de résonance, car la simplification géométrique du modèle implique un nombre « infini » d'IDTs. Sans l'estimation correcte des changements d'énergie autour de

### 3.3. Estimation de la réponse acoustique et électro-acoustique du capteur 79

la fréquence de résonance, il n'est pas possible d'estimer simultanément les paramètres acoustiques et électriques du capteur. Pourtant, la sous-section 3.2.1 et le chapitre 2 ont montré que pour une variation de permittivité diélectrique d'un liquide autour de 80, la réponse capacitive du capteur ne présente que très peu de changement. Par conséquent, en utilisant pour référence de nos mesures, la réponse du capteur dans l'eau dé-ionisée (et non dans l'air), pour une faible variation de permittivité diélectrique du liquide, le capteur et le modèle devraient donner des résultats similaires. Nous pouvons estimer la différence de phase (ou de temps de vol) de l'énergie de l'onde acoustique entre l'IDT d'entrée et de sortie pour deux configurations du capteur à partir du modèle RVE en utilisant l'équation (3.3).

$$\Delta t = LAP(1/f_r - 1/f_{r_{ref}}) \quad (3.3)$$

LAP étant le nombre de longueurs d'onde du chemin acoustique partant du milieu du transducteur d'entrée au milieu du transducteur de sortie, dans notre cas LAP=208.

Les réponses de la figure 3.14 montrent que les estimations du modèle coïncident avec les mesures et présentent un comportement linéaire en fonction de  $p$ . Ainsi, la stratégie qui consiste à prendre l'eau DI comme référence de la réponse du capteur, pour l'estimation des paramètres mécaniques d'un liquide, est pertinente. En effet, en ayant une faible sensibilité diélectrique aux solutions aqueuses, l'influence des propriétés électriques du liquide sur l'onde acoustique est moins forte qu'en prenant la réponse dans l'air comme référence. La figure 3.14 montre également qu'un maximum de sensibilité mécanique peut être obtenu pour une épaisseur de couche guidante proche de  $6 \mu m$ . Cette observation, validée théoriquement dans la littérature, a déjà été mentionnée lors de travaux précédents [105].

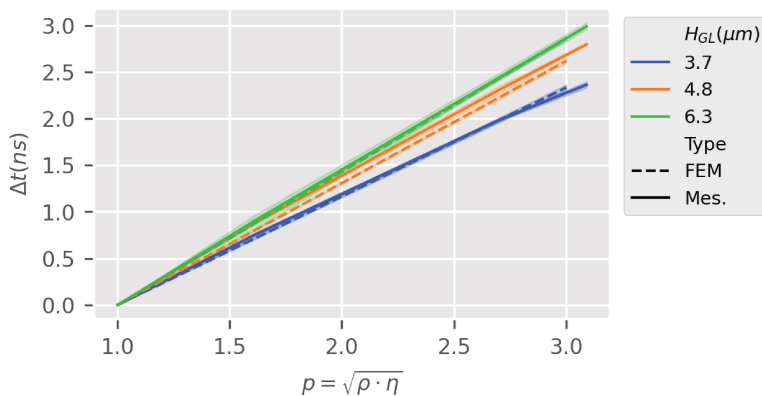


FIGURE 3.14 – Variation du temps de vol de l'onde acoustique simulée en RVE et mesurée, en fonction des paramètres mécaniques linéarisés d'un liquide - référence : réponse du capteur dans l'eau DI



### 3.3.2 Estimation de la réponse électro-acoustique du capteur avec le modèle 2.5D

#### 3.3.2.1 Réponse du capteur dans l'air

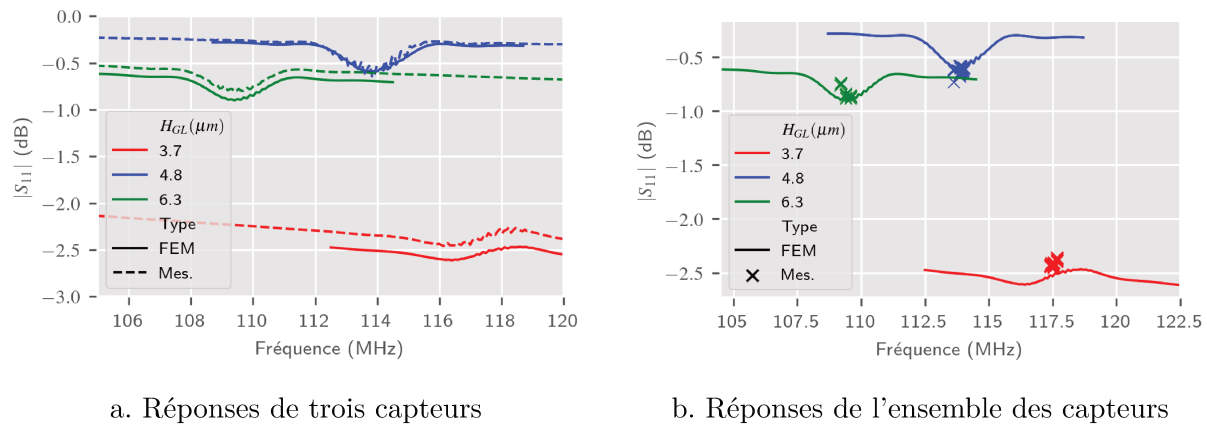


FIGURE 3.15 – Estimation avec le modèle 2.5D et mesure expérimentale du spectre fréquentiel du paramètre  $S_{11}$  du capteur à ondes de Love autour de  $f_r$

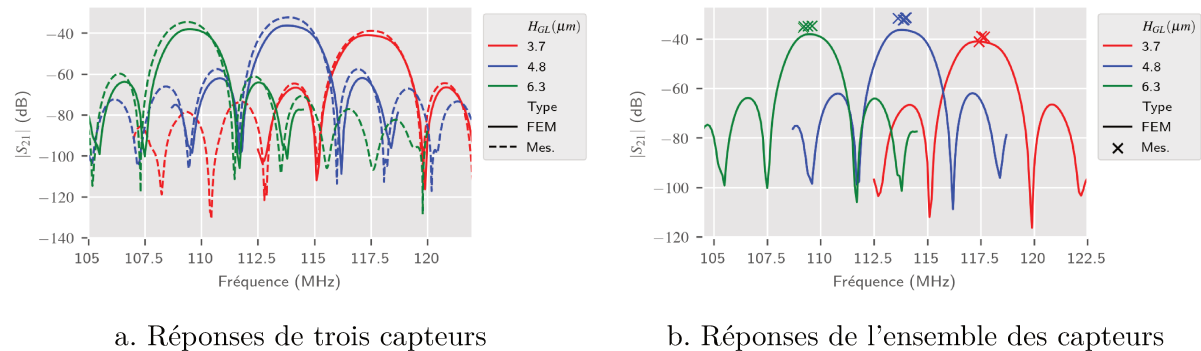


FIGURE 3.16 – Estimation avec le modèle 2.5D et mesure expérimentale du spectre fréquentiel du paramètre  $S_{21}$  du capteur à ondes de Love autour de  $f_r$

Les réponses du capteur à ondes de Love estimées à l'aide du modèle 2.5D et mesurées dans l'air sont présentées aux figures 3.15 pour le paramètre  $S_{11}$  et 3.16 pour le paramètre  $S_{21}$ . Toutes les estimations sont conformes aux mesures, bien que perfectibles. Nous pouvons remarquer que les échantillons avec une couche guidante d'épaisseur de  $3.7 \mu\text{m}$  présentent une allure de leur paramètre  $S_{11}$  très distincte des autres échantillons, que l'on peut attribuer à une plus grande résistance parasite ( $\approx 180 \Omega$ ), dont la mesure est donnée dans le chapitre 2.

## 3.3.2.2 Sensibilité du capteur aux phénomènes viscoélastiques d'un liquide

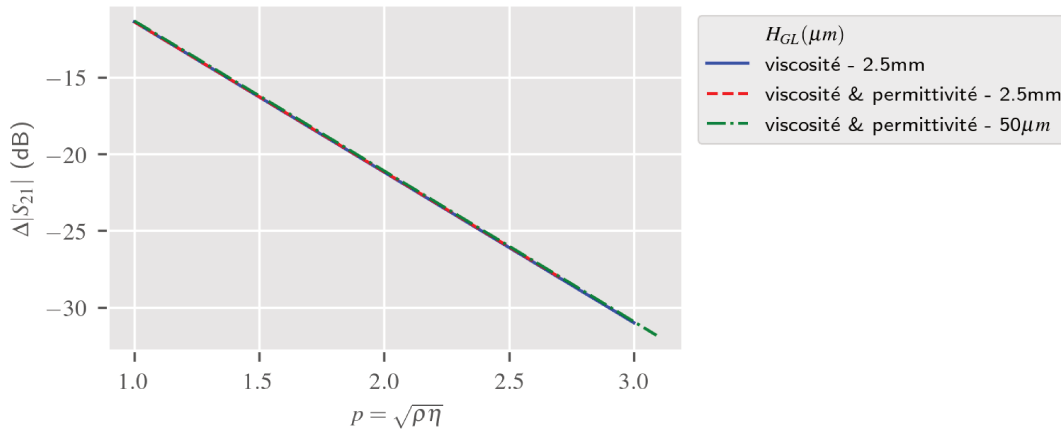


FIGURE 3.17 – Simulation des effets de la permittivité diélectrique et des paramètres mécaniques d'un liquide sur la réponse du capteur avec le modèle 2.5D. Courbe bleue : effet des paramètres mécaniques seuls d'un liquide de 2.5 mm d'épaisseur. Courbe rouge : effet des paramètres mécaniques et diélectriques d'un liquide de 2.5 mm d'épaisseur. Courbe verte : effet des paramètres mécaniques et diélectriques d'un liquide de 50  $\mu m$  d'épaisseur

Afin de réduire le temps de calcul pour l'estimation des paramètres mécaniques d'un liquide, trois estimations de la réponse du capteur avec le modèle 2.5D sont présentées sur la figure 3.17. Les courbes bleue et rouge montrent la réponse estimée du modèle en prenant en compte une couche liquide de 2.5 mm d'épaisseur. Cette épaisseur de liquide modélisée est assimilable à un « chemin de conduction » pour le couplage électromagnétique entre l'entrée et la sortie du capteur, comme présenté dans le flux de puissance sur la figure 2.2. La courbe bleue représente la réponse estimée en ne faisant varier que la viscosité du liquide, tandis que la courbe rouge suit une évolution des paramètres mécaniques et diélectriques de solutions aqueuses de glycérol de concentration variable. Ainsi, la simulation représentée par la courbe rouge prend en compte une augmentation de la viscosité de la solution de test en même temps qu'une diminution de sa permittivité diélectrique pour une augmentation de la concentration de glycérol. En raison du couplage électromagnétique dû à l'épaisseur de liquide de 2.5 mm d'épaisseur, le signal  $S_{21}$  est perturbé et doit être filtré dans le temps pour séparer l'énergie électro-acoustique de celle du couplage électromagnétique (cf. chapitre 2). Un balayage en fréquence de 10 MHz autour de la fréquence de résonance est nécessaire pour obtenir des estimations stables et reproductibles. Ainsi, 100 points fréquentiels doivent être calculés par spectre, représentant une simulation de plus de 10 heures par liquide modélisé.

Afin d'optimiser le temps de calcul des simulations avec le modèle 2.5D pour l'estimation des paramètres mécaniques d'un liquide, nous proposons de réduire l'épaisseur modélisée

de 2.5 mm à 50  $\mu m$  pour supprimer, par la construction du modèle, la nécessité du filtrage temporel. En effet, cette épaisseur du liquide ne s'avère pas suffisante pour permettre à l'énergie électromagnétique de transiter de l'entrée vers la sortie du capteur et ne vient donc pas perturber le signal de sortie. Cette stratégie permet d'obtenir une simplification supplémentaire du modèle dont la réponse est représentée par la courbe verte. Ainsi, la simulation d'une fréquence avec le modèle 2.5D nous renseigne sur la réponse électro-acoustique du capteur en fonction des propriétés physiques d'un liquide et supprime le besoin de correction numérique par filtrage temporel. Cette stratégie a pour effet de réduire le temps calcul de la réponse simulée d'un capteur à ondes de Love à 10 minutes pour un liquide newtonien.

La figure 3.17 montre que les trois approches donnent des résultats similaires. Cette analyse valide donc notre intérêt pour la troisième stratégie.

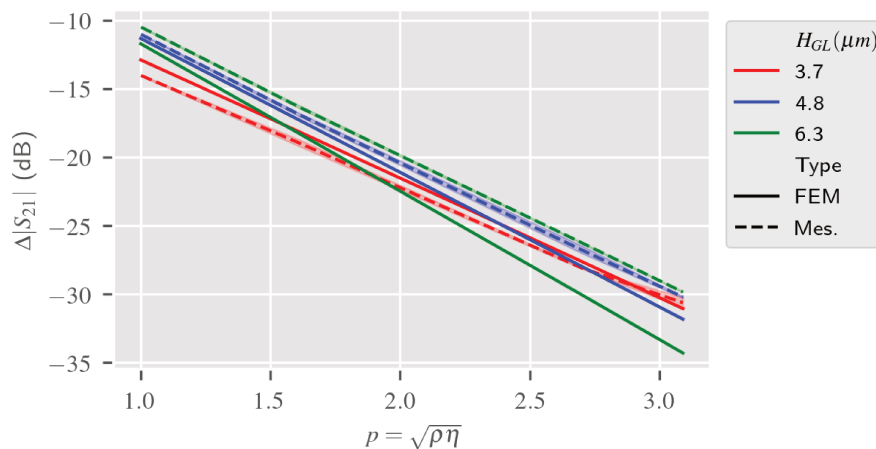


FIGURE 3.18 –  $\Delta|S_{21}|$  du capteur en fonction des paramètres mécaniques linéarisés du liquide. Comparaison entre les résultats de mesure et les simulations 2.5D.

Les figures 3.18 et 3.19 présentent l'estimation et la mesure du paramètre  $S_{21}$  du capteur à ondes de Love en fonction de la variation des paramètres mécaniques d'un liquide, tout en tenant compte de la variation de ses paramètres diélectriques conformément à la mesure expérimentale faite avec des solutions de glycérol aqueux. La figure 3.20 présente les réponses estimées et modélisées du paramètre  $S_{11}$  du capteur selon les mêmes caractéristiques d'une solution de glycérol aqueux. Le modèle donne des résultats similaires à ceux de la mesure expérimentale, mais pourrait nécessiter quelques améliorations. Cependant, le comportement des capteurs, avec 3 épaisseurs différentes, observé dans le chapitre 2 est également retrouvé ici. En effet, contrairement aux estimations faites à la figure 3.14, qui sont purement mécaniques, nous observons, dans la réponse du capteur, la contribution de la variation d'impédance du transducteur d'entrée. Par ailleurs, sur les figures 3.18 et 3.19, nous observons que la comparaison entre nos simulations et expérimentations pour

### 3.3. Estimation de la réponse acoustique et électro-acoustique du capteur 83

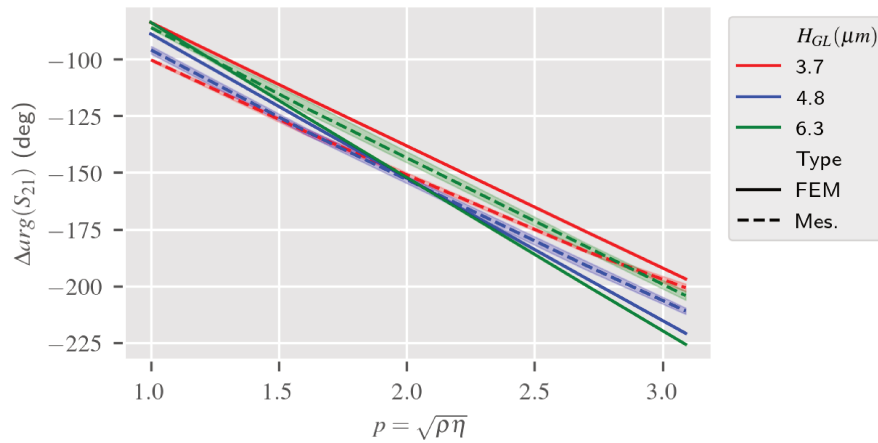


FIGURE 3.19 –  $\Delta arg(S_{21})$  du capteur en fonction des paramètres mécaniques linéarisés du liquide. Comparaison entre les résultats de mesure et les simulations 2.5D

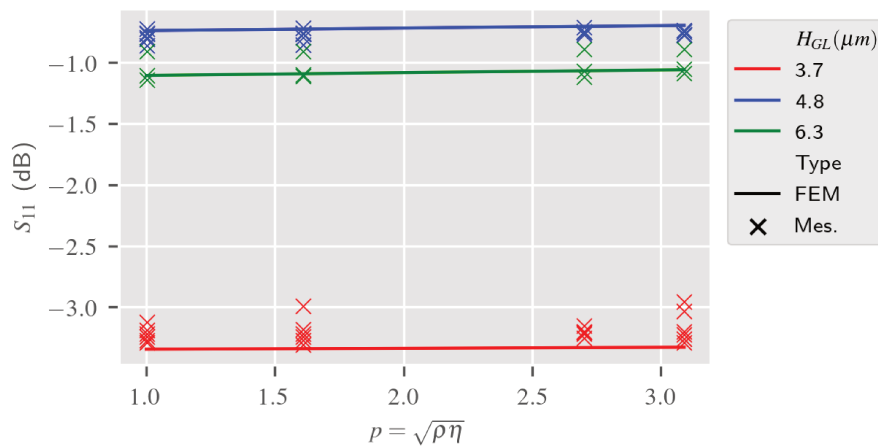


FIGURE 3.20 – Paramètre  $S_{11}$  du capteur en fonction des propriétés mécaniques linéarisés du liquide. Comparaison entre les résultats de mesure et les simulations 2.5D

les capteurs avec  $6.3 \mu m$  de couche guidante sont moins bonnes que pour les autres épaisseurs de couche guidante. Cette observation pourrait être due au procédé technologique de fabrication utilisé pour obtenir une épaisseur  $6.3 \mu m$  qui nécessite deux étapes successives de dépôts de  $SiO_2$  par PECVD.

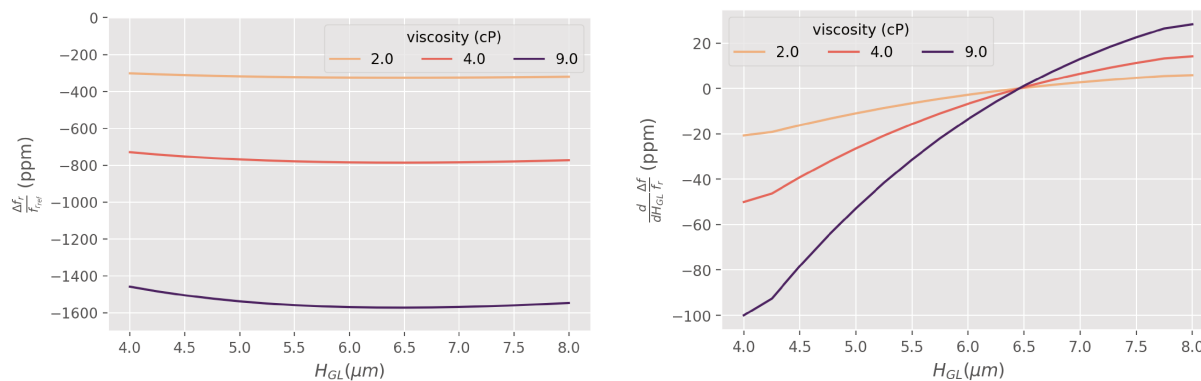
### 3.3.3 Conclusion sur l'estimation de la réponse acoustique et électro-acoustique du capteur

Les deux modèles présentés donnent des résultats similaires, bien que l'approche RVE ne donne pas de réponse électro-acoustique en transmission du capteur. En revanche, le modèle 2.5D peut calculer une estimation des contributions électrique, acoustique et électro-acoustique du dispositif à ondes de Love, avec, cependant, l'inconvénient de nécessiter d'importantes ressources de calcul. Quelques méthodes de simplification ont été proposées, telle que la diminution de l'épaisseur du liquide modélisé dans le modèle 2.5D, pour estimer l'influence des paramètres physiques d'un liquide sur la réponse du capteur sans effectuer de filtrage temporel (time gating). Cette stratégie permet une réduction du temps de calcul d'un facteur 100 par rapport à la simulation d'un modèle complet qui prend en compte le couplage électromagnétique. Cependant, cette méthode de réduction de l'épaisseur du liquide modélisé supprime un outil supplémentaire qui permettrait l'estimation de la constante diélectrique du liquide. En effet, le couplage électromagnétique de l'entrée vers la sortie du capteur peut être utilisé pour calculer une constante diélectrique du liquide, à une épaisseur donnée, indépendamment de la capacité d'entrée du capteur. De même, l'estimation et la mesure du couplage électromagnétique peut également permettre d'estimer l'épaisseur d'un liquide sur le capteur pour une constante diélectrique donnée, permettant de réduire les erreurs de manipulation et d'augmenter la reproductibilité des expériences. L'utilisation de modèles multiples, complémentaires, simulant chaque branche du flux d'énergie de la ligne à retard séparément pourrait ainsi donner une estimation fine et précise de divers paramètres de la réponse multiphysique du capteur à ondes de Love, ainsi qu'une simulation encore plus rapide.

Enfin, comme indiqué en début de conclusion, le modèle RVE, extrêmement rapide et précis, ne peut pas réaliser une estimation des paramètres électro-acoustiques de propagation de l'onde de Love contrairement au modèle 2.5D. Cependant, si l'hypothèse d'une faible sensibilité du capteur aux variations diélectriques d'un liquide peut être faite, notamment pour des permittivités proches de celle de l'eau, alors une réponse acoustique quasi-pure peut être supposée et le modèle RVE donne des résultats extrêmement fidèles au modèle 2.5D et aux mesures.

### 3.3.4 Recherche de l'épaisseur optimale de couche guidante du capteur

Nous proposons d'utiliser le modèle RVE pour estimer l'épaisseur de couche guidante permettant une sensibilité optimale du capteur aux paramètres mécaniques des milieux liquides. En effet, en faisant varier la viscosité d'un liquide et en prenant comme point de référence la réponse du capteur dans l'eau (viscosité de 1 cP), on obtient la figure 3.21a. Ainsi, nous pouvons observer une épaisseur de couche guidante optimale permettant d'atteindre un maximum de sensibilité aux propriétés viscoélastiques du liquide. La sensibilité observée peut être à l'origine de la bonne reproductibilité des mesures entre différents capteurs en milieux liquides, pour lesquels des variations modérées d'épaisseur de couche guidante ne semblent pas modifier sensiblement la réponse, contrairement aux expérimentations similaires en fonction de la température. Toutefois, en observant la dérivée de la variation de fréquence de résonance relative en fonction de la viscosité d'un liquide, nous relevons une épaisseur optimale de couche guidante de  $6.5 \mu m$ .



a. Variation relative de fréquence

b. Dérivée de la variation de fréquence

FIGURE 3.21 – Variation de fréquence de résonance relative en fonction de l'épaisseur de couche guidante du capteur  $H_{GL}$  et de la viscosité du liquide estimée par RVE - référence : Eau

## 3.4 Estimation de la réponse thermique du capteur

En utilisant les coefficients de dilatation thermo-mécanique du quartz mesurés par [91], ainsi que ceux du  $SiO_2$  mesurés dans [92] que nous intégrons dans le modèle RVE, nous pouvons estimer les variations de phase en fonction de la fréquence de résonance  $f_r$  et de l'épaisseur de couche guidante  $H_{GL}$ , respectivement sur les figures 3.22a et 3.22b. Afin de faire correspondre les résultats de simulations aux mesures, un coefficient de dilatation

thermo-mécanique du module transverse du  $SiO_2$  de 90 ppm/°C est considéré au lieu de la valeur typique volumique de 120 ppm/°C [92], cette dernière étant une valeur volumique et non celle d'une couche mince déposée par PECVD comme dans notre cas. Le modèle donne ainsi des résultats comparables à la mesure et permet de retrouver un point de compensation thermique autour d'une épaisseur de couche guidante d'environ 4  $\mu m$  [105]. Néanmoins, celui-ci n'est valable que pour un capteur à l'air libre. Or, dans le cadre de la détection en milieu liquide et plus particulièrement dans le cadre de la surveillance environnementale, une thermo-compensation en présence d'eau serait plus pertinente.

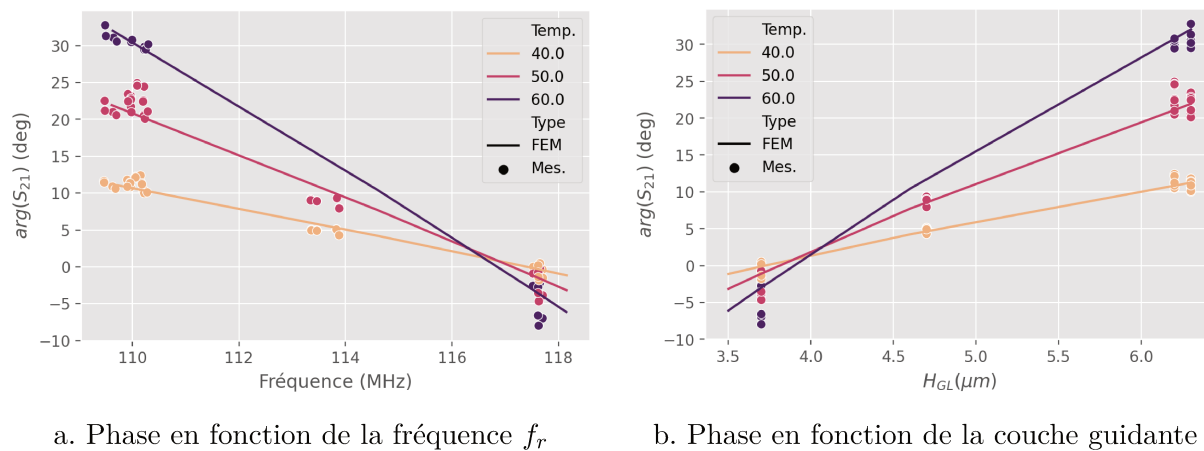


FIGURE 3.22 – Variation de phase en fonction de la température, de l'épaisseur de couche guidante du capteur  $H_{GL}$ , et de la fréquence de résonance  $f_r$ , comparaison entre la mesure et le modèle RVE

La figure 3.23 présente la sensibilité de la phase de la réponse du capteur à une variation d'un degré celsius de température en présence d'eau, avec comme point de référence la réponse du capteur à 30 °C, estimée grâce au modèle RVE. Le modèle thermique en viscosité et densité du volume d'eau est issu de Albright *et al.*[106]. Nous constatons qu'un zéro en sensibilité thermique est atteint pour une épaisseur de couche guidante  $H_{GL}$  d'environ 3.65  $\mu m$ , légèrement inférieure à l'épaisseur optimale dans l'air, mais très faible par rapport à l'épaisseur optimale de sensibilité du capteur aux phénomènes mécaniques, théorisée à 6.3  $\mu m$ .

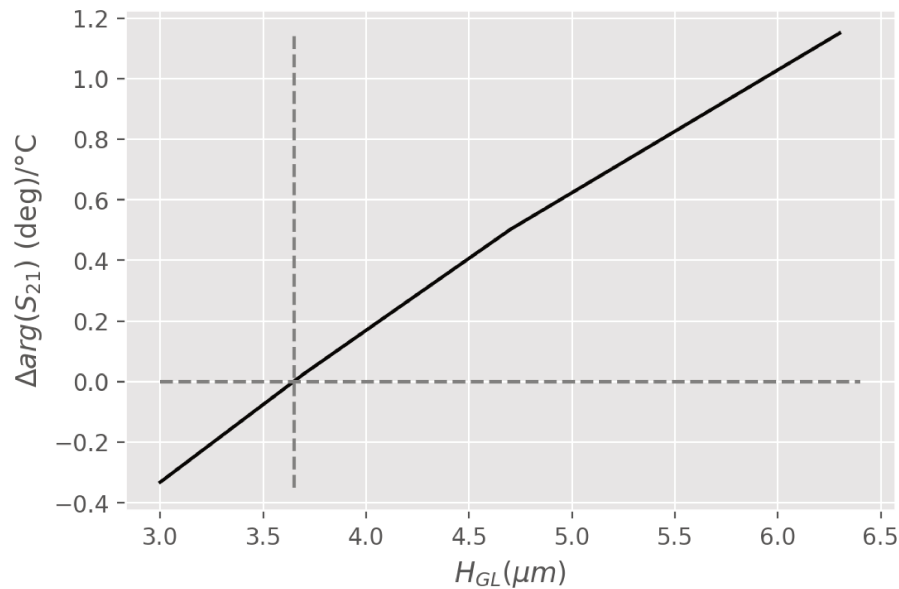


FIGURE 3.23 – Sensibilité de la phase à la température estimée par le modèle RVE à une température de référence de 30 °C, en fonction de l'épaisseur de couche guidante  $H_{GL}$ ; pour un capteur recouvert d'eau

## 3.5 Augmentation de la fréquence de résonance et optimisation géométrique du capteur

### 3.5.1 Conception de capteurs optimisés par l'approche market-pull

Une remarque peut être effectuée sur le procédé ayant mené à la réalisation du capteur à ondes de Love du laboratoire de l'IMS. Le choix et le capteur obtenu sont tous les deux le fruit d'avancées technologiques contextualisées dans les années 2000. Le choix d'une technologie « 40  $\mu m$  de longueur d'onde » est dû à la bonne maîtrise des procédés de photolithographie permettant le dépôt de couches minces de métal sur du quartz. Avec une vitesse de l'onde TH dans le quartz en coupe AT d'environ 5100 m/s, on obtient une fréquence de résonance de 130 MHz. De plus, l'utilisation de 44 paires de doigts doubles pour les IDTs permet d'obtenir un coefficient de qualité de 90, et de générer une onde en minimisant le nombre de réflexions parasites. Le dépôt d'une couche de  $SiO_2$  diminue la vitesse de l'onde et donc sa fréquence de résonance. Tel que présenté plus tôt, une sensibilité optimale aux effets mécaniques devrait être atteinte pour une épaisseur de  $SiO_2$  d'environ 6.5  $\mu m$ . Une telle épaisseur est en limite de technologie pour un dépôt par PECVD, seul un double dépôt récent a permis de l'approcher, au détriment de la robustesse du dispositif



soumis à des contraintes internes importantes. Par ailleurs, le dispositif pouvant être compensé en température dans l'air pour une épaisseur de  $SiO_2$  d'environ  $4 \mu m$ , c'est celle-ci qui a été retenue comme cible, sauf exception. Au fur et à mesure des avancées technologiques, une stabilisation des épaisseurs de couches et des métallisations a pu être obtenue. Ainsi, le capteur actuel a été le fruit de développement par « techno-push », c'est-à-dire un développement par améliorations technologiques successives. L'ensemble des choix de conception a mené à l'obtention du capteur avec une fréquence de résonance d'environ 114 MHz, qui est la résultante des process de fabrications réalisés au LAAS.

Compte tenu des avancées technologiques maîtrisées par le LAAS depuis lors, nous proposons une approche alternative, en utilisant la stratégie du « market-pull », c'est-à-dire en fonction de besoins spécifiques. En effet, la fréquence du capteur actuel est celle d'une bande RF protégée et donc inutilisable en tant que fréquence porteuse. De plus, le choix d'un capteur avec une longueur d'onde de  $40 \mu m$  mène à une épaisseur de couche guidante de  $SiO_2$  optimale difficilement réalisable par un dépôt en PECVD. Aussi, une diminution de la longueur d'onde permettrait d'obtenir un capteur dont la fréquence de résonance est plus élevée, avec une épaisseur optimale de couche guidante réduite et donc réalisable par un dépôt PECVD unique. Deux bandes de fréquences libres ont un intérêt pour nos applications : les bandes autour de 220 et 440 MHz. S'il existe une infinité de combinaisons du couple  $(H_{GL}; \lambda)$  permettant d'obtenir un capteur avec une transduction à 220 et 440 MHz, il n'existe qu'un nombre restreint de couples permettant d'obtenir une fréquence de résonance ciblée avec une sensibilité optimale, en utilisant une couche sensible de  $TiO_2$  poreux et en milieu liquide. Ainsi, en utilisant un premier modèle RVE prenant en compte une couche sensible de  $100 \text{ nm}$  de  $TiO_2$  poreux sur la couche guidante et ne modélisant pas les métallisations, nous avons proposé une méthode permettant d'obtenir ces couples  $(H_{GL}; \lambda)$  [107]. Pour la couche sensible de  $TiO_2$ , nous avons utilisé les paramètres mécaniques estimés par L. Blanc [108] pour un film identique.

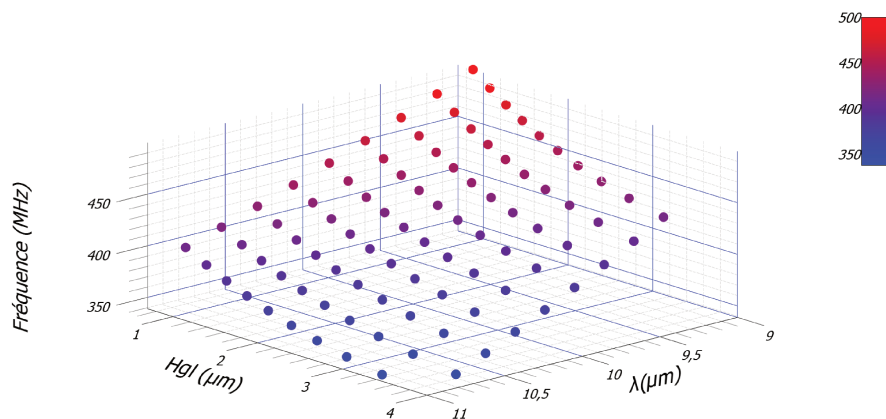


FIGURE 3.24 – Représentation 3D de la fréquence de résonance du capteur en fonction de  $H_{GL}$  et  $\lambda$  obtenue par simulation RVE

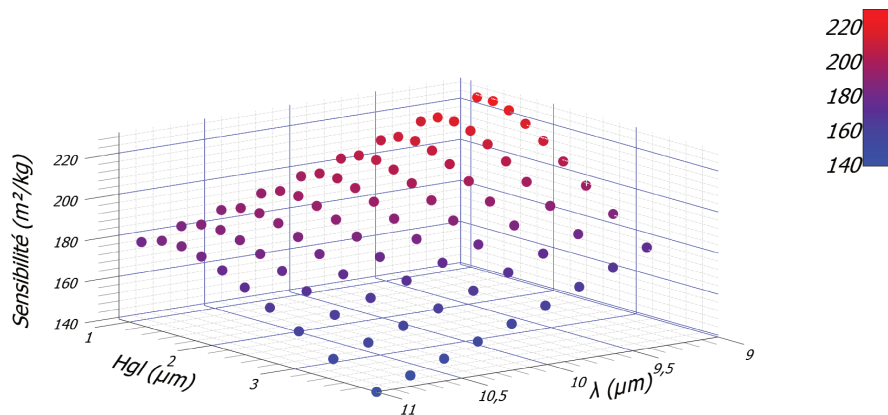


FIGURE 3.25 – Représentation 3D de la sensibilité surfacique du capteur en fonction de  $H_{GL}$  et  $\lambda$  obtenue par simulation RVE

Les figures 3.24 et 3.25 présentent respectivement la fréquence de résonance et la sensibilité surfacique à l'effet de masse du capteur en fonction de l'épaisseur de couche guidante  $H_{GL}$  et de la longueur d'onde  $\lambda$ . Un point optimal est obtenu pour une épaisseur de couche guidante de  $1.4 \mu m$  et une longueur d'onde de  $10 \mu m$ , pour un fonctionnement à 433 MHz environ. Un capteur fonctionnant à 220 MHz est obtenu pour une épaisseur de couche guidante de  $2.8 \mu m$  et une longueur d'onde de  $20 \mu m$ .

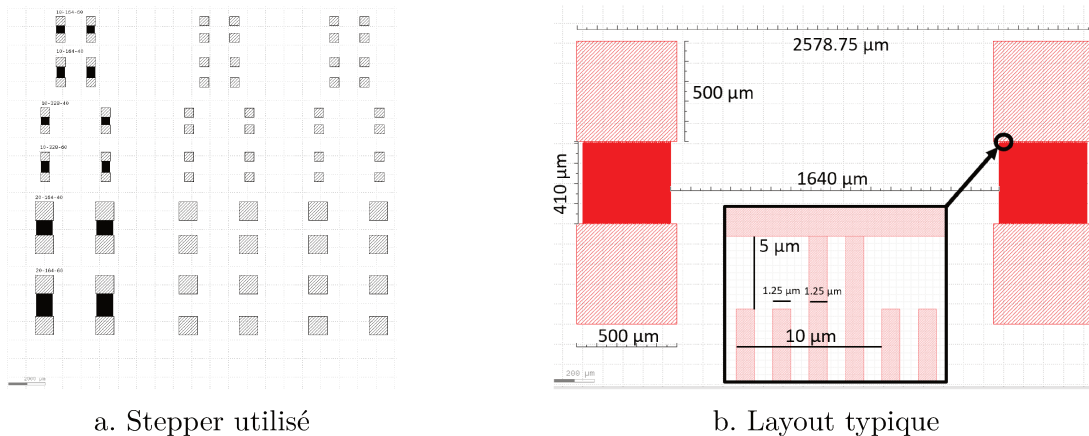
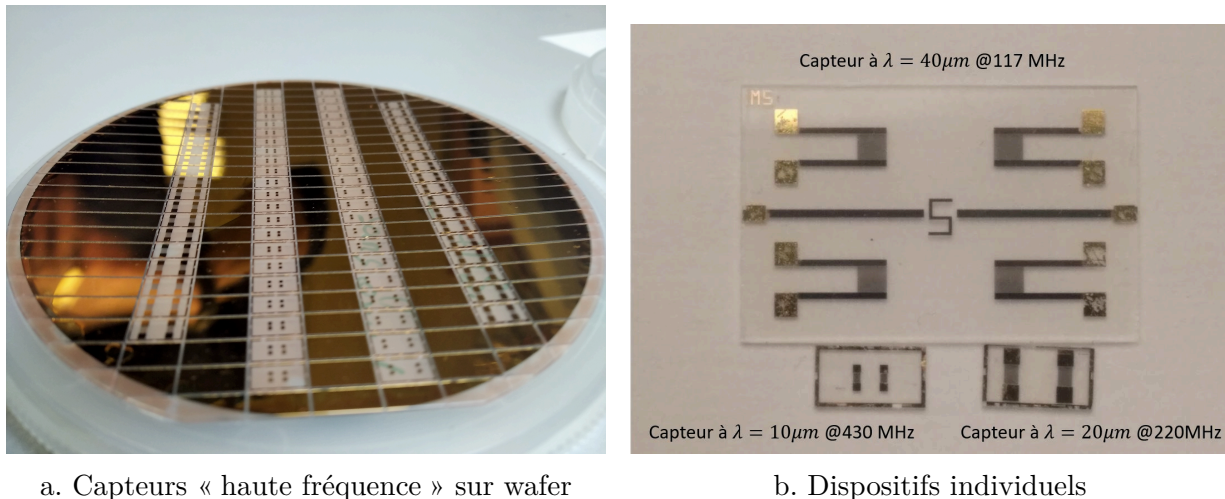


FIGURE 3.26 – Stepper et layout des nouveaux capteurs à 220 et 433 MHz

Afin de réduire les impédances parasites des transducteurs, nous avons également proposé de supprimer les lignes métalliques entre les doigts interdigités et le point d'alimentation électrique (c.-à-d. les « feedlines »). Ainsi, les plots de connexion sont attenants aux doigts du transducteur. Ce choix a permis de supprimer une partie non négligeable de la surface nécessaire à la fabrication du capteur. Aussi, V. Conedera et A. Laborde, ingénieurs de recherche du LAAS responsables de la réalisation technologique des capteurs, nous ont

proposé de réaliser les capteurs sans utiliser de masques classiques, mais un « stepper », diminuant de façon considérable le coût de fabrication pour réaliser diverses géométries. Six géométries différentes ont pu être réalisées, en faisant varier la longueur du chemin acoustique du capteur et l'ouverture des IDTs, comme présentées à la figure 3.26.



a. Capteurs « haute fréquence » sur wafer

b. Dispositifs individuels

FIGURE 3.27 – Capteurs à 440 et 220 MHz réalisés

L'utilisation de la technique du stepper pour réaliser nos capteurs « haute fréquence » s'est révélée particulièrement difficile à mettre en œuvre, notamment lors des étapes d'alignements pour les dépôts successifs. Néanmoins, la grande dextérité des collègues du LAAS a permis la réalisation de trois « wafers » de 60 capteurs chacun, dont l'un est présenté à la figure 3.27.

### 3.5.2 Caractérisation expérimentale des capteurs optimisés

#### 3.5.2.1 Caractéristique à l'air des capteurs « haute fréquence »

Les caractéristiques des capteurs obtenus sont résumées dans le tableau 3.1 et deux spectres typiques sont présentés sur la figure 3.28. Ces mesures ont été réalisées sous pointes (MicroWorld SG750 et SG1500) à l'aide d'un VNA Keysight (ENA E5080A).

Les résultats expérimentaux sont proches de la conception théorique basée sur le modèle RVE, bien que les capteurs soient en dessous de la fréquence de transduction attendue (410 et 215 au lieu de 430 et 220 MHz). Un modèle développé depuis, modélisant les métallisations des IDTs du capteur, nous a permis de réduire cet écart. D'un point de vue du comportement du capteur, la valeur du paramètre  $S_{21}$  présentée correspond à la réponse corrigée par le paramètre  $S_{11}$ , selon l'expression 3.4, ce qui revient à avoir un circuit adapté

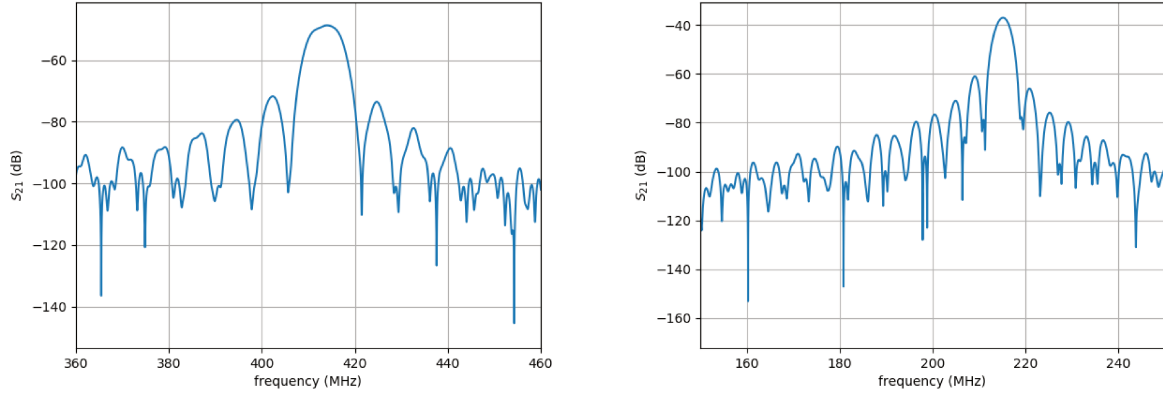
a.  $\lambda = 10\mu m$  ( $f_{r_{théorique}}$  : 430 MHz)b.  $\lambda = 20\mu m$  ( $f_{r_{théorique}}$  : 220 MHz)FIGURE 3.28 – Spectre  $S_{21}$  (dB) des capteurs « haute fréquence »

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif de caractéristiques des nouveaux capteurs

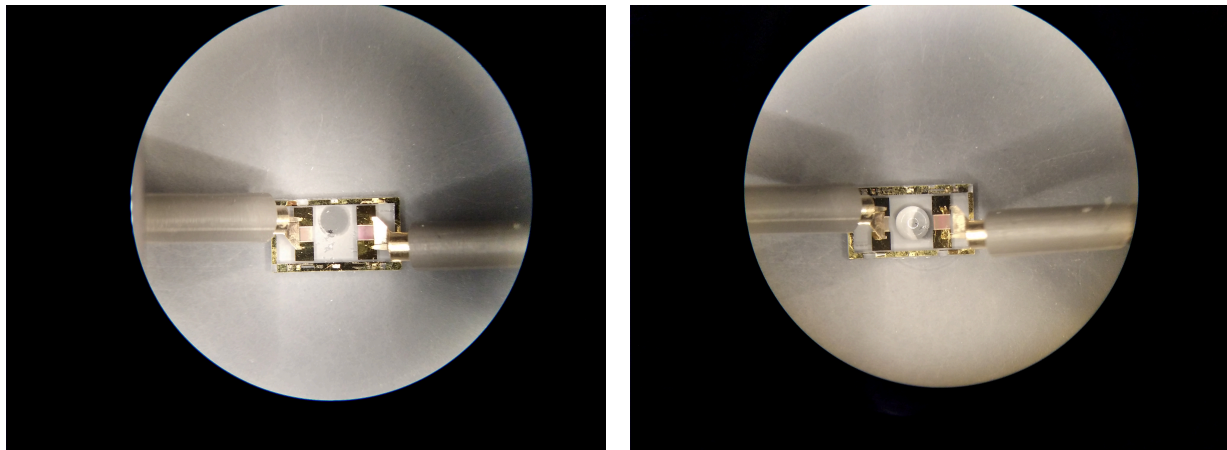
$\lambda(\mu m)$	$H_{GL}(\mu m)$	LAP ( $\times\lambda$ )	Ouverture ( $\times\lambda$ )	Capacité (pF)	$max(S_{21})$ (dB) normalisé	$f_r$ (MHz)
10	1.6	164	40	1.7	-34	410
10	1.6	164	60	2.6	-33	411
10	1.6	328	40	1.7	-33	409
10	1.6	328	60	2.6	-34	414
20	2.8	164	40	3.6	-37	215
20	2.8	164	60	5.9	-37	215

en impédance.

$$|S_{21_{corr}}| = \sqrt{\frac{|S_{21}|^2}{1 - |S_{11}|^2}} \quad (3.4)$$

Comme nous l'attendions, nous pouvons remarquer que l'augmentation de l'ouverture des IDTs, permettant une sensibilité diélectrique plus élevée, augmente la valeur de la capacité du transducteur. D'autre part, il n'existe pas de lien probant entre la longueur du chemin acoustique (LAP) et les pertes d'insertion, ce qui pourrait signifier que l'hypothèse d'un système purement élastique sans pertes est raisonnable à ces fréquences.

### 3.5.2.2 Caractérisation de la sensibilité mécanique des capteurs à $20\mu m$



a. Capteur nu dans l'air

b. Capteur avec une goutte d'eau DI

FIGURE 3.29 – Capteurs à  $20\mu m$  de longueur d'onde caractérisés avec le testeur sous-pointe

Afin de caractériser la sensibilité des capteurs hautes fréquences à l'effet de masse, nous proposons d'utiliser une micropipette de type P10 pour déposer une goutte de solution de  $0.5 \mu L$  au milieu du chemin de propagation du capteur à  $20 \mu m$  de longueur d'onde, avec une ouverture de  $40\lambda$ . Une première mesure à l'air est réalisée, puis les pointes de test sont relevées afin de perturber le chemin acoustique par une goutte. Ensuite, les pointes sont redéposées pour une seconde mesure de la réponse du capteur en présence de la goutte d'eau. La figure 3.29 montre le capteur avant et après le dépôt de la goutte. Cette méthode, ne permettant pas de localiser le liquide de manière reproductible sur le chemin acoustique, est sujette à une large dispersion des mesures. Cependant, dans un premier temps, l'objectif de cette caractérisation n'est pas d'atteindre une bonne reproductibilité, mais de prouver un gain en sensibilité par rapport au capteur classique à  $40 \mu m$ . Des mélanges eau et glycérol

identiques à ceux réalisés au chapitre 2 ont été utilisés afin de faciliter les comparaisons préliminaires.

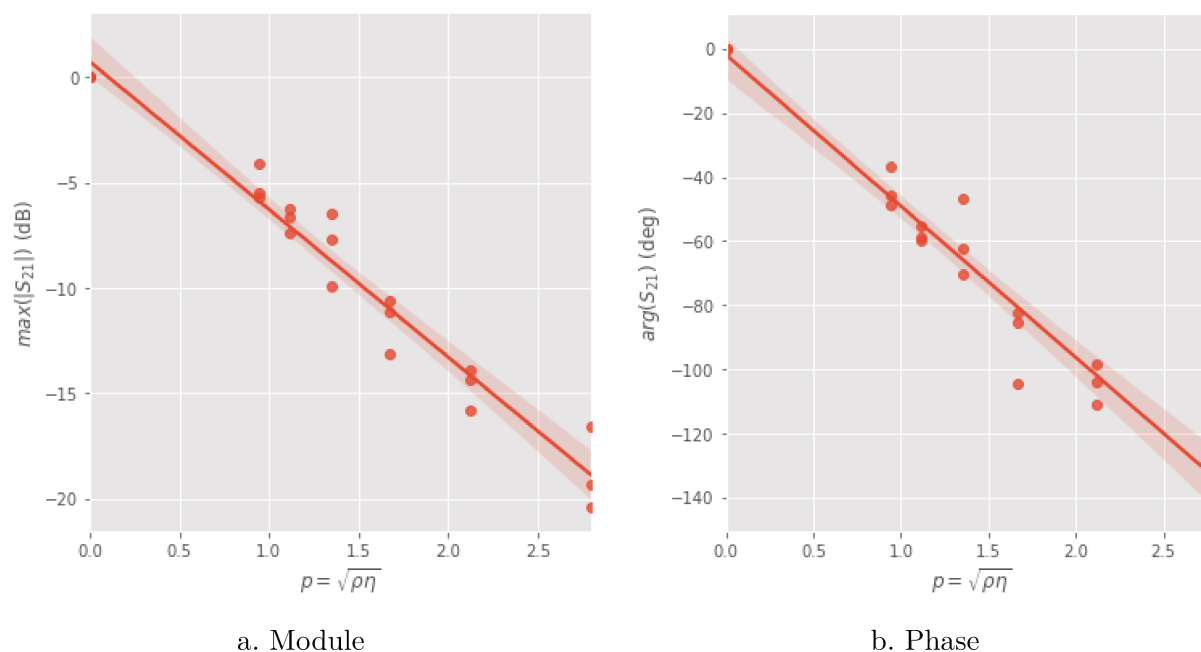
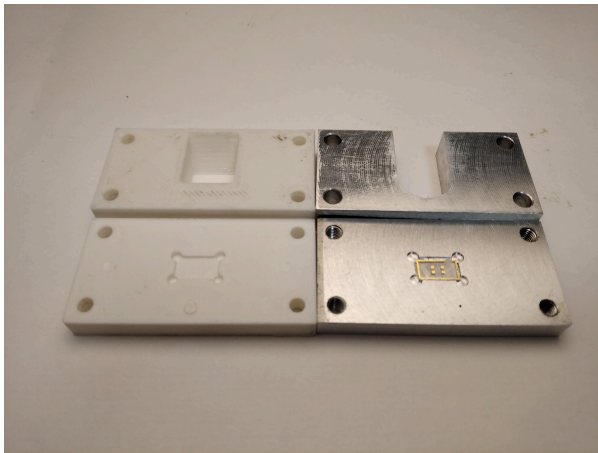


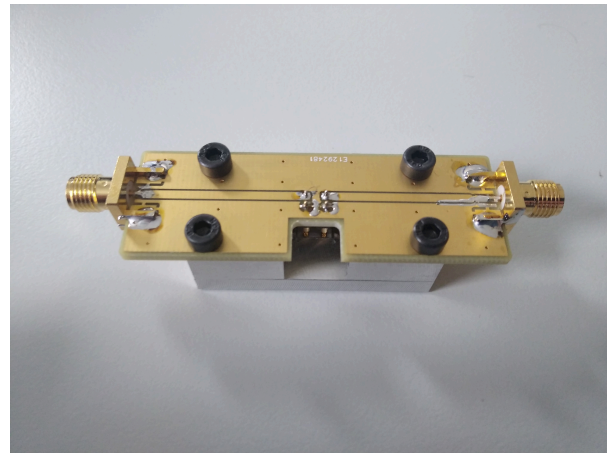
FIGURE 3.30 – Sensibilité à l’effet de masse des capteurs à 20  $\mu\text{m}$  de longueur d’onde

La figure 3.30 présente l’évolution du paramètre  $S_{21}$  en fonction de la variable mécanique  $p$  du liquide. Bien que le capteur à 20  $\mu\text{m}$  de longueur d’onde ait un chemin acoustique réduit et bien que la goutte d’eau ne soit déposée qu’au milieu du capteur sur une partie du chemin acoustique, nous observons un déphasage aussi important pour une augmentation de  $p$  de 1 à 3  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1/2}$  (environ 100 degrés) que pour le capteur à 40  $\mu\text{m}$  de longueur d’onde entièrement recouvert de liquide, avec un chemin acoustique normalisé à la longueur d’onde 20% plus long. Bien que beaucoup moins reproductible que le protocole utilisé pour le capteur usuel (pour l’instant), le capteur à 20  $\mu\text{m}$  de longueur d’onde nécessite 300 fois moins de liquide, ce qui est particulièrement intéressant pour des expérimentations utilisant des volumes réduits.

Afin de ne pas dépendre d’un testeur sous pointes, outil qui n’est pas envisageable sur le terrain, un premier véhicule de test conçu en s’inspirant du système d’interrogation actuel est présenté à la figure 3.31. Ce système a été réalisé avec J.-L. Lachaud et S. Destor. Deux cales de maintien ont été proposées, l’une en plastique réalisée par impression 3D et l’autre métallique. Avec une ouverture sur le côté de la cellule de test, l’utilisateur peut déposer par « drop-casting » un échantillon liquide. Une cellule PDMS permettant d’améliorer la reproductibilité est actuellement en cours de développement pour permettre d’effectuer les mesures environnementales à plus haute fréquence.



a. Cale de maintien



b. Véhicule de test connecté

FIGURE 3.31 – Véhicule de test pour capteur à 210 MHz

## 3.6 Conclusion du chapitre

Ce chapitre nous a permis de confronter notre nouvelle approche conceptuelle du capteur développée au chapitre 2, avec deux modèles par éléments finis, chacun suivant une stratégie de modélisation particulière. Chaque modèle permet une bonne estimation des différentes sensibilités du capteur y compris aux phénomènes diélectriques et viscoélastiques d'un liquide. Cependant, le modèle RVE ne permet pas de simuler les deux mécanismes physiques conjointement, contrairement au modèle 2.5D. Ce dernier nécessite des ressources informatiques importantes et quelques points d'améliorations restent à travailler.

Après avoir éprouvé ces modèles aux mesures réalisées et présentées au chapitre 2 selon plusieurs paramètres physiques du capteur (couche guidante, impédance parasite, etc.), plusieurs applications ont été proposées. La sensibilité thermique a été simulée et confrontée à la mesure et une configuration permettant d'obtenir une compensation en température a été mise en évidence, pour une épaisseur de couche guidante de  $3.65\mu m$  en présence d'un milieu liquide ayant des caractéristiques proches de l'eau. Un autre exemple d'application a été proposé afin d'optimiser le capteur selon plusieurs points, notamment sa fréquence de fonctionnement. Le modèle RVE a permis d'obtenir un ensemble de configurations pour l'identification d'une épaisseur de couche guidante et d'une longueur d'onde optimales, pour une fréquence de résonance choisie parmi les bandes radio-fréquences libres d'utilisation, soit autour de 220 et 440 MHz. La géométrie du capteur a été reprise afin de réduire sa surface sensible et permettre ainsi une diminution du coût et de la taille du système. Après une caractérisation de la sensibilité aux interférents selon plusieurs paramètres géométriques, la sensibilité du capteur à  $20\mu m$  de longueur d'onde pour des phénomènes mécaniques a été estimée avec des mélanges aqueux de glycérol. Ainsi, il a été démontré une meilleure sensibilité acoustique en phase en comparaison du capteur historique.





## Chapitre 4

# De l'association de couches mésoporeuses de dioxyde de titane et des dispositifs à ondes de Love : mise en œuvre pour des applications en milieu liquide

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction-contextualisation des travaux</b>	<b>99</b>
<b>4.2</b>	<b>Méthodes de dépôts utilisées et résultats</b>	<b>103</b>
4.2.1	Dépôt par « spin-coating »	103
4.2.2	Impression par jet d'encre	107
4.2.3	Dépôt par « dip coating »	109
<b>4.3</b>	<b>Association du capteur à ondes de Love aux couches mésoporeuses</b>	<b>113</b>
4.3.1	Couches mésoporeuses de tailles de pores réduites	113
4.3.2	Couches mésoporeuses de tailles de pores plus importantes	119
<b>4.4</b>	<b>Modélisation par éléments finis des matériaux</b>	<b>122</b>
<b>4.5</b>	<b>Conclusion du chapitre</b>	<b>124</b>

---



## 4.1 Introduction-contextualisation des travaux

Comme indiqué dans le premier chapitre, un des principaux objectifs de cette thèse consiste à étudier l'association de couches mésoporeuses à des transducteurs à ondes de Love pour des applications en milieu liquide. Pour développer notre couche mésoporeuse, notre choix s'est porté sur l'oxyde de titane ( $TiO_2$ ) poreux. Ce matériau a été dans le passé exploité au sein de l'IMS, essentiellement pour des applications en gaz [74], [78], dans le cadre d'une collaboration avec Laboratoire de la Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), reconnu pour sa grande expertise sur les matériaux hybrides. En effet, les travaux menés par l'équipe de C. Boissière permettent par une voie sol-gel l'élaboration de couches mésoporeuses de  $TiO_2$  et d'en assurer une maîtrise de la porosité, des dimensions de pores ainsi que de l'épaisseur du film déposé sur un substrat [109].

La méthode sol-gel, abréviation de « solution-gélification », est un procédé physico-chimique permettant, entre autre, la réalisation de couches poreuses. De façon synthétique, une solution, constituée d'un « précurseur inorganique » et d'un solvant, est déposée sur un substrat. Sous l'effet de la transformation chimique due à la condensation des précurseurs et à l'hydrolyse de la solution avec l'humidité ambiante, la viscosité de la solution va augmenter jusqu'à l'obtention d'un gel. Ainsi, les précurseurs inorganiques vont s'organiser et former un squelette qui sera la base de la matrice poreuse.

Plusieurs paramètres permettent de caractériser une couche poreuse. La porosité du matériau «  $\epsilon_D$  » est définie par le rapport du volume libre (*i.e* dans l'air) sur le volume total. La taille des pores peut être classée selon leur largeur (diamètre) en micropores (<2 nm), mésopores (2 à 50 nm) ou macropores (>50 nm). Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de nous concentrer sur des molécules (fonctionnalisation + cibles) pouvant s'insérer dans des pores de diamètre inférieur à 50 nm, aussi notre étude est circonscrite aux couches mésoporeuses. Pour une couche poreuse, il est également défini le coefficient de perméabilité «  $\kappa_D$  » (ou conductivité hydraulique) qui correspond à la vitesse de transit d'un liquide au travers de son volume. Ce paramètre va directement influencer la cinétique de réponse du capteur. La tortuosité «  $T$  » d'une couche poreuse est un paramètre caractérisant le rapport entre la distance parcourue par un chemin de percolation entre deux points avec la distance directe entre ces deux points. Une tortuosité élevée est directement liée à la perméabilité, puisqu'à épaisseur équivalente, une couche très tortueuse aura une perméabilité moins importante. Néanmoins, ces paramètres ne prennent pas en compte plusieurs caractéristiques des couches poreuses, telles que la forme des pores, la forme des chemins de percolations ou encore la répartition spatiale de la porosité et des pores. Enfin, la surface spécifique d'une couche poreuse correspond à la surface effective présentée à la surface libre. Une surface spécifique est d'autant plus importante que le nombre de pores connectés est important, ce qui accroît directement la perméabilité. Une schématisation de quelques paramètres caractéristiques d'une matrice poreuse est proposée à la figure 4.1.

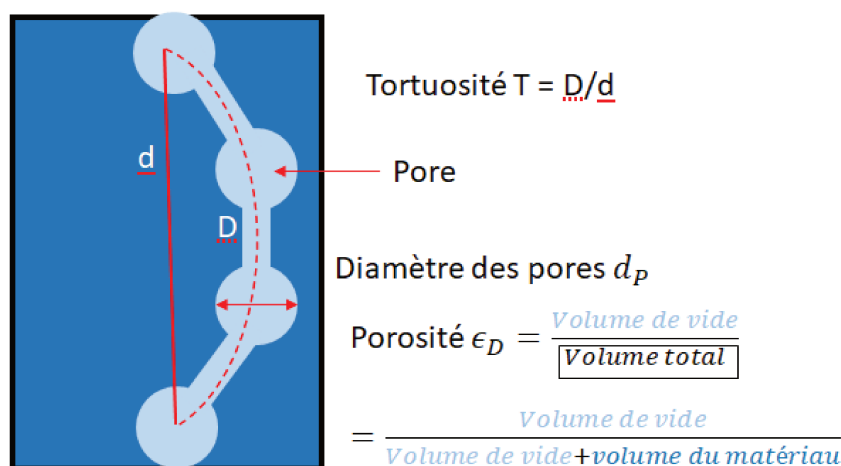


FIGURE 4.1 – Paramètres caractéristiques d’une matrice poreuse

La méthode EISA<sup>1</sup> permet à une couche poreuse d’être organisée de façon quasi-périodique, avec une dispersion suivant une loi normale. Le principe repose sur la polymérisation d’un précurseur inorganique autour de micelles de tensio-actif, qui vont venir « capturer » les colloïdes précurseurs afin d’organiser la polymérisation à l’origine de la matrice poreuse. La phase organique est ensuite éliminée par traitement thermique : la calcination. La figure 4.2 schématise la méthode EISA.

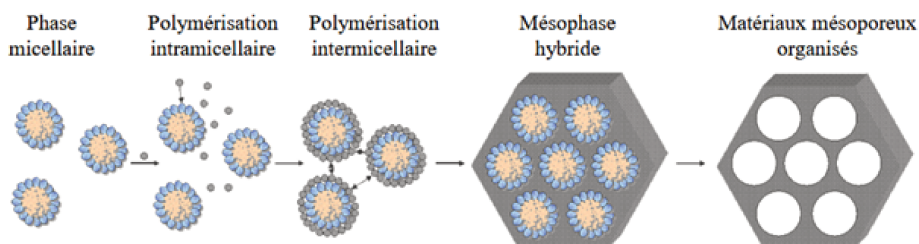


FIGURE 4.2 – Schématisation du procédé Sol-Gel (EISA)

Les paramètres caractéristiques définis précédemment influencent directement les propriétés mécaniques de la couche poreuse. En effet, une porosité croissante diminue de façon très conséquente le module de rigidité transverse et de Young [79], [110], [111], mais également la densité de la couche, dont l’équation caractéristique est :

$$\rho_D = (1 - \epsilon_D) \cdot \rho_S + \epsilon_D \cdot \rho_L \quad (4.1)$$

avec :

---

1. *Evaporation Induced Self-Assembly*

- $\epsilon_D$  : la porosité du matériau
- $\rho_S$  : la densité du matériau « plein » (c.-à-d. sans porosité)
- $\rho_L$  : la densité du liquide remplissant l'espace libre dans la couche poreuse
- $\rho_D$  : la densité du matériau poreux

L'interaction mécanique entre un liquide et une couche poreuse ne peut pas être décrit comme une simple variation de densité d'une couche pleine. En effet, la présence d'un liquide va amener une perturbation de la visco-élasticité de la couche équivalente, comme le décrit le modèle de Biot [112]. Les interactions mécaniques entre le film poreux et les molécules cibles sont dépendantes de la taille des pores. En effet, dans le cas où la taille des molécules est inférieure au diamètre des pores, la diffusion des molécules dans la couche poreuse engendre une modification des propriétés mécaniques de cette dernière, avec pour effet une perturbation de la propagation de l'onde acoustique, et dans notre cas de l'onde de Love.

Un bref historique des travaux autour des couches mésoporeuses a déjà été présenté dans la sous-section 1.4.2 (et est détaillé dans l'article référencé [113]), cependant, il nous est apparu nécessaire de rappeler les méthodes et les résultats développés dans de précédentes études à l'IMS pour mieux positionner notre démarche de recherche. Les travaux de G. Tortissier et L. Blanc [73], [78] portaient sur l'utilisation en milieux gazeux de couches mésoporeuses, déposées par enduction centrifuge, couramment dénommée par le terme anglophone « spin-coating », une méthode que nous développerons plus loin dans ce chapitre. Typiquement, leurs couches poreuses ont été réalisées en plusieurs étapes, par dépôts successifs, pour atteindre des porosités d'environ 20-25% et des tailles de pores comprises entre 5 et 8 nm. Le suivi de la réponse du capteur a été obtenu avec des systèmes de caractérisations dynamiques en mode oscillateur. Ainsi, bien que G. Tortissier et L. Blanc aient étudié en profondeur les interactions entre l'onde acoustique et la couche poreuse en utilisant des capteurs à ondes de Love, leurs résultats ne sont pas directement comparables à un comportement en milieu liquide. I. Gammoudi, a été la première à expérimenter des couches poreuses pour des applications de biodétection en utilisant un oscillateur à ondes de Love. Cependant, ses travaux n'évoquent pas les aspects poro-élastiques des couches mésoporeuses. De plus, tel que montré dans le chapitre 2, l'utilisation d'un montage oscillateur ne permet pas une lecture séparée des différents mécanismes d'interactions contrairement à l'utilisation d'un VNA.

Nos travaux portent sur le développement de couches mésoporeuses permettant non seulement d'assurer une capture des molécules cibles, mais aussi une compatibilité vis-à-vis de la propagation de l'onde de Love. Une forte porosité amène une grande perméabilité  $\kappa_D$  (c.-à-d. un faible temps de réponse du capteur) et une grande surface spécifique, ce qui permet de maximiser les interactions physico-chimiques entre la plateforme de transduction et le milieu de détection, et donc d'augmenter la sensibilité mécanique.

Afin de garantir un bon fonctionnement du capteur, l'onde de Love doit pouvoir se propager dans la couche mésoporeuse, ce qui a pour conséquence la recherche d'un matériau possédant une rigidité faible et une densité importante, ce qui fait du  $TiO_2$  un excellent candidat [74]. Toutefois, la bonne interaction entre la couche mésoporeuse et le milieu liquide contenant les espèces cibles passe par une forte porosité qui a pour conséquence une diminution, non seulement de la densité, mais aussi de la rigidité. Cette situation a pour effet de réduire le confinement de l'énergie. De plus, une porosité importante peut fragiliser mécaniquement la couche.

Après plusieurs discussions avec C. Boissière il a été convenu qu'une couche d'une porosité de 40% permettrait à la fois d'obtenir une bonne rigidité (et donc une bonne tenue au stress hydraulique), ainsi qu'une porosité suffisamment élevée. De plus, ces couches peuvent présenter des tailles de mésopores suffisamment grandes, compatibles avec notre application de biodétection. En effet, la taille des anticorps et des cibles concernés par nos travaux sont de l'ordre de 20 nm, il est donc critique de pouvoir loger ces deux molécules entièrement dans le volume des pores.

En s'inspirant des travaux déjà réalisés, des épaisseurs de couches sensibles comprises entre 100 et 500 nm semblent permettre un bon compromis entre un bon couplage acoustique dans la couche poreuse et un niveau de pertes permettant un bon fonctionnement du capteur. Un point important du protocole de dépôt sol-gel déjà expérimenté préconise une calcination à plus de 450 °C afin de cristalliser la matrice poreuse. Ainsi, la couche obtenue n'est pas, en théorie, soumise à un comportement visco-élastique, limitant donc de façon intrinsèque l'atténuation de l'onde se propageant dans la couche poreuse.

Les travaux de W. Ouelhazy durant son stage de fin de cycle ingénieur en 2017 [114] ont confirmé l'intérêt des couches mésoporeuses d'oxyde de titane pour des applications en milieux liquides, sur la base des processus élaborés dans le cadre des travaux de thèse de L. Blanc. Pour obtenir une épaisseur de 100 nm, il était nécessaire de procéder à des dépôts mobilisant une journée. Le dépôt successif de plusieurs couches permettait d'atteindre des épaisseurs plus importantes, mais semblait accélérer le « vieillissement » des capteurs (dégradation du signal de base dans l'air). De plus, l'utilisation de solutions aqueuses de Polyéthylène glycol (PEG) semblait aussi provoquer une dégradation du signal de base de la réponse du capteur et seul un nettoyage très approfondi permettait un retour à l'état initial. Un nouveau protocole de dépôt sol-gel fût proposé à l'issue du stage de A. Souissi en 2019 [115], qui permet de réduire le temps de dépôt sol-gel de 24 à 4 heures (calcination comprise) tout en garantissant des épaisseurs de  $TiO_2$  poreux de l'ordre de la centaine de nanomètres.

L'objectif de ce chapitre est donc de présenter nos principales approches et techniques utilisées afin d'obtenir des couches poreuses sur le dispositif à ondes de Love. Une analyse des résultats obtenus, notamment sur la réponse du capteur sera présentée et des stratégies

d'améliorations seront également proposées.

Dans un premier temps, nous expliquerons les différentes méthodes utilisées pour le dépôt de couches mésoporeuses sur le capteur. Après avoir présenté les points forts et les points faibles de chaque méthode, puis avoir synthétisé l'ensemble des dépôts réussis, nous ferons une analyse de la réponse des capteurs en fonction de plusieurs paramètres, tels que l'épaisseur déposée, la zone de dépôt et les différentes porosités.

## 4.2 Méthodes de dépôts utilisées et résultats

### 4.2.1 Dépôt par « spin-coating »

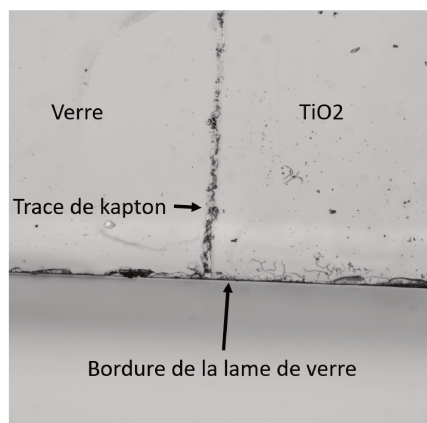


FIGURE 4.3 – Dépôt sur lame de verre, trace du kapton de masquage après calcination (dépôt par « spin coating »)

Les travaux portant sur le dépôt de couches mésoporeuses de l'IMS utilisaient pour la plupart le « spin-coating ». Il a donc été décidé d'utiliser cette approche pour la réalisation de couches poreuses. Cependant, puisque la formulation chimique des solutions sol-gel que nous utilisons diffère de celles des précédentes études, nous avons dû effectuer quelques ajustements sur les paramètres de dépôt.

Le spin-coating est une des techniques les plus utilisées en micro et nano-électronique pour la réalisation de couches minces dont les épaisseurs peuvent aller de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs micromètres. Le substrat sur lequel est effectué le dépôt est d'abord maintenu sur un porte-substrat. Un volume de solution est déposé au centre, puis sous l'effet d'une accélération et d'une vitesse de rotation durant un temps déterminé, la solution va s'étaler sur la surface en une couche homogène. L'épaisseur finale est directement liée aux propriétés rhéologiques de la solution et des paramètres de rotation.

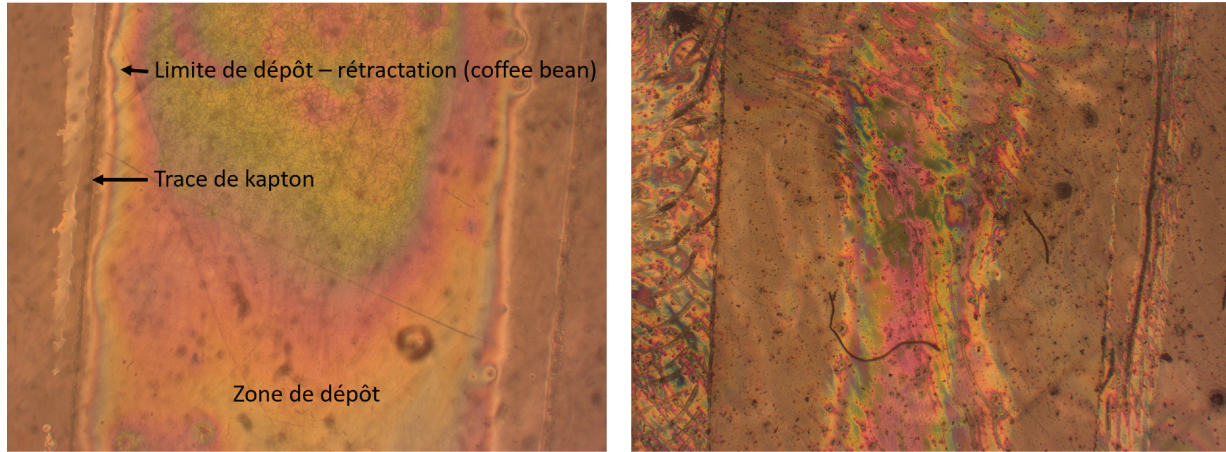


Bien qu'extrêmement reproductible, tout en permettant une répartition homogène de la couche avec un bon contrôle des épaisseurs finales, il peut être particulièrement difficile de trouver une configuration efficace pour l'accélération, la vitesse de rotation et la durée permettant d'atteindre une épaisseur visée. Typiquement, les paramètres d'accélération et de temps sont fixés pour une solution et un substrat donnés et seule la vitesse de rotation varie afin de modifier l'épaisseur. De plus, comme expliqué précédemment, les films réalisés par L. Blanc et W. Ouelhazy nécessitaient plusieurs cycles de dépôts puis calcinations afin d'obtenir des épaisseurs supérieures à 100 nm. Compte tenu de la nouvelle formulation de la solution sol-gel que nous avons utilisée, plusieurs essais ont été réalisés pour trouver la bonne configuration des paramètres du spin-coater. Nous avons donc décidé d'expérimenter plusieurs couples d'accélération et de temps dans des gammes proches de celles des précédentes solutions sol-gel, en gardant une vitesse constante (1000 rpm). Les dépôts ont été effectués sur des lames de verres préalablement découpées. La zone de dépôt est délimitée par un masque de kapton adhésif, afin de pouvoir mesurer l'épaisseur déposée. Cette technique de masquage a permis à L. Blanc et W. Ouelhazy de protéger les transducteurs [73], [78]. Puis, un volume de 100  $\mu\text{L}$  de solution sol-gel est déposé sur le substrat par une micropipette, avant de mettre en route le spin-coater. Après répartition du liquide, le dépôt est hydrolysé dans un dessiccateur à 37 °C, pendant 40 minutes à une humidité de 70%. Cette étape d'hydrolyse permet de stabiliser la « couche » liquide déposée avant calcination. Enfin, l'échantillon a été placé dans un four générant une pente ascendante de 5 °C/min avant d'atteindre un plateau constant à 470 °C durant 20 minutes. Le retour à la température ambiante s'effectue selon l'inertie thermique du four, ce dernier n'étant pas un paramètre critique. Notre capteur étant composé de quartz cristallin et d'oxyde de silicium amorphe (substrat et couche guidante), une montée en température beaucoup plus rapide a été tentée sur des dépôts ultérieurs. Les paramètres testés sont présentés dans le tableau 4.1.

TABLE 4.1 – Paramètres d'accélération du spin-coater pour les dépôts de couches poreuses

Temps (s)	Accélération (rpm/min)	
	500	1000
20	Échec	Réussite
30	Réussite	Réussite
40	Échec	Réussite
50	Brisé	Échec

Les dépôts réalisés sont présentés sur les figures 4.3 et 4.4 et les profils de leurs épaisseurs sur les figures 4.5 et 4.6. Plusieurs combinaisons ont permis de déposer des couches d'apparences correctes, mais le masquage par kapton a laissé des résidus sur les lames de verre. De plus, la rétractation de la couche et le retrait du masque kapton semblent provoquer une discontinuité importante de la couche comme le montre les figures 4.4.



a. Film de  $TiO_2$  poreux de bonne qualité

b. Film de  $TiO_2$  poreux de mauvaise qualité

FIGURE 4.4 – Résultats qualitatifs des dépôts sur lames de verre (dépôt par spin-coating)

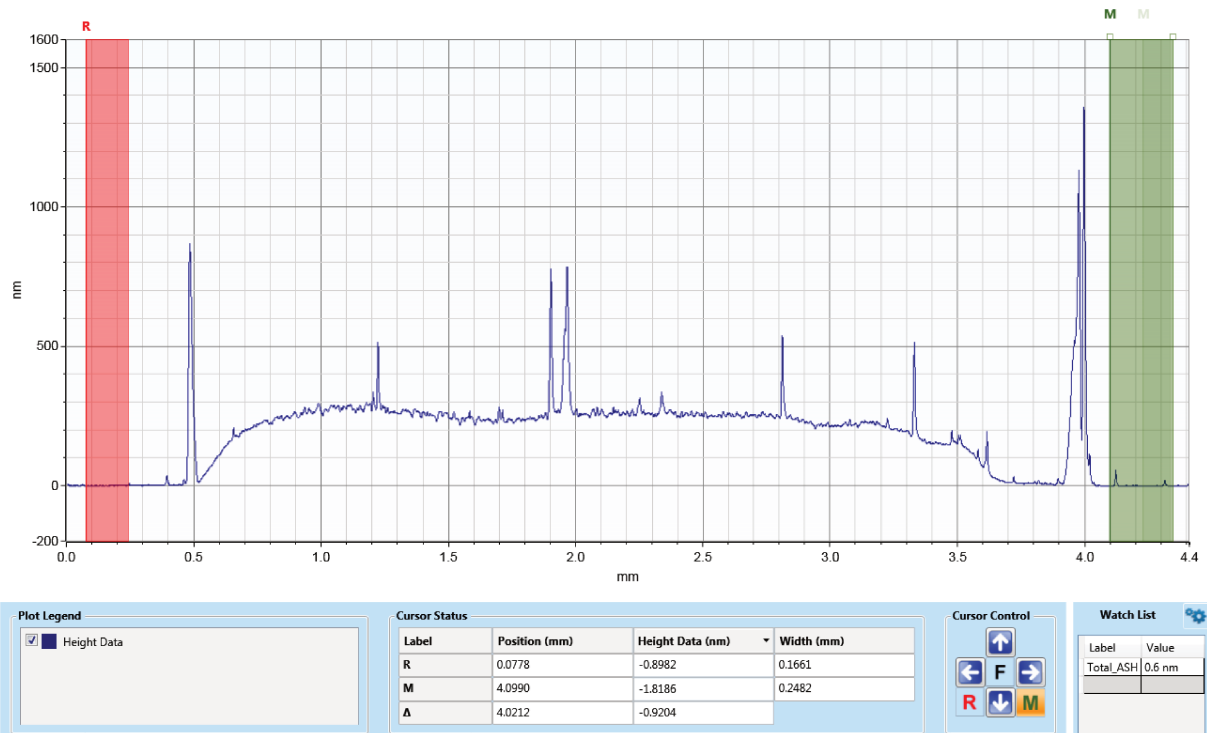


FIGURE 4.5 – Profil d'un film de  $TiO_2$  de bonne qualité (dépôt par « spin coating »)

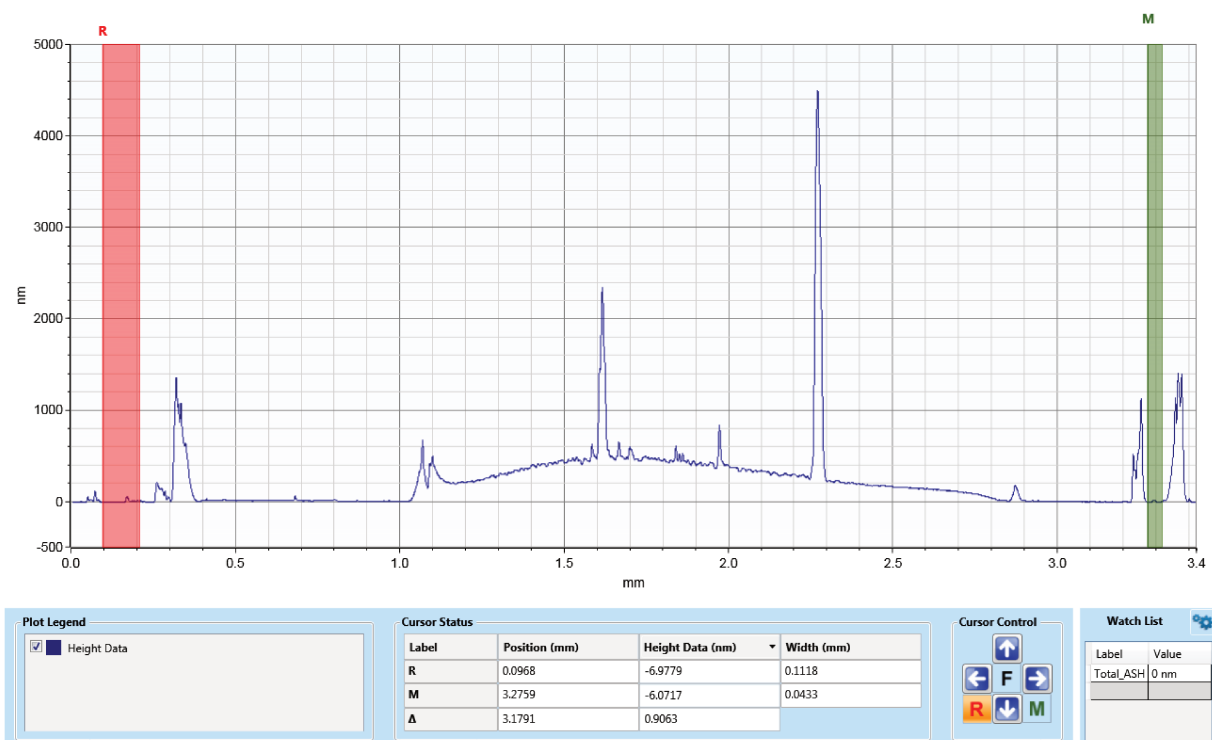
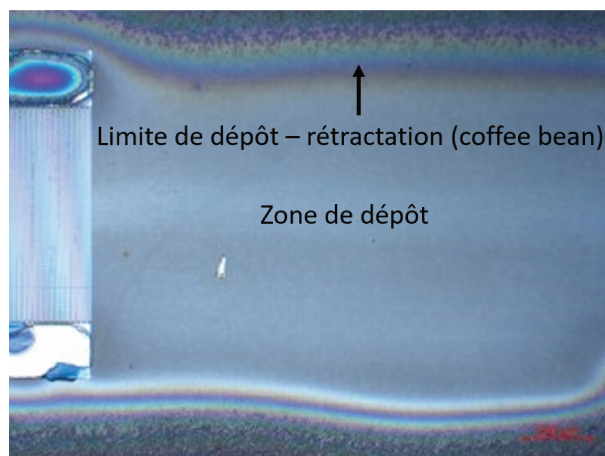


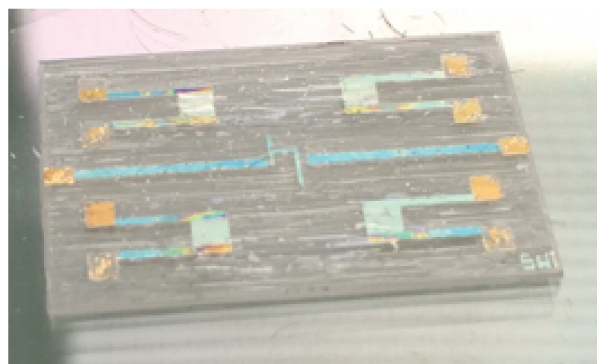
FIGURE 4.6 – Profil de l'épaisseur d'un film de  $TiO_2$  de mauvaise qualité (dépôt par « spin coating »)

Cependant, les couches déposées, même celles de « bonne » qualité, présentent des épaisseurs différentes sur la longueur de la lame de verre. Cette inhomogénéité est probablement due à la rétractation parfois inégale de la solution sol-gel lors de la calcination, ajoutée à une reproductibilité des dépôts souvent erratique. De plus, cette stratégie de masquage par kapton est difficilement applicable à la nouvelle génération de capteurs (à plus haute fréquence), pour laquelle le masquage manque de précision et risque d'endommager les métallisations des contacts électriques. Au vu des difficultés rencontrées, notamment de la faible reproductibilité, nous avons envisagé de réaliser les dépôts de  $TiO_2$  avec une méthode en théorie plus robuste : l'impression par jet d'encre avec l'aide de Marie-Pascale Stempin de la plateforme CANOË.

#### 4.2.2 Impression par jet d'encre



a. Film de  $TiO_2$  de bonne qualité



b. Dépôt de très mauvaise qualité (surface du capteur détériorée)

FIGURE 4.7 – Résultats qualitatifs des dépôts sur un capteur (dépôt par jet d'encre)

L'impression par jet d'encre, ou « inkjet printing », consiste en l'éjection d'une quantité très limitée de solution par une buse d'impression sur une surface localisée, généralement contrôlée par ordinateur. Le débit d'éjection et le nombre de dépôts successifs (ou passages successifs sur la même zone) permettent « d'imprimer » une épaisseur de couche très fine, typiquement de l'ordre de quelques centaines de nanomètres à plusieurs micromètres. Grâce à l'expérience de M.-P. Stempin, plusieurs dépôts tests ont été réalisés sur différents capteurs non fonctionnels. La grande précision de l'impression a permis notamment de déposer une couche d'oxyde de titane sur quelques capteurs à 440 MHz, sans avoir besoin d'utiliser la technique de masquage.

Les figures 4.7a et 4.8a présentent un échantillon sur lequel le dépôt par impression jet d'encre a donné de bons résultats. La rétractation est normale, mais la figure 4.8a montre

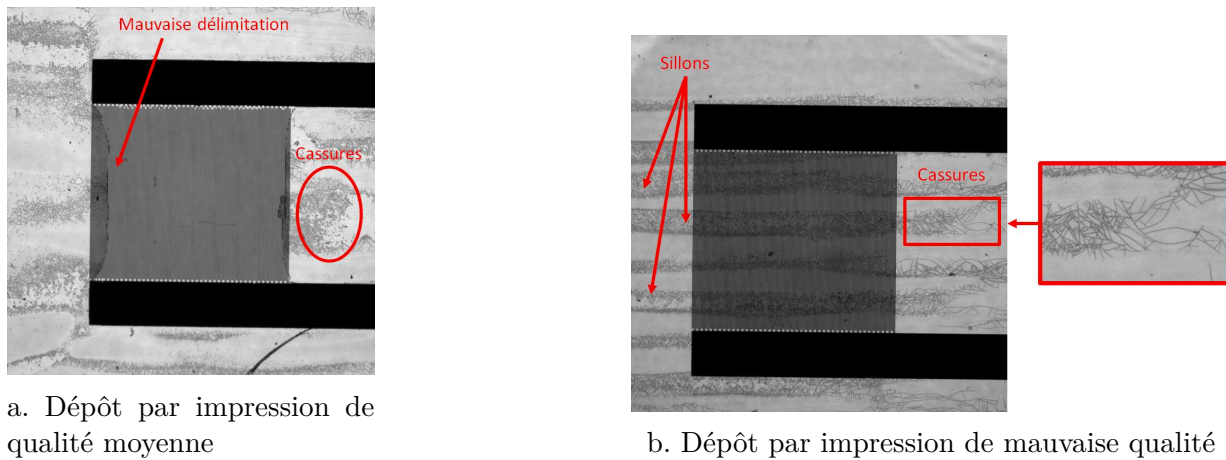
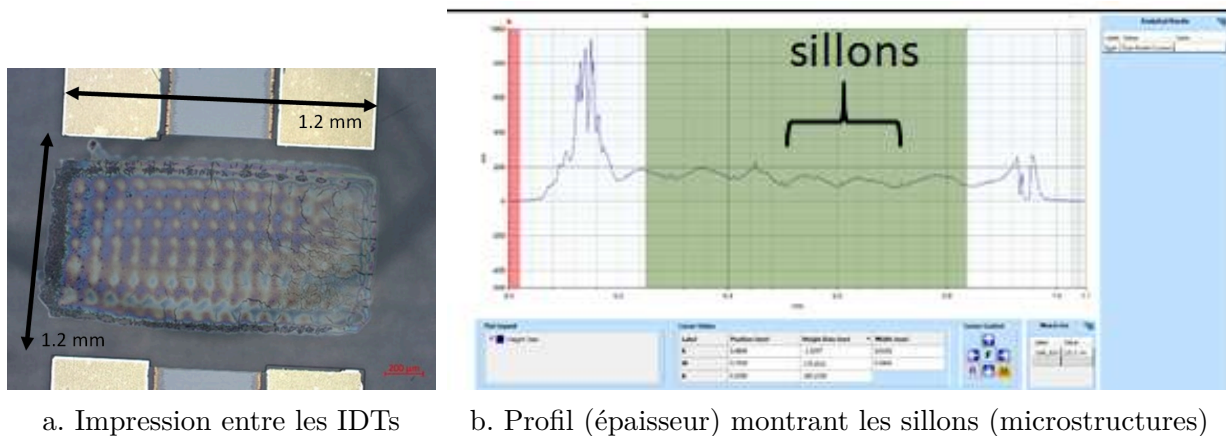


FIGURE 4.8 – Délaminations et microstructures non désirées lors de l'impression

tout de même quelques défauts morphologiques et cassures de la couche, notamment sur les bords du dépôt. Suite à ces résultats préliminaires encourageants, quelques tests secondaires ont été réalisés et sont présentés figures 4.7b et 4.8b. La figure 4.7b montre une dégradation très importante du dépôt en surface du capteur. Cet échec est apparu dans des conditions dont nous n'avons pas pu identifier les causes. Cependant, compte tenu du protocole de dépôt et après discussion avec M.-P. Stempin, il semblerait que ce revers soit exclusivement apparu lors de l'impression et ne semble pas dû à la calcination. La validité et l'intégrité de la solution sol-gel originale ont été mises en doute. Une seconde solution sol-gel a donc été préparée et envoyée par C. Boissière. Néanmoins, après quelques impressions réussies, nous observons la présence de microstructures sous forme de sillons le long du dépôt, visibles à la figure 4.8b.

FIGURE 4.9 – Impression jet d'encre du  $TiO_2$  sur un capteur à  $\lambda = 10\mu m$ 

La figure 4.9a montre le résultat de dépôt sur un des capteurs de nouvelle génération ( $\lambda = 10 \mu m$ ,  $f_r = 200$  MHz). Si la zone de dépôt est parfaitement contenue dans la zone

désirée (entre les IDTs), nous pouvons apercevoir l'apparition de microstructures de type « sillons » qui forment un quadrillage sur le capteur. Ces microstructures sont très visibles sur le profil en épaisseur de cette couche que nous pouvons visualiser à la figure 4.9b. Afin de limiter ces effets qui pourraient être très impactants sur le bon fonctionnement et la bonne analyse des résultats, plusieurs combinaisons de débits et de vitesses de passage de la buse ont été tentées par M.-P. Stempin, mais sans résultats concluants. De plus, la reproductibilité du process s'est avérée aussi aléatoire que pour les dépôts par « spin-coating ». Une fois encore, l'intégrité de la solution sol-gel fût remise en cause.

La technique de dépôt par jet d'encre présente de nombreux avantages comme la faible quantité de solution nécessaire au dépôt, ainsi que la bonne reproductibilité de la zone d'impression. Cependant, compte tenu des difficultés rencontrées et des délais courts, il fût décidé de réaliser les dépôts des couches poreuses de  $TiO_2$  directement à Paris au LCMCP<sup>2</sup> avec C. Boissière.

### 4.2.3 Dépôt par « dip coating »

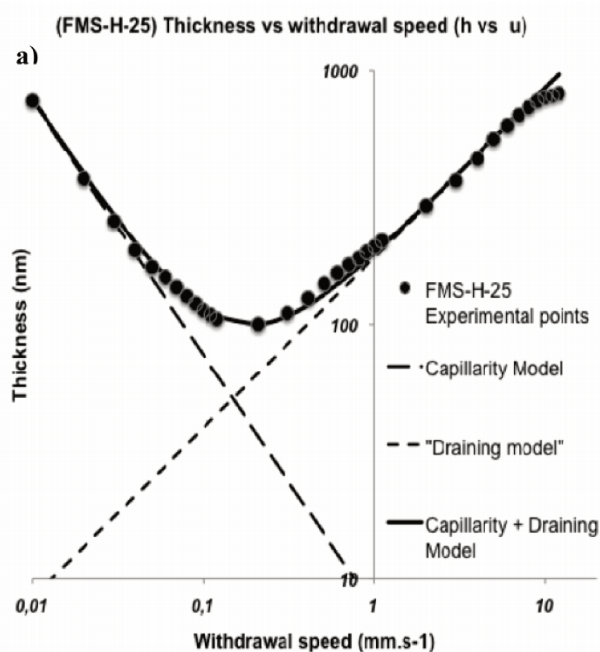


FIGURE 4.10 – Épaisseurs théoriques obtenues par « dip-coating » en fonction de la vitesse de retrait [116]

Le dépôt ou enduction par trempage, souvent dénommée par le terme anglophone « dip coating », fait partie des techniques de dépôts en couches minces les plus facilement mises

2. Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (UMR 7574 Sorbonne Université)

en place techniquement. Le principe consiste à maintenir le capteur par une pince verticalement, avant de le plonger dans la solution de précurseur. Le capteur va ensuite être retiré de la solution par un mouvement rectiligne uniforme ascendant. Cette vitesse de retrait va permettre le dépôt d'une couche homogène sur l'ensemble de la surface présentée. Ainsi, l'épaisseur de couche obtenue dépend de la rugosité de surface et des caractéristiques rhéologiques du liquide utilisé. On distingue notamment trois zones en fonction de la vitesse de retrait, tel que nous pouvons l'observer sur la figure 4.10. La première zone décrit une pente (de 0.01 mm/s à 0.1 mm/s environ) inversement proportionnelle à la vitesse de retrait et correspond au régime capillaire, qui se caractérise par une vitesse d'évaporation du liquide plus rapide que le déplacement du front sec. La seconde zone décrit une pente proportionnelle à la vitesse de retrait à la puissance  $2/3$ , estimable par l'équation de Landau et Levich [117] et qui correspond au régime drainant. Une troisième zone, entre les pentes ascendante et descendante, correspond à une région intermédiaire à ces deux régimes et pour laquelle une épaisseur minimale est atteinte. L'utilisation d'une onde acoustique de surface nous oblige à obtenir des couches les plus planes et continues possibles, afin de garantir la bonne utilisation des couches mésoporeuses comme guide d'onde. De ce fait, il nous est impossible d'utiliser la zone capillaire, dont les résultats montrent une hétérogénéité des couches plus importante qu'en régime de drainage [118]. La zone de drainage relie par l'équation (4.2) l'épaisseur de couche obtenue et la vitesse de retrait [119].

$$h = c \cdot \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (4.2)$$

avec :

- $c$  une constante, typiquement 0.94 pour les liquides newtoniens
- $\eta$  la viscosité dynamique du liquide [ $Pa \cdot s$ ]
- $U$  la vitesse de retrait [ $m/s$ ]
- $\gamma$  la tension de surface liquide-vapeur [ $N/m$ ]
- $\rho$  la densité du liquide [ $kg/m^3$ ]
- $g$  l'accélération de pesanteur terrestre [ $m/s^2$ ]

La simplicité de cette technique et ses très bons résultats font de celle-ci une méthode de choix pour le dépôt de couches minces, notamment pour l'obtention de matériaux poreux par la technique sol-gel [116], [119], [120]. De plus, le dépôt d'oxyde de titane mésoporeux a fait l'objet de nombreux travaux par le LCMCP [121]-[123]. Le stage d'A. Souissi en 2019 [115] a permis de simplifier le protocole, de réduire de façon très importante le temps nécessaire à la réalisation du film et d'obtenir des couches poreuses d'une très grande homogénéité et pour des tailles de pores de « grand » diamètre en utilisant la méthode du « dip coating ». Ces résultats ont montré la faisabilité de ce type de dépôt sur silicium et sur quartz, dont un exemple est présenté à la figure 4.11.

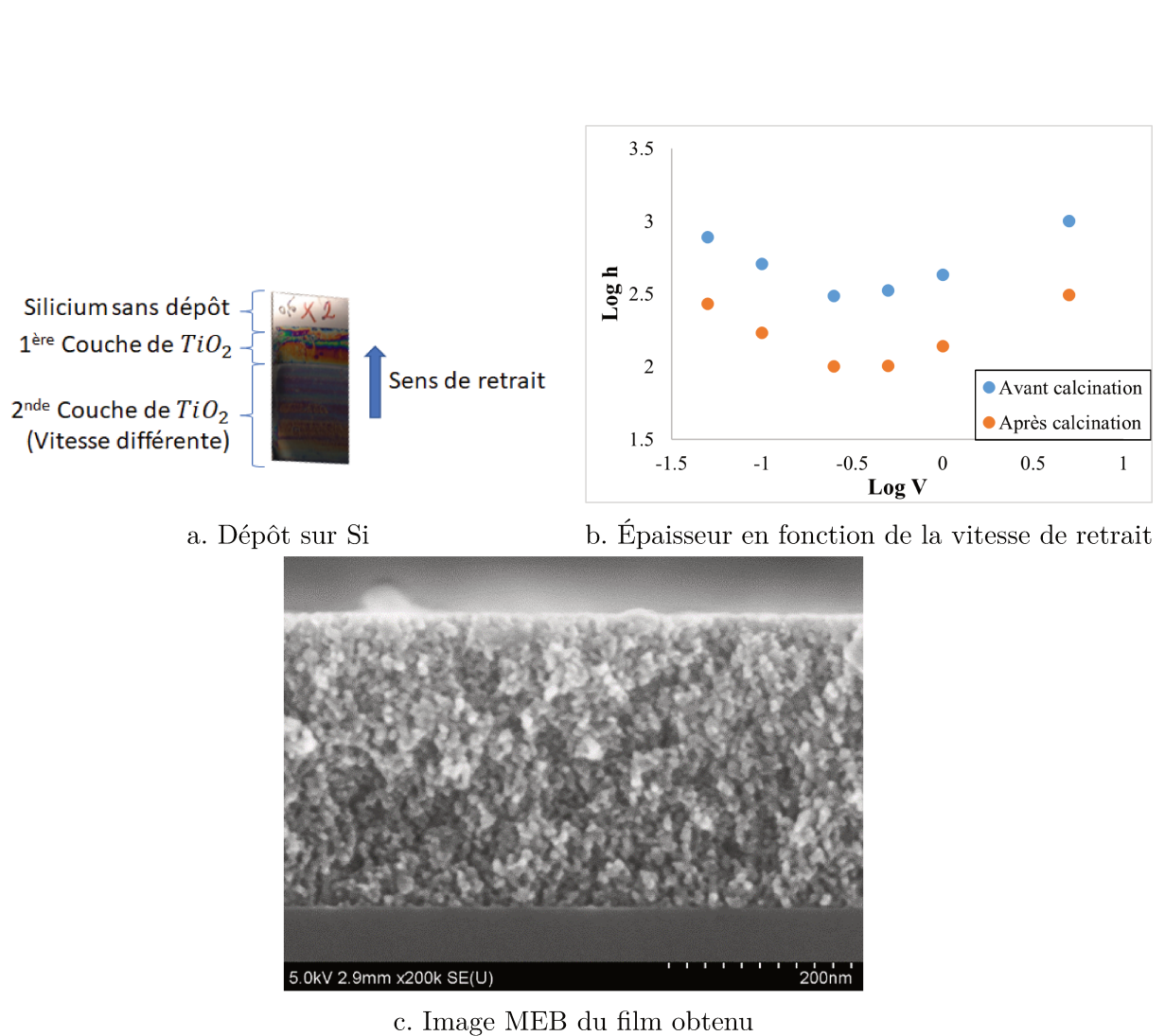


FIGURE 4.11 – Réalisation d'un film de  $TiO_2$  mésoporeux sol-gel par « dip coating ». Résultats obtenus lors du stage de A. Souissi [115]



Une première campagne de dépôt s'est déroulée du 10 au 13 mars 2020. Durant ces quelques jours, des tests préliminaires ont été réalisés et ont permis d'obtenir des couches de titane mésoporeux de plusieurs épaisseurs, pour deux diamètres de pores : entre 5-7 nm et de 20 à 30 nm environ. Il a été choisi, dans un premier temps, de déposer les films d'oxyde de titane entre les IDTs, afin de séparer l'effet qu'aurait la couche sur la génération de l'onde de son effet sur la propagation de celle-ci et de réduire une atténuation éventuellement trop importante. Le protocole que nous avons utilisé est le suivant :

1. Nettoyage du capteur (Ethanol, Eau DI, Acétone, Eau DI, séchage à l'air sec)
2. Dépôt de la solution précurseur par « dip coating »
3. Nettoyage du capteur à l'aide d'un pinceau pour délimiter les contours de la couche et ainsi supprimer les effets de bords observés avec le masquage par kapton
4. Stabilisation de la couche dans un dessiccateur à 70% d'humidité pendant 40 minutes
5. Calcination rapide de la couche : montée en température à 470 °C en 1 heure, plateau stable pendant 30 minutes, puis descente à température ambiante.

Il est à noter que la première période de confinement nationale de deux mois débuta immédiatement après l'obtention de ces dépôts préliminaires (i.e. le 17/03/2020).

Afin de poursuivre notre étude et suite à l'expérience que nous avons acquise après la campagne de test du laboratoire mobile réalisée au Brésil [93], nous avons pu recréer un environnement de laboratoire à domicile, pour continuer à progresser dans les caractérisations des couches poreuses de  $TiO_2$ . Aussi, nous avons commencé l'exploitation plus approfondie du capteur en utilisant les protocoles présentés au chapitre 2, ce qui nous a permis d'aboutir à l'évolution de notre approche historique de l'utilisation des dispositifs à ondes acoustiques en milieu liquide. Cette nouvelle approche nous a amenés vers la modélisation du capteur présentée au chapitre 3. Cette étape nous a permis de mieux préciser nos objectifs quant aux spécificités des films de  $TiO_2$  requises pour nos applications. En conséquence, une deuxième campagne de dépôt eu lieu en octobre 2020, durant laquelle des couches avec deux caractéristiques différentes furent déposées. La première est de nouveau une couche de titane mésoporeux, avec des tailles de pores entre 5 et 7 nm de diamètre et recouvrant l'entièreté du dispositif. La seconde est une couche avec des diamètres de pores plus grands, entre 20 et 30 nm (que nous nommerons « couches mésoporeuses+ », contrairement aux couches ayant un diamètre inférieur que nous nommons « couches mésoporeuses ») et ne recouvrant que le chemin acoustique du capteur.

Au cours des différentes étapes du dépôt, les épaisseurs des films de  $TiO_2$  ont été mesurées par C. Boissière à l'aide d'un ellipsomètre dont le principe est présenté dans [124]. Ainsi, les paramètres principaux des couches déposées après calcination sont synthétisés dans le tableau 4.2.

Afin de comparer les différentes couches obtenues, nous présenterons notre analyse en deux parties en commençant par les caractéristiques physiques des couches poreuses.

TABLE 4.2 – Résultats et caractéristiques des différents dépôts obtenus

Période	Code	Épaisseur (min/max)	porosité	diamètre de pore
Mars 2020	Mésopore Mars	100-250 nm	45%	5-7 nm
Mars 2020	Mesopore+ Mars		30-45%	20-30 nm
Octobre 2020	Mésopore Octobre	100-250 nm	45%	5-7nm
Octobre 2020	Mésopore+ Octobre	37-40 nm	25%	20-30 nm

Puis, dans un second temps, nous analyserons les caractérisations électriques des capteurs réalisés avant et après dépôts en utilisant une mesure au VNA entre chacune des différentes étapes. Ainsi, les caractérisations physiques effectuées nous permettront de comparer l'effet des différentes couches poreuses sur la réponse du capteur.

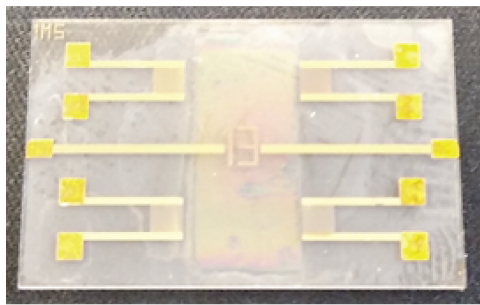
### 4.3 Association du capteur à ondes de Love aux couches mésoporeuses

#### 4.3.1 Couches mésoporeuses de tailles de pores réduites

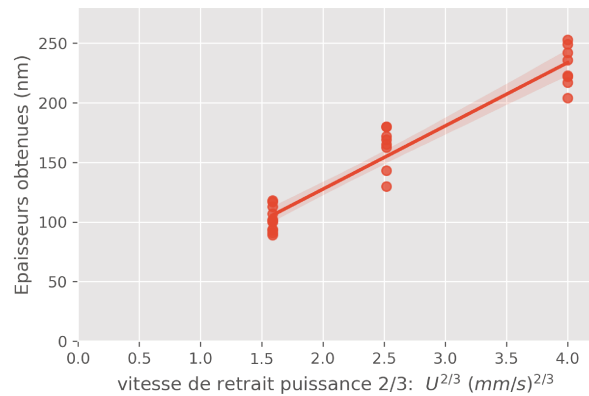
Les premiers dépôts de couches mésoporeuses réalisés en mars 2020 ont permis d'obtenir des épaisseurs de films allant de 100 nm à 200 nm, pour une porosité autour de 45% et des tailles de pores entre 5 et 7 nm de diamètres. Nous avons réalisé les dépôts sur un wafer entier, le numéro 46A (soit environ 14 capteurs contenant 28 lignes à retards au total). Cette stratégie limite les écarts statistiques causés par des variations dues à la fabrication des transducteurs telle que l'épaisseur de couche guidante. Nous avons ainsi pu réaliser trois épaisseurs de couches poreuses grâce à trois vitesses de retraits différentes du « dip coater » sur 6 lignes. De plus, nous avons testé les deux configurations de dépôts présentées à la figure 2.13, c'est-à-dire soit en recouvrant les transducteurs et le chemin acoustique, soit en ne recouvrant que ce dernier. Deux configurations du capteur résultent de la première campagne de dépôt de couches mésoporeuses de mars 2020 :

- Des capteurs dont les transducteurs et le chemin acoustique sont entièrement recouverts, avec trois épaisseurs différentes de film
- Des capteurs dont seul le chemin acoustique est recouvert, avec une seule épaisseur de film

Un dépôt typique est présenté à la figure 4.12a, tandis que les épaisseurs obtenues en fonction de la vitesse de retrait à la puissance 2/3 sont présentées à la figure 4.12b. Nous pouvons observer une relative linéarité de l'épaisseur obtenue en fonction de la vitesse de retrait (à la puissance 2/3), avec cependant une dispersion élevée.

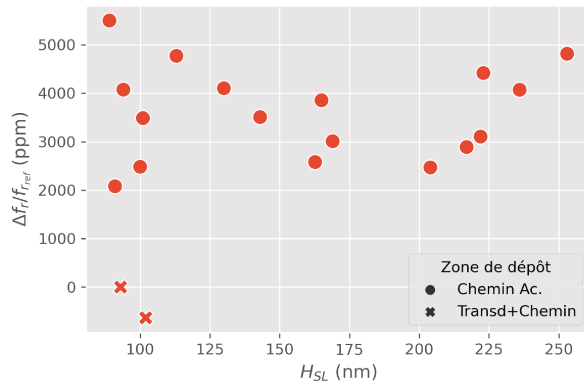
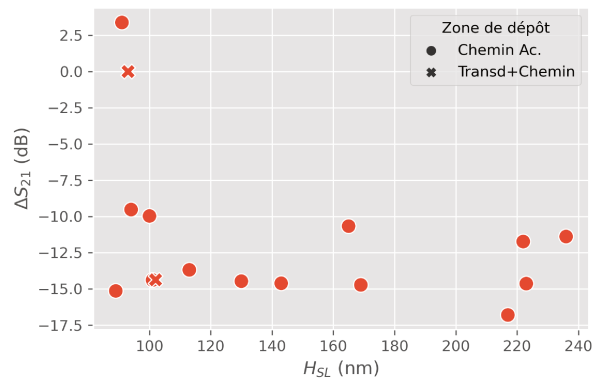
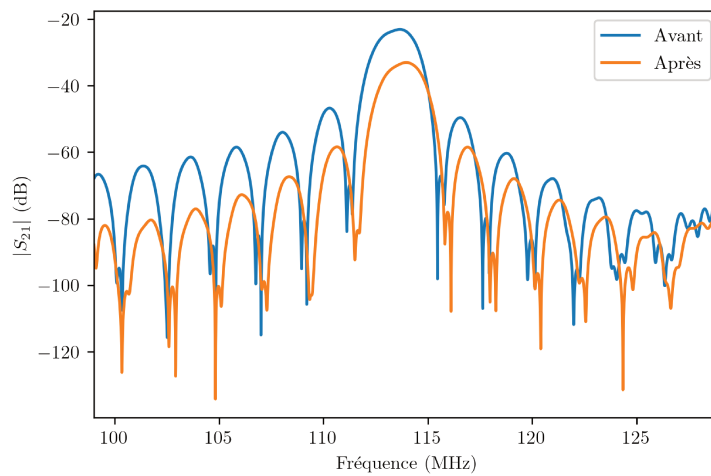


Zone de dépôt



b. Épaisseur obtenue en fonction de la vitesse de retrait (à la puissance 2/3)

a. Dépôt d'un film mésoporeux

c. Variation relative de  $f_r$  en fonction de l'épaisseur de couche sensible  $H_{SL}$ d. Variation de  $S_{21}$  en fonction de l'épaisseur de couche sensible  $H_{SL}$ 

e. Spectre en fréquence de la réponse du capteur avant et après dépôt du film (BD : avant dépôt, AD : après dépôt).

FIGURE 4.12 – Caractérisations physique et électrique du capteur à ondes de Love pour les dépôts des couches mésoporeuses effectués en mars 2020

Le spectre fréquentiel obtenu au VNA est présenté à la figure 4.12e et montre une atténuation ainsi qu'un décalage de la fréquence de résonance vers la droite, ce qui correspondrait à une augmentation de la vitesse de propagation de l'onde acoustique. Nous pouvons observer sur les figures 4.12c et 4.12d les résultats de l'ensemble des dépôts pour respectivement, la variation relative de la fréquence de résonance  $f_r$  et les variations d'atténuation en fonction de l'épaisseur de couche sensible déposée  $H_{SL}$ . Ces deux graphiques classent également les capteurs selon leurs zones de dépôts. S'il apparaît clairement des pertes d'insertion plus importantes après le dépôt, nous ne pouvons pas observer une augmentation de ces pertes avec l'épaisseur déposée. Ce résultat est cohérent avec nos hypothèses précédentes quant à l'intérêt de l'utilisation de matrices poreuses cristallines. En effet, l'utilisation d'une couche cristalline permet de coupler l'onde de Love, tout en minimisant les pertes acoustiques causées par la viscosité du matériau de la couche sensible. Parallèlement, la variation de fréquence présente systématiquement une augmentation positive, à l'exception des dépôts recouvrant entièrement le capteur. Il n'apparaît pas de corrélation claire entre la variation de la fréquence de résonance du capteur et l'épaisseur de la couche déposée, sauf pour les capteurs entièrement recouverts, bien que leur faible nombre et la dispersion statistique ne permettent pas de valider parfaitement cette remarque. En théorie, un couplage acoustique avec une couche ne peut s'effectuer qu'avec une impédance acoustique plus faible, ce qui implique une vitesse acoustique de l'onde de volume transverse plus faible dans le matériau. Les estimations des coefficients de cisaillement de L. Blanc, autour de 3 GPa, ne semble pas être suffisant pour provoquer un changement de mode avec les modèles de C. Zimmermann et les modèles FEM. Ainsi, le dépôt d'une couche poreuse ne pourrait substantiellement modifier la fréquence de résonance qu'à la condition que celle-ci recouvre également les transducteurs en restant en mode 0, tel que nous l'avons observé tout au long de ces travaux. Le cas de l'existence d'une variation fréquentielle dans une configuration de couche ne recouvrant que le chemin acoustique laisserait penser à l'existence d'un autre mécanisme venant modifier les caractéristiques mécaniques intrinsèques du capteur.

Nous posons comme hypothèse que la variation brutale des caractéristiques du capteur, observée à la figure 4.12e soit causée, non pas par le dépôt de la couche, mais par la procédure de calcination, appelée ici le « process thermique », ou « PT ». En effet, tel que montré dans le chapitre 2, la sensibilité thermique des capteurs ayant des épaisseurs de couches guidantes supérieures à 4  $\mu m$  est positive. Afin de prendre en compte un possible effet du process thermique sur le capteur, déjà évoqué lors des travaux de thèse de L. Blanc [108], nous avons entrepris de vérifier notre hypothèse lors de la campagne de dépôt d'octobre 2020. Ainsi, davantage de dépôts ont été effectués en recouvrant entièrement le capteur ainsi que des lignes à retard « témoins » ne subissant que le process thermique (c.-à-d. sans dépôt de  $TiO_2$ ). Pour affiner l'analyse de la réponse électrique des capteurs de cette seconde campagne, nous minimisons l'effet des variations technologiques des différents dispositifs en utilisant le paramètre  $S_{21}$  sous sa forme corrigée, c'est-à-dire en considérant

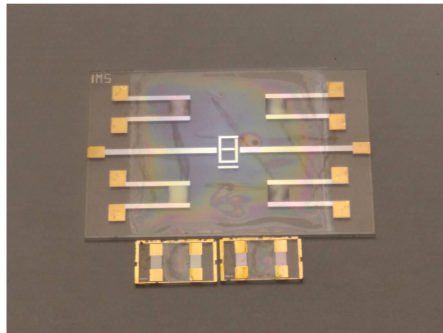
une adaptation d'impédance parfaite par l'équation (3.4) donnée à la page 92.

La seconde campagne de dépôt de couches mésoporeuses d'octobre 2020 permet d'obtenir cinq types de capteur :

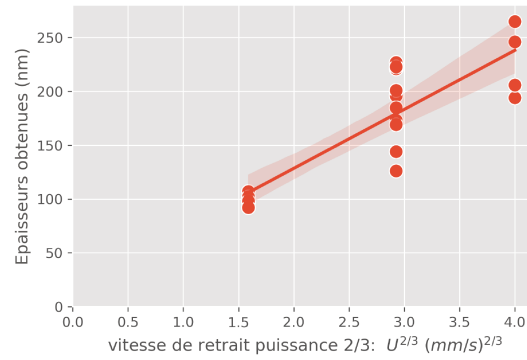
- Des capteurs dont les transducteurs et le chemin acoustique sont entièrement recouverts, avec trois épaisseurs différentes de films
- Des capteurs dont seul le chemin acoustique est recouvert, avec une seule épaisseur de film
- des capteurs ayant subi uniquement la calcination, sans dépôt de couches poreuses
- des capteurs haute fréquence, présentés dans le chapitre trois, avec des longueurs d'onde de 20 et 10  $\mu m$  et dont seul le chemin acoustique est recouvert

Un exemple typique de dépôt est présenté à la figure 4.13a. L'ensemble des dépôts de cette campagne fut réussi, même sur les plus petits capteurs, bien que des phénomènes de capillarité soient remarqués, notamment pour les capteurs à  $\lambda = 10 \mu m$ . La figure 4.13b présente les épaisseurs obtenues en fonction de la vitesse de retrait. Encore une fois, la linéarité est relativement bonne en dépit d'une dispersion élevée. Les figures 4.13c et 4.13d nous permettent d'observer respectivement la variation relative de la fréquence de résonance  $f_r$  et les variations d'atténuation en fonction de l'épaisseur de couche sensible déposée  $H_{SL}$  et de la zone de dépôt. La variation de la fréquence de résonance confirme bien notre hypothèse précédente, tel que nous pouvons l'observer sur la figure 4.12c. En effet, les capteurs n'ayant pas eu de dépôt ont effectivement une augmentation de leur fréquence de résonance due à la calcination, tandis que les capteurs entièrement recouverts subissent ce même effet thermique cumulé à une diminution de  $f_r$  en fonction de l'épaisseur de couche sensible déposée. Cette diminution de la fréquence de résonance en fonction de l'épaisseur de couche sensible prouve également le bon couplage de l'onde acoustique dans la couche poreuse. En revanche, il semble exister une corrélation négative entre l'épaisseur de couche déposée  $H_{SL}$  et l'atténuation de l'onde. Le nouveau protocole de mesure en large et courte bandes présenté au chapitre 2 (mis au point après la première campagne de dépôt), a été utilisé pour caractériser l'effet du dépôt du film mésoporeux sur l'impédance présentée par le capteur.

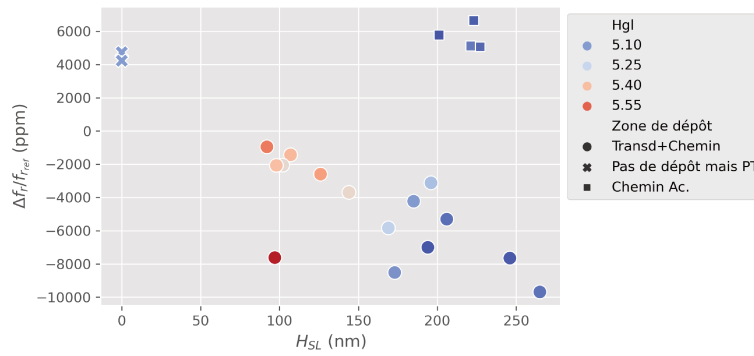
Les spectres fréquentiels de la capacitance et de la résistance extraits de l'impédance d'entrée du capteur sont représentés respectivement sur les figures 4.14a et 4.14b. Les spectres restent relativement linéaires dans leurs gammes habituelles de fréquence de résonance. Les figures 4.14c et 4.14d représentent les variations de capacitance et de résistance à fréquence fixe, avant et après dépôts. Il ne semble pas possible de démontrer une corrélation entre l'épaisseur déposée et les capacitances et résistances. De plus, les capteurs n'ayant pas subi de dépôt, mais ayant été exposés à la calcination présentent une variation d'impédance comparable. Ainsi, la seule origine possible de cette variation semble être la calcination. En effet, les métallisations des transducteurs ont montré un changement de



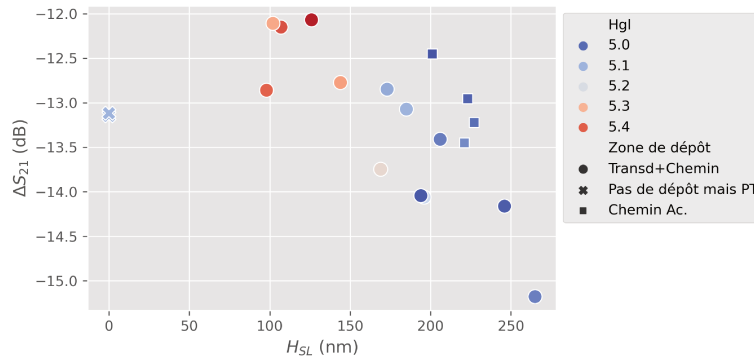
a. Dépôts de films mésoporeux



b. Épaisseur obtenue en fonction de la vitesse de retrait

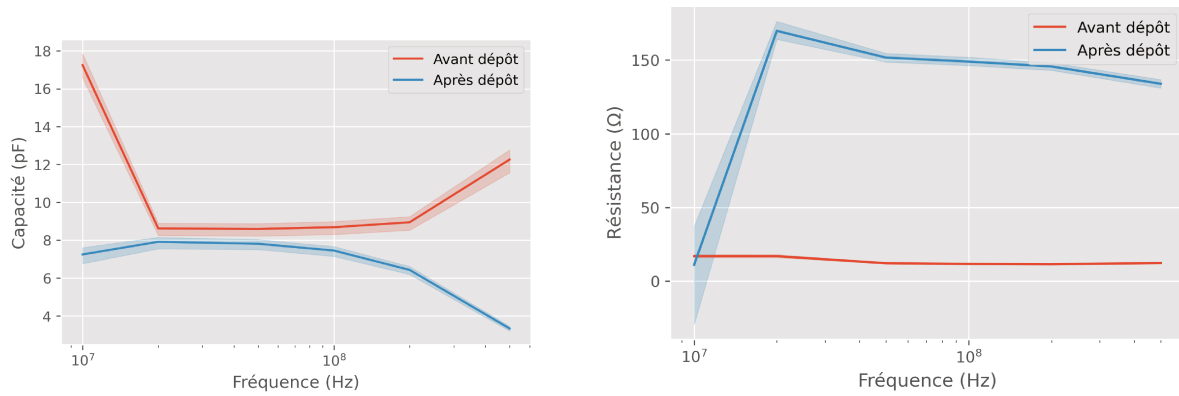


c. Variation relative de  $f_r$  en fonction de l'épaisseur de couche sensible  $H_{SL}$



d. Variation du module du paramètre  $S_{21}$  en fonction de l'épaisseur de couche sensible  $H_{SL}$ .

FIGURE 4.13 – Caractérisations physique et électrique du capteur à ondes de Love pour les dépôts des couches mésoporeuses d'octobre 2020



a. Capacitance en fonction de la fréquence

b. Résistance en fonction de la fréquence

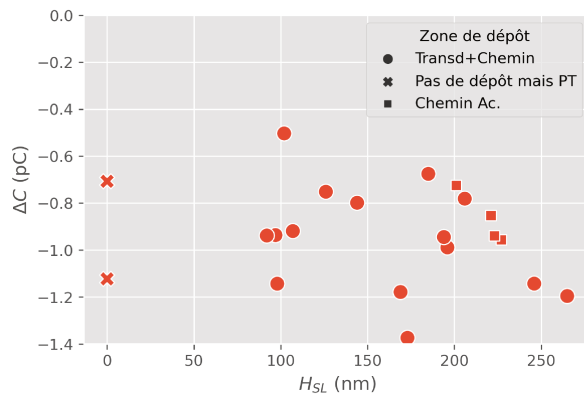
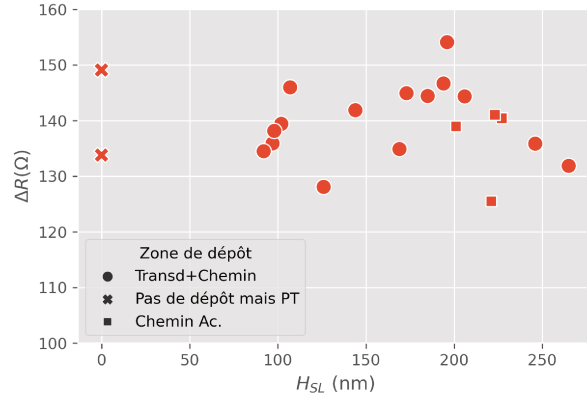
c. Variation de la capacitance en fonction de l'épaisseur de couche sensible  $H_{SL}$  @ 50 MHzd. Variation de la résistance en fonction de l'épaisseur de couche sensible  $H_{SL}$  @ 100 MHz

FIGURE 4.14 – Impédance présentée par le capteur à ondes de Love en fonction des dépôts de couches mésoporeuses réalisés en octobre 2020

couleur, vers une teinte plus orangée. Cet effet sur les métallisations semble être la source de la très grande variation subie par la résistivité du transducteur, qui se retrouve multipliée par 6 en moyenne. De plus, la variation des paramètres mécaniques des métallisations du transducteur influencent la réponse du capteur, tel que nous l'avions démontré dans [125].

Une étude statistique de l'effet plastique sur les matériaux et des modifications des métallisations causées par la calcination semble nécessaire afin de mieux intégrer ces phénomènes lors du dépôt de couche sensible. En effet, la température de calcination choisie permet d'obtenir des matrices complètement cristallisées, limitant ainsi les pertes visco-élastiques de l'onde acoustique. Néanmoins, cette calcination à haute température semble provoquer une détérioration, non pas du signal, mais du capteur en lui-même. Diminuer la température de calcination permettrait de réduire cette détérioration, mais la couche obtenue ne serait plus aussi cristallisée et induirait donc des pertes visco-élastiques plus importantes sur l'onde acoustique. En conclusion, la recherche d'un point de compromis entre la température de calcination et les pertes d'insertion serait un axe d'optimisation intéressant afin d'améliorer les performances du capteur. Malgré tout, l'association entre les couches mésoporeuses et les dispositifs à ondes de Love montre un bon couplage acoustique et donc une potentielle amélioration de la sensibilité.

### 4.3.2 Couches mésoporeuses de tailles de pores plus importantes

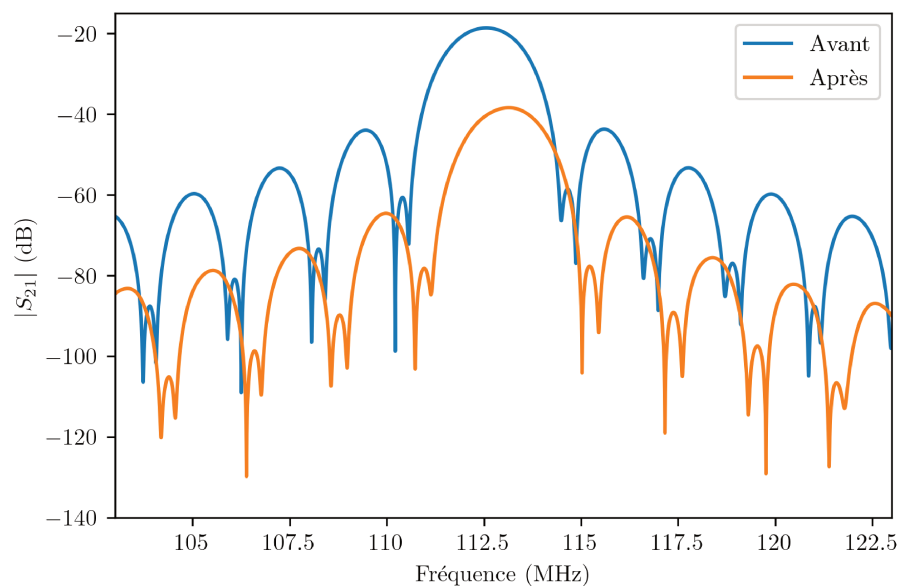
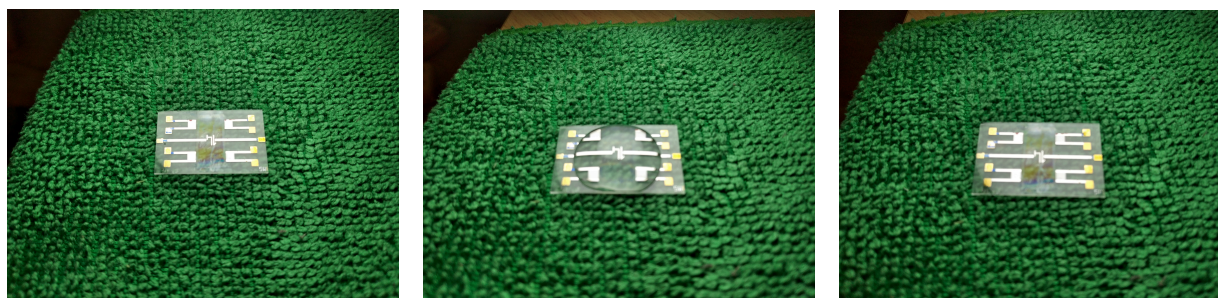


FIGURE 4.15 – Meilleur spectre du dépôt de couche mésoporeuse+ de mars 2020



Lors de la première campagne de dépôt de films de  $TiO_2$  poreux en mars 2020, le dépôt de couches mésoporeuses de tailles de pores supérieures à 20 nm a été réalisé avec le protocole et les solutions développées par A. Souissi et C. Boissière qui utilise des billes de Latex comme agent constructeur de la matrice poreuse. Cette technique permet en théorie d'obtenir des couches d'une porosité importante, entre 30 et 45%. Compte tenu des délais contraints dus au premier confinement, nous n'avons pu réaliser nos films poreux en utilisant qu'une seule configuration du dip coater et ainsi obtenir une seule épaisseur sur trois capteurs (6 lignes à retard). Ces dépôts ont été localisés uniquement sur le chemin acoustique des capteurs, avec pour effet l'obtention d'une atténuation moyenne de l'onde supérieure à -40 dB. Ainsi, ces dépôts génèrent une augmentation des pertes d'insertions de -25 dB minimum par rapport au dispositif nu (cf. figure 4.15). Cette augmentation des pertes, plus importante que pour le dépôt de films poreux de diamètres moins élevés (en moyenne -14 dB) pourrait s'expliquer par des paramètres mécaniques de la couche poreuse défavorables. En effet, la première campagne de dépôt fût effectué sur le wafer R46B, et aucune mauvaise qualité des capteurs n'a été détectée lors de la caractérisation avant dépôt. De plus, les épaisseurs de couche de silicium entre les wafers R46A et R46B restent très proches avec respectivement  $4.7 \mu m$  et  $4.8 \mu m$ , pour des épaisseurs de métallisations identiques (140 nm). Néanmoins, certains capteurs restaient utilisables.



a. État initial

b. Dépôt d'une goutte

c. Résultat après séchage

FIGURE 4.16 – Fragilité de la couche mésoporeuse+ déposée en mars

Lors des tentatives d'utilisation de ces capteurs, nous remarquons que le dépôt d'un liquide fragilise la couche poreuse qui disparaît après séchage (physique), tel que représenté figure 4.16. La forte porosité et la taille des pores plus importante fragilisent en effet la structure, ce qui réduit la rigidité apparente de la matrice poreuse. En conséquence, l'absorption d'eau, qui conduit à un stress mécanique très important dans les canaux hydrauliques, peut avoir causé la destruction de la matrice poreuse. Ainsi, ce type de couche fût abandonné au vu de nos applications, qui peuvent nécessiter des liquides plus visqueux que l'eau et qui détruiraient nos couches d'autant plus vite. Afin de limiter cet effet, une diminution de la porosité de 40 à 25% fut proposée.

La seconde tentative de dépôt de couches mésoporeuses avec de plus grands diamètres

### 4.3. Association du capteur à ondes de Love aux couches mésoporeuses 121

de pore en octobre 2020 permet d'obtenir deux types de capteurs, selon deux méthodes de dépôt : des capteurs ayant subi une seule immersion dans la solution sol-gel, et des capteurs ayant subi deux immersions successives. L'augmentation de la vitesse de retrait avec une seule immersion ne permit pas d'obtenir une augmentation conséquente de l'épaisseur de la couche déposée, aussi l'ensemble des dépôts fut effectué avec une vitesse de  $5 \text{ mm/s}$ . En utilisant la première méthode, nous avons pu réaliser des épaisseurs de couches poreuses inhomogènes de l'ordre de la vingtaine de micromètres. En revanche, la double immersion permit d'obtenir des couches très homogènes visuellement, telles que représentées à la figure 4.17. Les trois capteurs fonctionnels ne sont recouverts que d'une couche de 40 nm d'épaisseur, soit moins de deux pores « superposés », mais ne sont pas friables contrairement au premier essai. Une fois encore, l'atténuation typique de ces dépôts est de l'ordre de -13 dB, pour une variation fréquentielle de l'ordre de 6000 ppm.

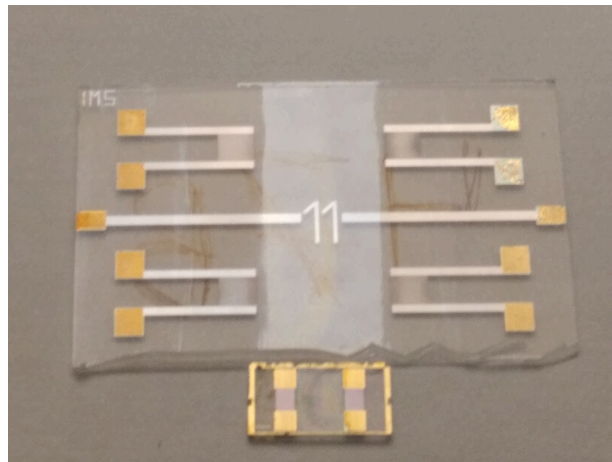


FIGURE 4.17 – Exemple réussi de dépôt de couches mésoporeuse+ d'octobre 2020

## 4.4 Modélisation par éléments finis des matériaux

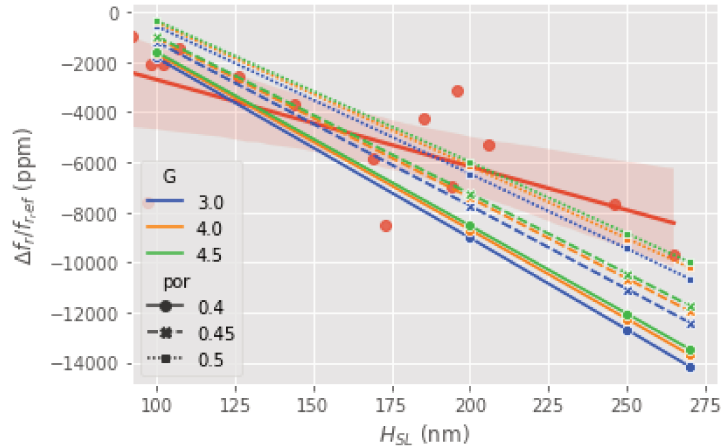


FIGURE 4.18 – Estimation des paramètres mécaniques de la couche poreuse en fonction de l'épaisseur de couche et de la porosité. « por » représente la porosité et « G » le module de cisaillement de la couche mésoporeuse en GPa, la courbe rouge correspond à la mesure

Afin de mieux comprendre le comportement des capteurs et des couches poreuses, il est nécessaire de faire une estimation des paramètres mécaniques de la couche d'oxyde de titane. Toutefois, cette estimation n'est possible qu'en prenant en compte également l'effet de la calcination sur le capteur. Nous considérons dans une approche simplifiée que la déformation mécanique du  $SiO_2$  a un effet prépondérant sur la sensibilité thermique de l'onde. Nous simulerons donc un capteur ayant une épaisseur de couche guidante de  $4.7 \mu m$  avec le modèle RVE. Une augmentation du module de cisaillement du  $SiO_2$  de 25.5 à 26.25 GPa (droite rouge) permet d'obtenir une variation de fréquence de résonance de l'ordre de 5000 ppm, similaire à celle des capteurs n'ayant subi aucun dépôt et ceux avec un dépôt sur leur chemin acoustique (droite bleue, cf. figure 4.13c).

Nous appliquons ensuite à notre modèle une couche recouvrant l'oxyde de silicium afin de simuler le film poreux. Nous prenons tout d'abord un modèle élastique simple, uniquement dépendant de la densité et du coefficient de cisaillement. La densité du matériau est estimable en fonction de la porosité grâce à l'équation (4.1, page 100). Les travaux de L. Blanc [108] indiquaient une estimation du module de cisaillement de la couche mésoporeuse de  $TiO_2$  proche de 3.1 GPa, aussi nous cherchons autour de cette valeur un module de cisaillement, en faisant varier à la fois l'épaisseur de couche sensible  $H_{SL}$ , la densité et le module de cisaillement  $G$  et en comparant ces estimations aux résultats obtenus sur les capteurs entièrement recouverts d'oxyde de titane mésoporeux. Les résultats de ces variations sont présentés à la figure 4.18. Une première fourchette d'estimation semble être un module de cisaillement allant de 3 à 4.5 GPa, ce qui semble cohérent avec les travaux

précédents effectués par L. Blanc. De plus, le modèle confirme que le capteur recouvert de couche poreuse reste en monomode (mode 0) pour ces épaisseurs de films et cette fourchette de module de cisaillement et de densité.

## 4.5 Conclusion du chapitre

Après avoir synthétisé les principes de la méthode sol-gel pour la création de matériaux poreux, nous avons listé l'ensemble des paramètres physiques d'intérêt pour notre étude. Puis, nous avons exploré les différentes techniques de dépôt utilisées durant nos travaux. Des trois techniques étudiées, seul le dépôt par trempage nous a permis de réaliser de façon simple et reproductible des dépôts de couches sur le capteur à ondes de Love et sur les capteurs de nouvelle génération à 220 et 440 MHz. L'ensemble des problèmes rencontrés durant cette phase de dépôt a été listé et quelques explications quant à l'origine probable des difficultés ont été proposées. Le vieillissement de la solution de précurseur n'est une difficulté que lorsque celle-ci est déjà synthétisée. Aussi il suffira de la préparer juste avant de réaliser les couches poreuses. Cette technique permettrait une étude comparative de chaque méthode de dépôt. En effet, si le dépôt de couches poreuses sur les capteurs de nouvelle génération par « dip coating » a été démontré, il semble clair que la technique d'impression par jet d'encre permettrait un contrôle largement supérieur pour la délimitation de la zone de dépôt de la couche. De plus, le spin-coating produit généralement des couches beaucoup plus homogènes et moins rugueuses que les autres techniques.

Finalement, trois types de couches poreuses ont pu être obtenues par « dip coating », pour des épaisseurs, des porosités et des tailles de pores variant de façons conséquentes selon la solution de précurseur utilisée. Ces résultats sont synthétisés dans le tableau 4.2. Les effets de ces dépôts et du protocole sur le capteur ont été étudiés en profondeur, tant sur leurs aspects mécaniques qu'électriques. Une application du modèle FEM a également permis d'obtenir une première estimation de l'effet de la calcination sur le capteur, puis des paramètres mécaniques de la couche poreuse.

## Chapitre 5

# Application aux milieux liquides des couches poreuses associées aux transducteurs à ondes de Love

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>127</b>
<b>5.2</b>	<b>De la dynamique de sorption des couches poreuses</b>	<b>127</b>
<b>5.3</b>	<b>Sensibilité mécanique des couches mésoporeuses</b>	<b>129</b>
5.3.1	Réponse du capteur associant couches poreuses	129
5.3.2	Réponse du capteur associant couches poreuses+	133
<b>5.4</b>	<b>FEM et couche poreuse en milieux liquides</b>	<b>135</b>
5.4.1	Modélisation de l'interaction entre couche poreuse et onde de Love en milieu liquide	135
5.4.2	Réponse du modèle d'un capteur associant couche poreuse et ondes de Love en fonction des paramètres mécaniques du liquide	136
<b>5.5</b>	<b>Conclusion du chapitre</b>	<b>140</b>

---



## 5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous tenterons d'aborder quelques caractérisations de la sensibilité mécanique de nos capteurs associés aux différentes couches poreuses présentées dans le chapitre 4. Plusieurs adaptations du protocole seront présentées dans ces différents travaux, qui compareront systématiquement les réponses des capteurs sans couche et des capteurs recouverts de film de  $TiO_2$  poreux. Ainsi, toutes les expériences proposées utilisent la même technique de « drop-casting » pour l'injection du liquide, dans une cellule en PDMS permettant aux transducteurs d'être recouverts de l'échantillon à tester. Le nettoyage et le séchage des couches poreuses sont des étapes critiques de manipulation. Une bonne reproductibilité du spectre de référence sous air sec a pu être obtenue par un séchage pendant 30 secondes au moyen d'un pistolet à azote.

Dans un premier temps, nous tenterons d'observer la dynamique de sorption d'un liquide après introduction par drop-casting. Cette étape nous permettra de poser les premières problématiques inhérentes à l'utilisation de couches poreuses, notamment sur les questions d'instrumentation et des limites imposées par le protocole de drop-casting utilisé dans ces travaux. La réponse des capteurs recouverts de couches poreuses sera caractérisée en fonction de liquides de propriétés rhéologiques différentes. Par un jeu de matériaux de tailles de pores, de porosités et d'épaisseurs différentes, nous tenterons de démontrer l'intérêt de l'association des plateformes à onde de Love et de ces couches en milieu liquide. Enfin, par la méthode des éléments finis et sur la base des modèles développés aux chapitres 3 et 4, nous mettrons en évidence des pistes d'améliorations des couches mésoporeuses en vue d'augmenter la sensibilité du capteur.

## 5.2 De la dynamique de sorption des couches poreuses

Pour observer en temps réel la dynamique de sorption d'un liquide dans une couche poreuse, des mesures de l'ordre de la seconde sont nécessaires. Cependant l'utilisation de la cellule PDMS avec la localisation du liquide sur le chemin acoustique et les IDTs ne permet pas une rapidité de mesure suffisante due à la nécessité de réaliser un balayage fréquentiel, comme nous l'avons montré dans les chapitres précédents. De ce fait, nous devons utiliser une cellule PDMS localisant le liquide seulement sur le chemin acoustique. Ainsi, nous pouvons éviter le post traitement des données pour séparer les énergies électromagnétique et électro-acoustique et ainsi utiliser le mode d'interrogation du capteur à fréquence fixe (« 0-span »). Toutefois l'utilisation de cellule PDMS localisant le liquide sur le chemin acoustique nécessite d'être vigilant aux fuites qui peuvent apparaître par capillarité sous les murets de la cavité microfluidique. En effet, la technique de délimitation de la surface recouverte par la couche poreuse ne permet pas un bon contrôle de la zone du dépôt. La



couche peut se retrouver en dessous des murets séparant la solution des transducteurs, créant ainsi un chemin de conduction hydraulique.

En nous basant sur cette stratégie, quelques mesures ont été réalisées en comparant différents capteurs avec les couches mésoporeuses, mésoporeuses+, et sans couche sensible (référence). Une goutte d'eau déionisée est injectée sur le capteur connecté à un VNA qui l'interroge à sa fréquence de résonance. La mesure des paramètres  $S_{11}$  et  $S_{21}$  est obtenue pour un intervalle de temps de 0.1 seconde entre chaque point, durant quinze minutes. Le paramètre  $S_{11}$  du capteur, qui doit rester stable, est mesuré pour s'assurer qu'il n'y a pas de fuites sur les transducteurs.

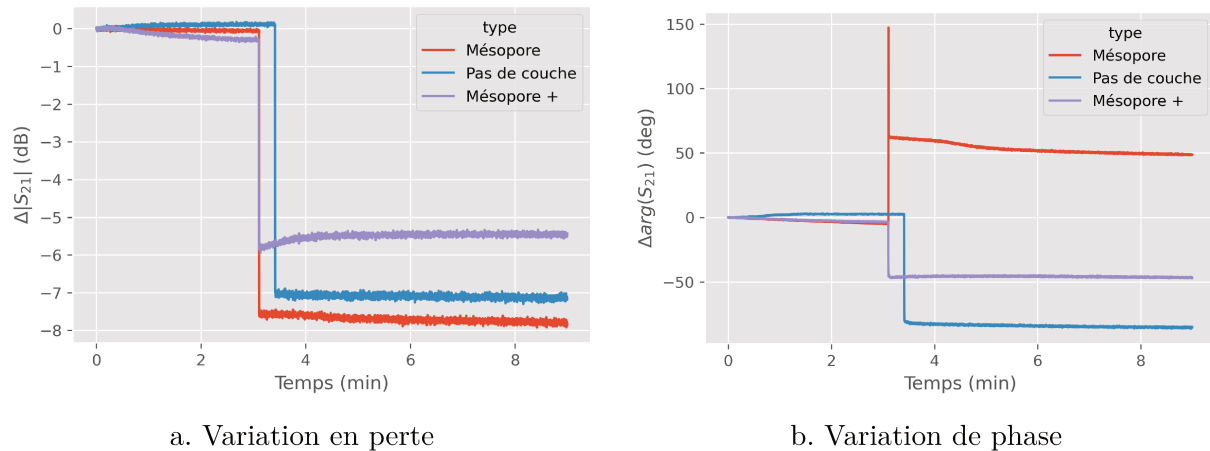


FIGURE 5.1 – Effet du dépôt d'une goutte d'eau sur le paramètre  $S_{21}$  de la réponse du capteur

Après une série de mesures intensives, les résultats ne permettent pas de conclure sur une dynamique de sorption longue de l'eau par les couches poreuses, tel que nous pouvons l'observer sur la figure 5.1. En effet, les figures 5.1a et 5.1b, présentent respectivement la variation du module et de la phase du paramètre  $S_{21}$ . Elles montrent un phénomène de sorption quasi-instantané quelle que soit la couche poreuse du capteur. La dérive de la réponse observée à l'air est potentiellement due à la désorption de la couche poreuse après nettoyage, ou bien encore est causée par le remplissage de la couche poreuse par l'humidité ambiante, venant ainsi gêner la mesure. Un séchage systématique à l'azote et un temps de récupération sont imposés par la suite pour limiter ces dérives.

## 5.3 Réponse des capteurs à couches mésoporeuses aux mélanges de glycérol aqueux

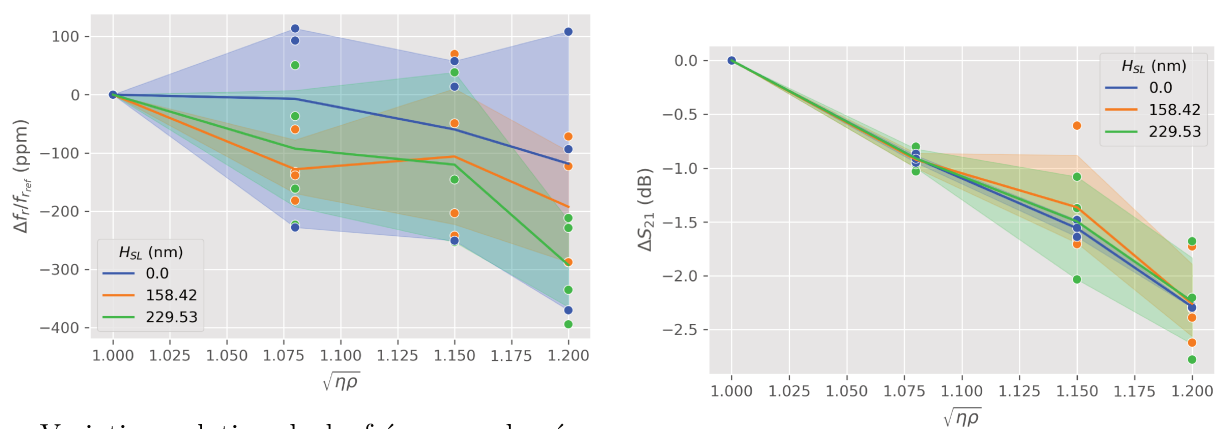
Dans cette section, nous étudierons la réponse des capteurs sans couche sensible à ceux associés à une couche poreuse en présence du même jeu de solutions de glycérol aqueux que celui présenté dans le chapitre 2. Afin de comparer les réponses en toute cohérence et limiter d'une part les effets provoqués par les variations technologiques entre lots de fabrication (épaisseur de couche, impédance d'entrée), et d'autre part les effets provoqués par la calcination, nous nous limiterons à :

- des capteurs (sans et avec couche) provenant du même lot de fabrication,
- des mesures de sensibilités acoustiques comparées en considérant la réponse à l'eau comme référence, tel que décrit dans les chapitres 2 et 3.

### 5.3.1 Réponse des couches mésoporeuses associées au capteur à ondes de Love à une variation mécanique

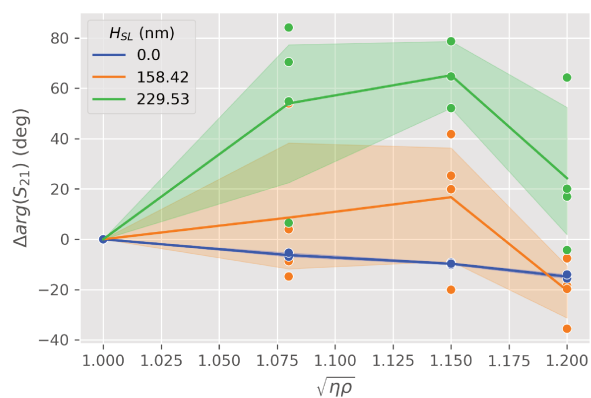
Tout d'abord, une série de mesures a été réalisée sur les capteurs obtenus en mars 2020 à l'aide du même protocole que celui utilisé chapitre 2. Ces résultats sont présentés aux figures 5.2. De petites variations des paramètres rhéologiques ont été préférées pour un suivi optimal de la sensibilité. Afin de simplifier la lecture, les capteurs sont regroupés par épaisseur de couche sensible moyenne ( $H_{SL}$ ). L'ensemble des capteurs utilisés ne possède une couche d'oxyde de titane que sur leur chemin acoustique, ce qui justifie que la réponse fréquentielle des capteurs avec et sans couche soit similaire, tel qu'observé sur la figure 5.2a. Si une amélioration de la sensibilité mécanique de l'atténuation est difficilement observable (cf. figure 5.2b), des effets non attendus sont remarqués sur la phase, visibles sur la figure 5.2c. La dispersion est relativement importante, mais plus encore, le sens de variation semble peu cohérent au premier abord.

En effet, le déphasage, à première vue positif pour les capteurs possédant en moyenne 229 nm de couche sensible, est assez peu comparable aux résultats que nous attendions. Cet effet pourrait être causé par une rotation complète de phase autour du cercle trigonométrique, soit un déphasage de plus de 360 degrés. Notre méthode de mesure utilise une fréquence de référence permettant, à l'air libre, d'obtenir une phase prédéterminée (typiquement 120 degrés) de la réponse du capteur. Si le déphasage produit par le liquide est supérieur à 300 degrés, nous pourrions avoir des difficultés de mesures, voire des sauts de phases lors des expériences. Le premier déphasage, produit par un changement du milieu de détection de l'air vers l'eau est de l'ordre de 180 degrés pour les capteurs recouverts



a. Variation relative de la fréquence de résonance

b. Variation du module du paramètre  $S_{21}$



c. Variation de la phase du paramètre  $S_{21}$

FIGURE 5.2 – Réponse du capteur (mars) en fonction des mélanges de glycérol aqueux. référence : eau DI

de  $TiO_2$  poreux, puis l'ajout de glycérol aqueux accroît de façon très conséquente la variation de phase, ce qui produit la réponse observée à la figure 5.2c. L'utilisation de la phase, comme moyen de mesure, est implicitement limitée par notre capacité à observer le nombre de tours complets de phase pour des variations trop brutales, du fait de notre lecture à modulo  $2\pi$ . Cette limitation est directement causée par notre protocole, qui ne peut utiliser une référence « absolue », alors que la phase n'est lue qu'entre  $\pi$  et  $-\pi$ . Cette contrainte due à l'instrumentation, une fois levée, devrait nous permettre de démontrer la grande sensibilité de l'utilisation de couches poreuses comme couches sensibles associées aux capteurs à ondes de Love en milieu liquide. Une autre solution ne nécessitant pas de changer l'instrumentation consiste en l'utilisation de capteurs entièrement recouverts de  $TiO_2$  poreux. Cette méthode permettrait d'observer un effet fréquentiel directement relié à un effet de phase, mais sans la limitation de ce dernier.

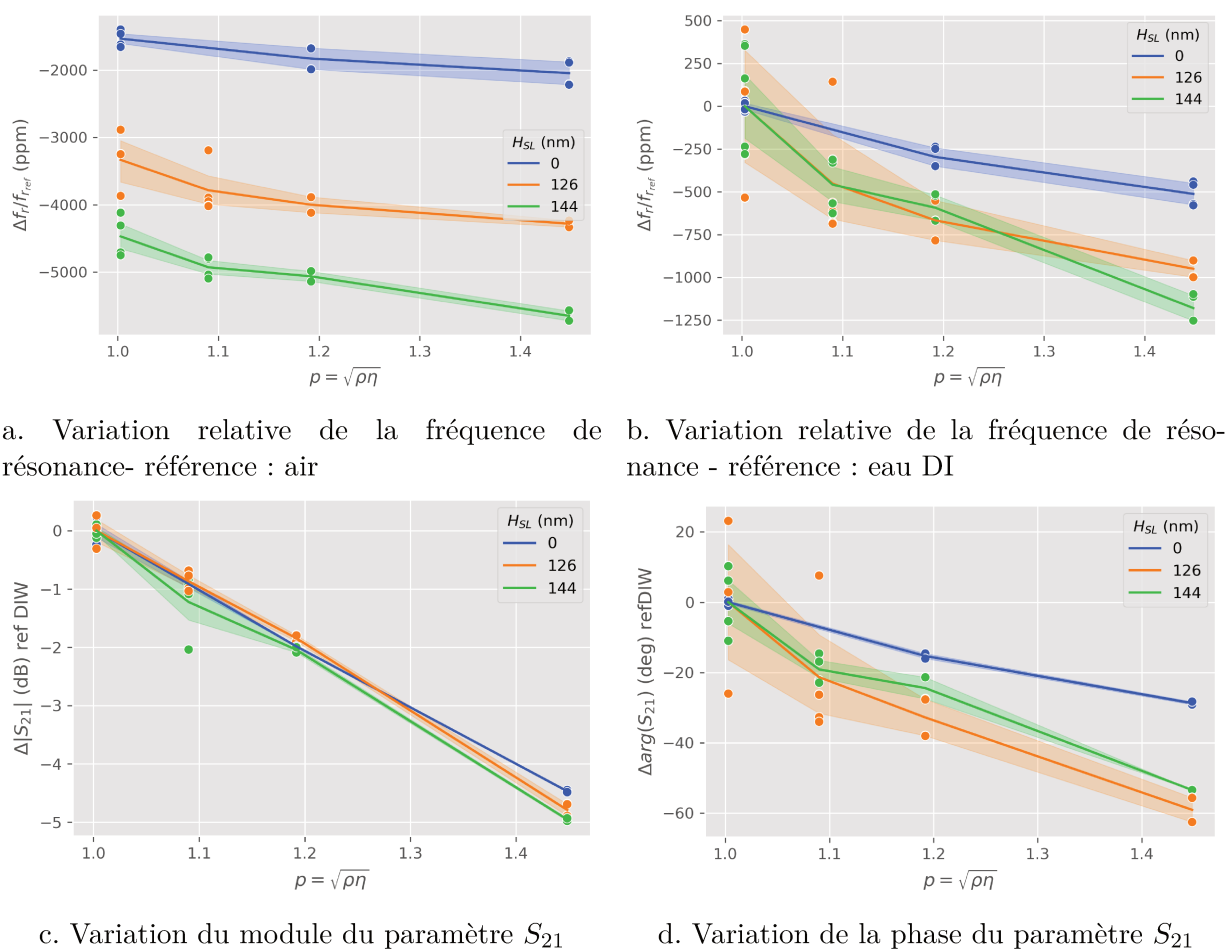


FIGURE 5.3 – Réponse des capteurs avec et sans couches poreuses (octobre) en fonction des mélanges de glycérol aqueux

Les capteurs obtenus en octobre 2020, dont la couche sensible recouvre les transducteurs

et le chemin acoustique sont utilisés avec le même protocole que précédemment. Contrairement aux expérimentations effectuées avec les capteurs réalisés en mars, la réponse spectrale des capteurs mésoporeux d'octobre du capteur à l'air a été difficile à retrouver après chaque test. En effet, le simple fait d'utiliser le capteur avec du glycérol aqueux semblait provoquer une variation de l'atténuation et de la fréquence de résonance initiales à l'air libre, après l'avoir utilisé et séché. Cette problématique de non-régénération du signal de base est probablement causée par un effet physico-chimique entre les molécules de glycérol et d'oxyde de titane, mais peut également être accentuée par un effet de « capture » des molécules dans la matrice poreuse.

Afin de lever cette limitation, plusieurs méthodes de nettoyage des couches poreuses ont été expérimentées et la technique permettant la meilleure régénération du signal de base est présentée ci-après. Après un nettoyage sommaire (éthanol, eau, acétone, eau puis séchage rapide), le capteur est entièrement immergé dans un mélange d'eau et d'acétone. Le récipient est alors mis dans un bain à ultrasons à 70 °C, durant 5 minutes. Puis, le capteur est nettoyé sommairement une nouvelle fois, avant d'être séché pendant 30 secondes à l'azote. Le capteur est ensuite placé dans son véhicule de test, puis connecté au VNA, avec une durée moyenne d'une minute entre la fin du séchage et la mise en place du capteur. Le balayage fréquentiel des paramètres S à l'air libre est lancé comme point de référence et les valeurs de l'atténuation et de la fréquence sont contrôlées et comparées avec les mesures précédentes afin de limiter les variabilités. Ensuite, un volume de 150  $\mu\text{L}$  de solution est injecté dans la cellule microfluidique. Un délai de 1 minute est marqué avant de relancer le second balayage fréquentiel. La manipulation est ensuite répétée plusieurs fois pour chaque solution.

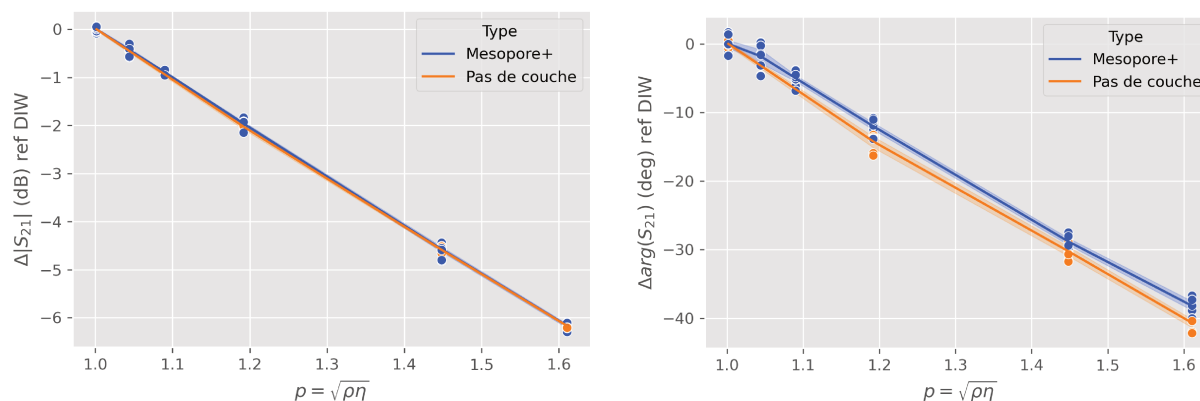
Les figures 5.3 présentent les résultats obtenus avec ce protocole. Ainsi, on observe, tel que nous l'attendions, une variation très importante de la fréquence de résonance pour les capteurs entièrement recouverts de couches poreuses. Cette variation est relevée aussi bien en prenant l'air comme référence (figure 5.3a) que l'eau déionisée (figure 5.3b). On peut constater une variation de 5000 ppm pour le capteur ayant 144 nm d'épaisseur de couche sensible avec l'air comme référence (cf. figure 5.3a). Or, ce décalage fréquentiel de 0.5 MHz correspond à la différence de fréquence entre deux points de phase identique, susceptible d'être à l'origine d'un saut de phase de 360 degrés. Ainsi, l'hypothèse d'une variation très importante de la phase suite à l'injection d'un liquide peut être validée.

Le capteur étant entièrement recouvert de couche sensible, l'influence des paramètres du liquide impacte la phase et la fréquence dans les mêmes proportions, affectant également les incertitudes de mesures. Par exemple, la dispersion observée pour la mesure du capteur à 144 nm d'épaisseur de  $\text{TiO}_2$  poreux, d'environ  $\pm 10$  degrés de phase (cf. 5.3d) ne prend pas en compte la variation de 360 degrés produite entre la mesure de la référence (air) et celle de l'eau (référence d'offset). La dispersion de mesure de la phase est donc à relativiser compte tenu de ce phénomène. De plus, la mesure de l'atténuation (figure 5.3c) montre

également une sensibilité légèrement plus importante des capteurs à couches poreuses, mais aussi une reproductibilité très acceptable en comparaison des mesures précédemment réalisées et justifie donc entièrement la validité du protocole de régénération utilisé.

En revanche, la réponse du capteur à couches poreuses ne semble pas linéaire, puisque la mesure fréquentielle montre une variation très importante pour des produits  $p$  inférieurs à 1, soit des viscosités/densités plus basses que celle de l'eau. En effet, en se basant sur la figure 5.3a, nous obtenons environ 5000 ppm de variation relative de fréquence de résonance, équivalent à 360 degrés de déphasage pour un produit  $p$  entre 0 et 1, puis environ 60 degrés pour passer de 1 à 1.5, selon la figure 5.3d. Ce phénomène non-linéaire ne peut être produit par le capteur seul, dont le comportement est linéaire en  $p$  sans couche sensible, mais semble directement causé par le couplage de l'onde acoustique dans la couche poreuse et des interactions de cette dernière avec la solution.

### 5.3.2 Réponse du capteur associant couches poreuses à taille de pore plus élevée associées aux capteurs à ondes de Love



a. Variation du module du paramètre  $S_{21}$

b. Variation de la phase du paramètre  $S_{21}$

FIGURE 5.4 – Réponse des capteurs avec et sans couches poreuses de plus grands diamètres (octobre) en fonction du glycérol aqueux

Nous appliquons le protocole présenté à la section 5.3.1 aux capteurs associés à des couches ayant des tailles de pores plus importantes (mésoporeuses+). Les réponses des capteurs sont présentés aux figures 5.4. Dans aucun des cas les capteurs avec les couches mésoporeuse+ ne semblent présenter une amélioration de sensibilité. De plus la dispersion obtenue en mesure est très cohérente avec celle des capteurs dépourvus de couches poreuses. Plusieurs raisons pourraient expliquer ce phénomène. Premièrement, la couche poreuse déposée sur ces capteurs est extrêmement fine ( $\approx 30 - 40 \text{ nm}$ ). Or, la taille moyenne des pores attendue est de l'ordre de 20 à 30 nm, soit moins de deux pores par épaisseur de

couche. En conséquence, le potentiel de couplage acoustique et d'interaction entre le capteur et le liquide est plus faible que celui des capteurs ayant eu une couche mésoporeuse plus typique, dont les pores étaient de 7-8 nm de diamètre pour une épaisseur de film supérieure à 100 nm. Ensuite, la porosité obtenue est relativement faible, entre 20 et 25%, ce qui peut aussi limiter la sensibilité des capteurs. En revanche, une faible épaisseur et des tailles des pores élevées induisent une permittivité hydraulique plus importante, ce qui implique un temps de réponse plus court.

Aussi, il convient de se poser la question suivante : en quoi l'utilisation de couches poreuses augmenterait la sensibilité du capteur ? En effet, la couche poreuse ne présente une masse équivalente une fois remplie d'un liquide ou d'une molécule que si cette cible reste emprisonnée dans la matrice. Or, dans le cas de couches poreuses de rayons hydrauliques élevés, et de faible épaisseur, le liquide est instantanément « chassé » de la matrice lors d'une déformation mécanique du matériau. La distance entre la surface de la couche guidante, et la surface de la couche sensible représente dans ce cas un ligne quasiment rectiligne. La taille de la molécule de glycérol est également très faible ( $\approx 0.6 \text{ nm}$ ) en comparaison de la taille des pores, ce qui limite tous blocages mécaniques de la molécule dans les chemins hydrauliques. En revanche, ce n'est pas le cas des capteurs à couches mésoporeuses présentées plus tôt, qui sont non-seulement plus épaisses, mais possèdent également une taille de rayon hydraulique beaucoup plus faible et une porosité plus élevée. Ces différences vont amplifier le phénomène de « piège » pour le liquide et les molécules, qui se retrouvent bloqués dans la matrice et donc interagissent davantage avec l'onde acoustique.

Ce phénomène est facilement observable sur les difficultés à nettoyer les capteurs mésoporeux, tandis que les capteurs dont les pores sont plus importants (mésopores+) ne présentent pas ces mêmes contraintes. De plus, le non-gain en sensibilité du capteur avec les « mésopores+ » indique clairement que la couche d'oxyde de titane ne réagit pas physico-chimiquement avec les molécules de glycérol, puisque les réponses sont équivalentes à celle des capteurs nus. La meilleure sensibilité obtenue avec les capteurs à couches mésoporeuses (figures 5.2 et 5.3) semble donc due à une amélioration de la sensibilité acoustique du capteur.

Quelques essais avec des molécules « cibles » de tailles plus importantes, à savoir les lysozymes ( $\approx 6 - 7 \text{ nm}$ ), n'ont pas permis de démontrer une sensibilité accrue des couches de tailles de pores plus élevés, et au contraire ont complètement obstrué les capteurs à couches mésoporeuses de pores plus réduits. Nos résultats préliminaires nécessitent encore quelques travaux afin de mieux appréhender nos hypothèses, mais quelques axes de questionnement sont possibles. Notamment, l'intérêt de la capture physico-chimique par la couche poreuse d'une cible ou encore l'observation de l'effet de variation du rapport entre cellule cible et rayons de pores (donc de la tortuosité) pourraient permettre d'optimiser la réponse du capteur pour nos applications. L'étude de ces différents paramètres nécessite un nombre et une variabilité de couches poreuses importants et peut être envisagée dans un

travail spécifique sur plusieurs années. Néanmoins, l'utilisation de modèles FEM pourrait permettre d'explorer quelques pistes d'amélioration de la réponse des capteurs à ondes de Love associés aux couches poreuses.

## 5.4 Application des modèles FEM à la réponse des capteurs à ondes de Love couplés aux matrices poreuses en milieu liquide

### 5.4.1 Modélisation de l'interaction entre couche poreuse et onde de Love en milieu liquide

Dans cette section, nous proposons d'observer le couplage de l'onde de Love dans une couche poreuse en milieu liquide en simulant plusieurs modèles mécaniques décrivant les différents comportements possibles du capteur. Nous étudierons dans un premier temps trois modèles mécaniques de la couche poreuse en milieu liquide :

- Un modèle purement mécanique dont les paramètres physiques de la couche sensible sont la densité et le module de cisaillement du  $TiO_2$  poreux à l'air libre. Il simule la réponse « linéaire » du capteur sans liquide
- Un modèle purement mécanique similaire au précédent, dont la densité de la couche poreuse dépend de sa porosité, et la densité du liquide, selon l'équation (4.1). Ce modèle ajoute à la réponse linéaire du capteur une variation de densité dans la couche poreuse
- Un modèle poroélastique classique, dit « de Biot », prenant en compte les différents paramètres poroélastiques déjà décrits dans la section 4.1. Il prend en compte les effets viscoélastiques du liquide dans la matrice poreuse, en addition des deux mécanismes précédents, et simule l'effet de « fuite » du liquide lors d'une compression mécanique. Ce phénomène influence la rigidité apparente du matériau.

Ces trois modèles ont une complexité croissante, mais seul celui de Biot permet de prendre en compte l'ensemble des mécanismes mis en jeu. Nous prendrons pour ce dernier des valeurs poroélastiques approximatives, calculées à partir des grandeurs déjà mesurées et de la topologie des pores. Nous fixons donc la porosité des couches à 45% pour une épaisseur de 100 nm. La densité équivalente obtenue est proche de  $2330 \text{ kg.m}^{-3}$  pour une porosité de 0.45, le module de cisaillement est défini à 4 GPa, suivant les résultats présentés à la figure 4.18, dans la section 4.4. Les pores sont assimilés à des sphères, avec un diamètre de 7 nm et les chemins hydrauliques sont assimilés à un chevauchement de ces pores sphériques dans l'épaisseur de la couche. La tortuosité peut être estimée pour ce



type de pores grâce à l'équation (5.1), issue de [126] (équation 17b) :

$$T = 1 - 0.5 \cdot \ln(\epsilon_D) \approx 1.4 \quad (5.1)$$

Les travaux de L. Blanc ont permis d'estimer la surface équivalente  $S_e$  comme étant proche de  $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [108]. À l'aide de l'équation de Kozeny-Carman (5.2) [127], issue de [128] (équation 2), une estimation de la perméabilité hydraulique de la couche est réalisable :

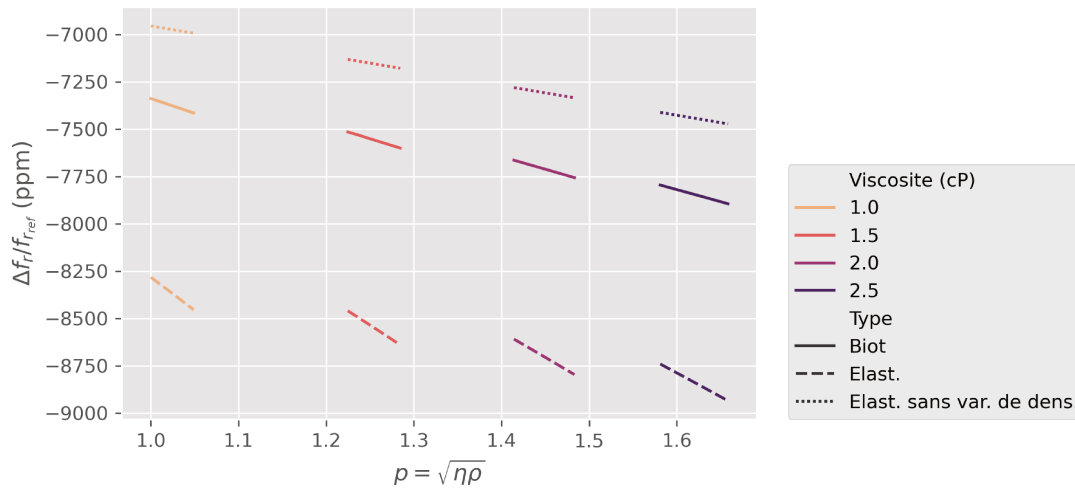
$$\kappa_D = \frac{1}{5(T \cdot S_e)^2} \cdot \frac{\epsilon_D^3}{(1 - \epsilon_D)^2} \approx 1.4 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (5.2)$$

Nous pouvons noter que la perméabilité obtenue est cohérente avec les résultats observés dans la section 5.2.

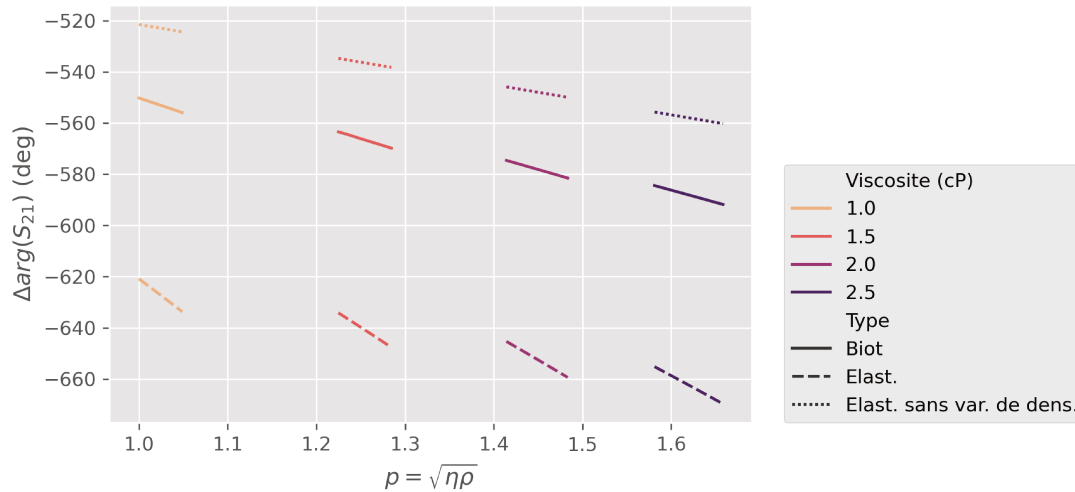
### 5.4.2 Réponse du modèle d'un capteur associant couche poreuse et ondes de Love en fonction des paramètres mécaniques du liquide

Les trois modèles sont appliqués à une couche simulant la matrice poreuse en utilisant l'approche RVE (cf. section 4.4), tout en simulant également la couche de liquide à la surface du capteur (cf. chapitre 3). La figure 5.5 présente la réponse des trois modèles à des variations mécaniques de la densité et de la viscosité du liquide de façon séparée. La viscosité dynamique varie de 1 à 2.5 cP et la densité de 1 à 1.1 g/L. La figure 5.5a présente la variation relative de la fréquence de résonance  $f_r$  et la figure 5.5b, la variation de phase, calculée à partir de la fréquence suivant l'équation (2.2). Les réponses présentées indiquent une non-linéarité lors de la prise en compte de la variation de densité de la couche poreuse en fonction de  $p$ , contrairement au modèle du comportement mécanique sans variation de densité. En revanche, cet effet est réduit pour le modèle de Biot, qui pondère ce phénomène de l'alourdissement de la couche par la tortuosité et qui prend également en compte l'effet des pertes visqueuses du liquide. De plus, nous observons une très grande variation relative de fréquence entre la référence (la réponse du capteur à l'air :  $p = 0$ ) et la réponse du capteur en présence d'eau DI ( $p = 1$ ), comme le montre la figure 5.3a de la page 131. La figure 5.5b semble également confirmer la remarque faite en section 5.3 quant au saut de phase d'environ 360 degrés entre la réponse du capteur à l'air et celle en présence d'eau.

La figure 5.6 est obtenue en utilisant la réponse du modèle du capteur avec de l'eau ( $p = 1$ ) comme référence plutôt que la réponse du capteur à l'air. L'effet non-linéaire est plus clairement visible sur cette figure. On peut remarquer que la sensibilité observée est très proche des mesures (cf. figure 5.3c), malgré la grande incertitude des paramètres



a. Variation relative de la fréquence de résonance



b. Variation de phase, calculée à partir de la fréquence

FIGURE 5.5 – Résultats comparatifs des différents modèles FEM pour une variation de viscosité et densité du milieu liquide de test pour le capteur à ondes de Love couplé à une couche mésoporeuse, référence : capteur dans l'air

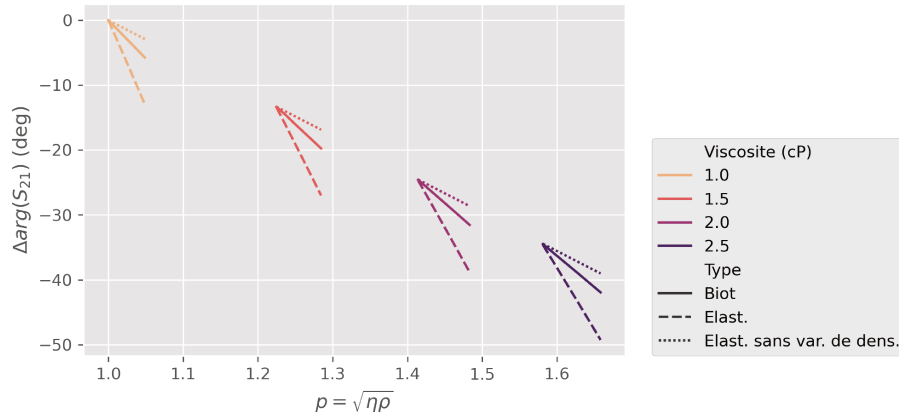


FIGURE 5.6 – Résultats comparatifs des différents modèles FEM (Phase) pour une variation de viscosité et densité pour le capteur à ondes de Love couplé à une couche mésoporeuse, référence : capteur dans l'eau

utilisés.

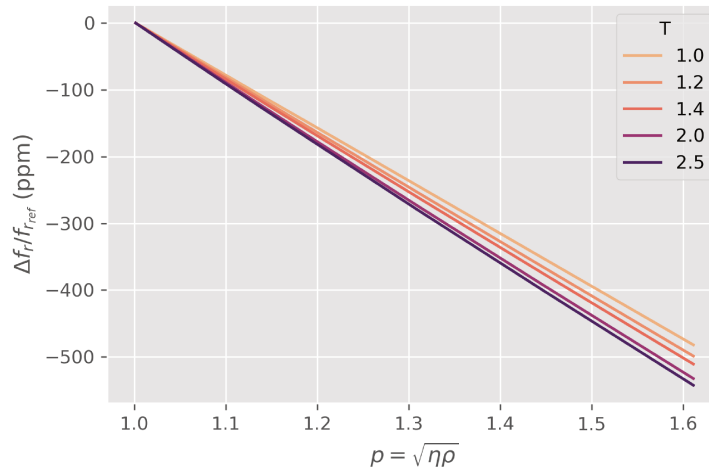


FIGURE 5.7 – Variation des paramètres rhéologiques du milieu liquide de détection en fonction de la tortuosité  $T$  de la couche poreuse, référence : capteur dans l'eau

L'augmentation en sensibilité du capteur semble reposer sur la capacité de la couche à augmenter sa densité équivalente vis-à-vis de l'onde acoustique. Afin d'observer les paramètres poroélastiques permettant d'augmenter le gain en sensibilité, plusieurs variations ont été effectuées sur le modèle de Biot, à épaisseur de couche constante. Ces variations ont été comparées pour une augmentation de la viscosité et de la densité directement estimée selon l'augmentation de la concentration expérimentale du glycérol aqueux. Ainsi, le modèle est comparable à une situation « réelle », assimilable aux mesures réalisées. De façon surprenante, la sensibilité du système à des variations de porosité et du module de

cisaillement est resté très faible, tandis qu'aucun effet notable de la perméabilité et du coefficient de Biot n'a pu être démontré. En revanche, la tortuosité de la couche semble être un paramètre critique quant à la sensibilité du capteur, tel que démontré à la figure 5.7. On peut observer une augmentation de la sensibilité avec la tortuosité  $T$ .

Ce phénomène est directement relié à la capacité de la couche à empêcher le liquide de fuir de la matrice poreuse sous l'effet d'une contrainte mécanique et donc d'augmenter sa densité équivalente vis-à-vis de l'onde acoustique. Néanmoins, ce modèle ne considère pas les effets des discontinuités mécaniques de la couche sur la propagation de l'onde. Cette étude permet donc d'obtenir plusieurs axes d'optimisation de la sensibilité des couches. En effet, le phénomène d'augmentation de la densité équivalente de la couche semble dépendre de la capacité de rétention ou de capture du liquide lors d'une déformation mécanique. Cette capacité dépend de l'épaisseur de couche déposée, mais également de la configuration géométrique des canaux hydrauliques et du rapport entre la longueur de ceux-ci et de l'épaisseur de la couche, c'est-à-dire de la tortuosité. Cependant, ce paramètre accroît également la difficulté de la matrice à être régénérée, nuisant ainsi à la simplicité et à la rapidité d'utilisation du capteur. Une méthode de capture retenant la cible d'intérêt dans la matrice poreuse pourrait être obtenue grâce à l'utilisation d'un mécanisme d'attache physico-chimique permettant ainsi d'accroître la sensibilité du capteur.

## 5.5 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons pu montrer que la réponse de capteur couplé à des couches de titane mésoporeux est quasiment assimilable à une réponse instantanée en utilisant le protocole développé durant ces travaux. Les réponses des différentes couches obtenues ont été caractérisées et comparées entre elles. Plusieurs points d'amélioration restent à développer, tels que des méthodes de suivi des rotations de phase supérieures à 360 degrés qui restent pour l'instant incompatibles avec notre protocole.

La sensibilité accrue du capteur a été démontrée pour des couches mésoporeuses, avec des mélanges de glycérol aqueux assimilables à une variation purement mécanique. En revanche, les couches présentant des pores de rayons hydrauliques plus importants n'ont pas su démontrer une sensibilité accrue du capteur, peut être à cause de leur épaisseur plus fine ( $\approx 50 \text{ nm}$ ).

Les modèles à éléments finis développés durant cette thèse ont permis d'affiner ces résultats en pointant du doigt l'importance des phénomènes de capture et de rétention du fluide ou de la molécule d'intérêt dans la couche poreuse. En effet, ce phénomène permet de créer une non-linéarité de la réponse du capteur avec le produit  $p = \sqrt{\nu\eta}$  et augmente la sensibilité de façon importante. Plusieurs axes d'optimisation des couches poreuses ont été proposés et certaines méthodes pourront être testées afin d'affirmer les différentes hypothèses ainsi que les paramètres critiques énumérés dans ces travaux.

## Conclusion et perspectives

L'objectif principal de ces travaux de thèse consiste à observer le couplage d'un capteur à ondes de Love avec une matrice poreuse en milieu liquide, pour tendre vers un système de biodétection par fonctionnalisation à base d'anticorps. Afin d'atteindre cet objectif, nous avons été amenés à proposer des méthodes alternatives d'utilisation du capteur. Ainsi, nos travaux se sont surtout concentrés sur l'optimisation du capteur SAW, notamment par le dépôt de la couche poreuse et sa modélisation, en apportant une attention particulière à la compréhension des mécanismes complexes mis en jeu.

Le premier chapitre nous a permis de poser les bases de notre réflexion autour du capteur et des modèles, avec une approche « pratique ». Les stratégies d'optimisation de l'état de l'art s'appuient généralement sur trois axes :

- la modélisation et la simulation,
- l'utilisation d'une couche sensible poreuse pour améliorer la sensibilité du capteur tout en conservant son caractère générique,
- l'utilisation de protocoles appropriés, voire innovants pour améliorer la qualité de la mesure.

Ces travaux de thèse explorent chacun de ces axes. La modélisation du capteur à ondes de Love utilise la méthode des Éléments Finis, qui semble être un outil pertinent au vu de la littérature. L'utilisation de films d'oxyde de titane comme couches sensibles pourrait constituer une solution intéressante, du fait du bon contrôle de leurs caractéristiques poreuses par la méthode sol-gel. Enfin, l'utilisation de protocoles de mesure en boucle ouverte vise à enrichir la signature du capteur par des méthodes d'analyse numérique.

Dans le second chapitre, nous explorons en détail le fonctionnement des capteurs à ondes de Love. Nous énumérons ainsi les différents paramètres de conception influençant leur réponse. De là, les mécanismes sensibles peuvent être extraits des modes de fonctionnement étudiés. Un protocole de mesure en boucle ouverte a ensuite été mis en œuvre pour caractériser le comportement du capteur selon plusieurs paramètres, tels que la température, les caractéristiques rhéologiques et diélectriques d'un liquide, et plusieurs paramètres de conception. Ce protocole a abouti à un nouveau modèle conceptuel, qui nous a permis

d'enrichir la réponse des capteurs SAW.

Cette approche conceptuelle enrichie a influencé l'élaboration de modèles par Éléments Finis, présentés dans le chapitre 3. Ces modèles ont été, dans un premier temps, confrontés aux caractérisations expérimentales du chapitre 2, justifiant ainsi les différentes méthodes utilisées. Plusieurs applications ont ensuite été proposées, comme la recherche de la thermo-compensation du capteur, ainsi que l'augmentation de la fréquence de résonance permettant l'intégration des lignes à retard dans des systèmes radio-fréquences fonctionnant sur des bandes libres (220 et 440 MHz). Plusieurs géométries de capteurs ont ainsi été conçues et leur sensibilité acoustique a été caractérisée avec les protocoles présentés au chapitre 2.

Dans le chapitre 4 nous étudions l'association du capteur à des couches mésoporeuses de différentes épaisseurs, tailles de pores et caractéristiques poroélastiques. Plusieurs méthodes de dépôts ont été mises en œuvre et comparées. Le « spin coating » et l'impression par jet d'encre ont été expérimentées et cette dernière a montré de bonnes perspectives. Néanmoins, seule la méthode par « dip-coating » nous a permis d'obtenir des films de qualité satisfaisante à ce stade. Une caractérisation électrique a ensuite été réalisée pour l'ensemble des capteurs et quelques défauts inhérents au dépôt sol-gel ont été observés, tel que l'effet de la calcination sur l'impédance et sur les propriétés mécaniques du capteur. L'effet des différents paramètres poroélastiques de la couche de  $TiO_2$  poreux a également été étudié. Puis, le modèle FEM nous a permis d'estimer la variation probable du module de cisaillement de la couche guidante produite par la calcination. Enfin, avec ce même modèle, nous avons estimé le module de cisaillement des couches poreuses utilisées.

Dans le chapitre 5, une caractérisation de la sensibilité acoustique des différents capteurs associés aux couches poreuses a été présentée en milieu liquide, avec les mélanges de glycérol aqueux utilisés dans le chapitre 2. Nous avons pu démontrer une sensibilité accrue du capteur associé aux couches poreuses de diamètre de pore réduit (entre 5 et 7 nm), contrairement aux autres couches ayant des tailles de pores plus élevées (entre 20 et 30 nm). Après avoir énoncé un ensemble de paramètres influençant la sensibilité mécanique des capteurs à couches poreuses, le modèle FEM a été appliqué selon trois types de descriptions physiques du film poreux en milieu liquide : le modèle de Biot, un modèle élastique prenant en compte la variation de densité de la couche poreuse et un modèle élastique ne la considérant pas. Une comparaison de l'ensemble de ces mécanismes a permis d'aboutir à une meilleure compréhension des interactions entre les dispositifs et les liquides et plusieurs points d'amélioration ont été proposés. L'utilisation de méthodes de fonctionnalisation des couches poreuses, permettant d'accrocher physiquement des molécules cibles, semble être la clé d'une utilisation efficace de ces matériaux pour augmenter la sensibilité du dispositif, bien qu'une optimisation des paramètres poroélastiques pourrait permettre d'atteindre des performances similaires.

D'autres études ont été menées dans le cadre de ces travaux, qui n'ont pu qu'être évo-

quées dans le manuscrit, tels que le développement de solutions logicielles d'instrumentation, et de traitement de la réponse enrichie du capteur. Notamment, plusieurs architectures mettant en œuvre un système autonome et communicant intégrant la plate-forme à ondes de Love ont été proposées, un prototype a été testé et a fait l'objet d'une communication dans la revue de presse de la Fondation de l'Université de Guyane.

Enfin en nous basant sur un ensemble d'équations descriptives et sur des approches analytiques précédemment développées par C. Zimmermann et O. Tamarin [80], [105], nous avons développé un modèle comportemental du capteur à ondes de Love fonctionnant en milieu liquide, libre de droit et utilisable dans un simulateur de circuit électronique gratuit : QUCSSStudio. Ce travail a fait l'objet d'une communication dans la conférence IEEE Sensors 2021 [97]. L'objectif est de disposer d'un « composant » à ondes de Love virtuel permettant la conception et le développement de circuits électroniques d'interrogation du capteur pour l'extraction univoque des paramètres physiques et biochimiques des milieux liquides à investiguer.

L'intérêt d'une association de couches poreuses avec les capteurs à ondes de Love semble être ainsi vérifié, même si plusieurs points restent à étudier afin d'augmenter l'efficacité de cette combinaison selon un type de cible. Cette optimisation ne peut reposer que sur de nombreuses expériences au vu du nombre important de paramètres critiques. Les outils et méthodes développés durant la thèse pourraient permettre d'aider à atteindre cet objectif. Les différents modèles proposés pourraient également être améliorés avec d'autres approches, plus acoustiques, telles que celles développées par L. Blanc et J. Bustillo [129]. Une perspective à ces travaux serait l'utilisation de matrices poreuses d'oxyde de titane fonctionnalisées, et également l'association des capteurs à ondes de Love et de couches mésoporeuses de polymère de type MIPs (Matériaux à empreintes moléculaires) en milieu liquide comme utilisé dans les travaux de l'IMS [49], [130]. Cette dernière approche fait l'objet des travaux de thèse en cours de A. Choudhari avec les Universités de Guyane et de Bordeaux.

La trajectoire ainsi amorcée par ces travaux commence à clairement se dessiner à long terme, tant du point de vue des collaborations qui ont été initiées que des perspectives scientifiques. L'objectif final consistant à utiliser la plate-forme à ondes acoustiques *in situ* constitue la suite de notre activité, en particulier en Amazonie. Les performances en termes de sensibilité et de sélectivité du capteur, la possibilité d'utilisation en tant que plateforme mobile et le développement d'architecture d'interrogation à distance sont des axes de travail que nous continuerons à développer et qui intéressent les acteurs de la région Amazonienne. Le projet CARTEL (CApteuRs en Appui de la Télédétection), financé par le FEDER (Fonds Européen de Développement Régional) en Guyane et le CNES, aborde plusieurs de ces questions. Ainsi, les premières expérimentations de biodétection sur le terrain seront réalisées tout en analysant les propriétés physiques du milieu liquide avec une plateforme unique.



Les projets à moyen et long termes évoqués ci-dessus s'inscriront suivant une perspective de recherche pour laquelle nous souhaitons extraire un maximum de paramètres chimiques, physiques et biologiques d'un liquide grâce à une plateforme à ondes de Love. Devant le large éventail de données que nous pouvons récolter, nous tenterons également d'utiliser des techniques d'analyses basées sur l'intelligence artificielle (deep learning), maîtrisées par plusieurs collègues de l'UMR Espace Dev.

# Annexes



# Annexe A

## A.1 Mélanges de glycérol aqueux

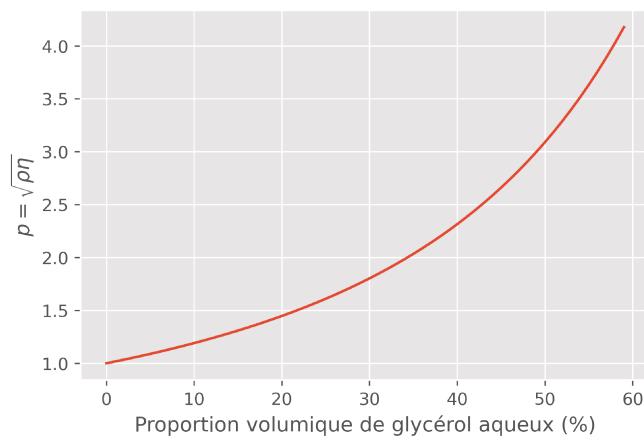


FIGURE A.1 – Evolution du produit  $p$  en fonction du ratio de glycérol aqueux

Nous utilisons dans nos travaux la variable «  $p$  » pour représenter les constantes mécaniques d'un liquide. Ainsi,  $p = \sqrt{\eta\rho}$  ( $\eta$  et  $\rho$  étant respectivement la viscosité dynamique, en  $kg.m^{-1}.s^{-1}$  et la densité du liquide testé, en  $kg.m^{-3}$ )

Les densités et viscosités des mélanges de glycérol aqueux ont été calculées à partir des équations développées par Cheng *et al* [131] et de Volk *et al* [132]. Une évolution du produit  $p = \sqrt{\eta\rho}$  en fonction du rapport volumique de glycérol est présentée sur la figure A.1. Les permittivités statiques ont été prises dans les travaux de Akerlof *et al.* [133].

## A.2 Mélanges de PEG-600 aqueux

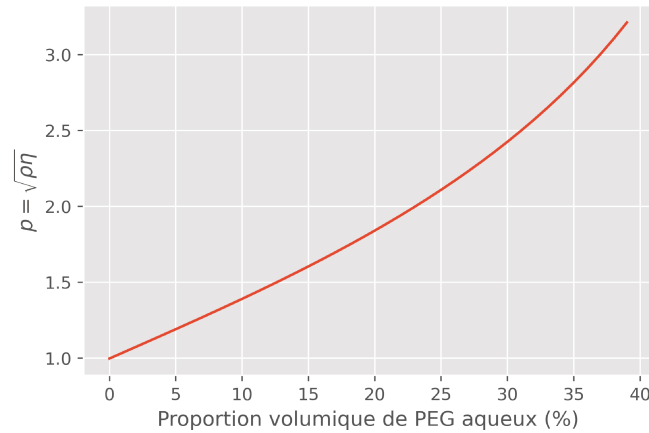


FIGURE A.2 – Evolution du produit  $p$  en fonction du ratio de PEG 600 aqueux

Les densités et viscosités des mélanges de Polyéthylène glycol (PEG) 600 aqueux ont été calculées à partir des équations développées par Ninni *et al.* [134]. Une évolution du produit  $p = \sqrt{\eta\rho}$  en fonction du rapport volumique de PEG600 est présentée sur la figure A.2. Les permittivités statiques ont été prises dans les travaux de Mali *et al.* [135]. Les solutions aqueuses de PEG utilisées possèdent des rapports volumiques de 10, 20 et 30%.

## A.3 Mélanges de PBS et eau

La densité et la viscosité des mélanges de PBS sont assumées proches de celle de l'eau. La conductivité du PBS pur est proche de 2 S/m. La conductivité électrique étant liée à la concentration ionique, il existe une relation proportionnelle entre celle-ci et le rapport volumique de PBS. Dans ces travaux, nous n'avons utilisé que trois mélanges, présentés dans le tableau A.1 :

Proportion	Conductivité (S/m)
0	0
50%	1
100%	2

TABLE A.1 – Solution PBS utilisés par conductivité

## Bibliographie

- [1] K.-Y. HASHIMOTO, *Surface Acoustic Wave Devices in Telecommunications*, 2. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2000, t. 6, p. 103, ISBN : 978-3-642-08659-5. DOI : 10.1007/978-3-662-04223-6. adresse : <http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-04223-6>.
- [2] M.-I. ROCHA-GASO, C. MARCH-IBORRA, A. MONTOYA-BAIDES et A. ARNAU-VIVES, « Surface Generated Acoustic Wave Biosensors for the Detection of Pathogens: A Review », *Sensors*, t. 9, n° 7, p. 5740-5769, juil. 2009, ISSN : 1424-8220. DOI : 10.3390/s9095740. adresse : <http://www.mdpi.com/1424-8220/9/7/5740/>.
- [3] C. C. RUPPEL, « Acoustic Wave Filter Technology-A Review », *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, t. 64, n° 9, p. 1390-1400, 2017, ISSN : 08853010. DOI : 10.1109/TUFFC.2017.2690905.
- [4] D. B. GO, M. Z. ATASHBAR, Z. RAMSHANI et H. C. CHANG, *Surface acoustic wave devices for chemical sensing and microfluidics: A review and perspective*, juil. 2017. DOI : 10.1039/c7ay00690j.
- [5] G. PANNEERSELVAM, V. THIRUMAL et H. M. PANDYA, « Review of surface acoustic wave sensors for the detection and identification of toxic environmental gases/vapours », *Archives of Acoustics*, t. 43, n° 3, p. 357-367, 2018, ISSN : 2300262X. DOI : 10.24425/123908.
- [6] L. A. F. MARÍA ISABEL ROCHA GASO Yolanda Jiménez et A. ARNAU, « Love Wave Biosensors: A Review », *Intech open*, t. 2, p. 64, 2018, ISSN : 00093084. DOI : 10.5772/32009. arXiv : 9809069v1 [gr-qc].
- [7] A. M. NICOLSON, *Generating and transmitting electric currents*, 1918.
- [8] R. HOOKE, *De Potentia Restitutiva*. London, 1678. adresse : <https://quod.lib.umich.edu/e/eebo/A44322.0001.001?rgn=main;view=fulltext>.
- [9] J. W. S. RAYLEIGH, *The theory of sound Vol. 1*. London : Macmillan et Co., 1878, t. 1.
- [10] ———, *The theory of sound Vol. 2*. London : Macmillan et Co., 1878, t. 2.

- [11] A. LOVE, *Some problems of geodynamics*. 1911, p. 473.
- [12] R. M. WHITE et F. W. VOLTMER, « Direct piezoelectric coupling to surface elastic waves », *Applied Physics Letters*, t. 7, n° 12, p. 314-316, déc. 1965, ISSN : 0003-6951. DOI : 10.1063/1.1754276. adresse : <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1754276>.
- [13] K. KALANTAR-ZADEH, W. WOLDARSKI, Y. Y. CHEN, B. N. FRY et K. GALATSI, « Novel Love mode surface acoustic wave based immunosensors », *Sensors and Actuators, B: Chemical*, t. 91, n° 1-3, p. 143-147, 2003, ISSN : 09254005. DOI : 10.1016/S0925-4005(03)00079-0.
- [14] E. UTTENTHALER, M. SCHRÄML, J. MANDEL et S. DROST, « Ultrasensitive quartz crystal microbalance sensors for detection of M13-Phages in liquids », *Biosensors and Bioelectronics*, t. 16, n° 9-12, p. 735-743, 2001, ISSN : 09565663. DOI : 10.1016/S0956-5663(01)00220-2.
- [15] Y. ZHANG, J. LUO, A. J. FLEWITT, Z. CAI et X. ZHAO, « Film bulk acoustic resonators (FBARs) as biosensors: A review », *Biosensors and Bioelectronics*, t. 116, p. 1-15, 2018, ISSN : 18734235. DOI : 10.1016/j.bios.2018.05.028. adresse : <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.05.028>.
- [16] A. COON, « SAW filters and competitive technologies a comparative review », *Proceedings - IEEE Ultrasonics Symposium*, p. 155-160, 1991, ISSN : 10510117. DOI : 10.1109/ULTSYM.1991.234146.
- [17] H. P. LOEBL, C. METZMACHER, R. F. MILSOM, P. LOK, F. VAN STRATEN et A. TUINHOUT, « RF bulk acoustic wave resonators and filters », *Journal of Electroceramics*, t. 12, n° 1-2, p. 109-118, 2004, ISSN : 13853449. DOI : 10.1023/B:JECR.0000034005.21609.91.
- [18] M. A. DUBOIS, C. BILLARD, C. MULLER, G. PARAT et P. VINCENT, « Integration of high-Q BAW resonators and filters above IC », *Digest of Technical Papers - IEEE International Solid-State Circuits Conference*, t. 48, n° 2, p. 2004-2006, 2005, ISSN : 01936530. DOI : 10.1109/isscc.2005.1494034.
- [19] R. AIGNER, G. FATTINGER, M. SCHAEFER, K. KARNATI, R. ROTHEMUND et F. DUMONT, « BAW Filters for 5G Bands », *Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM*, t. 2018-Decem, p. 1-14, 2019, ISSN : 01631918. DOI : 10.1109/IEDM.2018.8614564.
- [20] C. DÉJOURS, M. SAVART, D. REBIÈRE et J. PISTRÉ, « A shear-horizontal acoustic plate mode (SH-APM) sensor for biological media », *Sensors and Actuators: B. Chemical*, t. 27, n° 1-3, p. 452-456, 1995, ISSN : 09254005. DOI : 10.1016/0925-4005(94)01638-X.

- [21] W. H. KING, « Correction. Piezoelectric Sorption Detector », *Analytical Chemistry*, t. 37, n° 1, p. 76-76, jan. 1965, ISSN : 0003-2700. DOI : 10.1021/ac60220a037. adresse : <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60220a037>.
- [22] C. K. HO, A. ROBINSON, D. R. MILLER et M. J. DAVIS, « Overview of sensors and needs for environmental monitoring », *Sensors*, t. 5, n° 1-2, p. 4-37, 2005, ISSN : 14248220. DOI : 10.3390/s5010004.
- [23] P. DURDAUT, M. HÖFT, J.-M. FRIEDT et E. RUBIOLA, « Equivalence of Open-Loop and Closed-Loop Operation of SAW Resonators and Delay Lines », p. 1-10, 2018. adresse : <http://arxiv.org/abs/1812.03295>.
- [24] A. MUJAHID, A. AFZAL et F. L. DICKERT, « An Overview of High Frequency Acoustic Sensors—QCMs, SAWs and FBARs—Chemical and Biochemical Applications », *Sensors*, t. 19, n° 20, p. 4395, oct. 2019, ISSN : 1424-8220. DOI : 10.3390/s19204395. adresse : <https://www.mdpi.com/1424-8220/19/20/4395>.
- [25] Y. Q. FU, J. K. LUO, N. T. NGUYEN, A. J. WALTON, A. J. FLEWITT, X. T. ZU, Y. LI, G. MCHALE, A. MATTHEWS, E. IBORRA, H. DU et W. I. MILNE, « Advances in piezoelectric thin films for acoustic biosensors, acoustofluidics and lab-on-chip applications », *Progress in Materials Science*, t. 89, p. 31-91, 2017, ISSN : 00796425. DOI : 10.1016/j.pmatsci.2017.04.006.
- [26] B. SEBASTIANI et S. FALCINELLI, « Contamination of Plants from Amazonia by Environmental Pollution », *Environments*, t. 5, n° 3, p. 33, fév. 2018, ISSN : 2076-3298. DOI : 10.3390/environments5030033. adresse : <http://www.mdpi.com/2076-3298/5/3/33>.
- [27] C. CANADAY, « Loss of insectivorous birds along a gradient of human impact in Amazonia », *Biological Conservation*, t. 77, n° 1, p. 63-77, juil. 1996, ISSN : 00063207. DOI : 10.1016/0006-3207(95)00115-8. adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0006320795001158>.
- [28] E. M. L. de MORAES NOVO, C. C. de FARIAS BARBOSA, R. M. de FREITAS, Y. E. SHIMABUKURO, J. M. MELACK et W. P. FILHO, « Seasonal changes in chlorophyll distributions in Amazon floodplain lakes derived from MODIS images », *Limnology*, t. 7, n° 3, p. 153-161, déc. 2006, ISSN : 1439-8621. DOI : 10.1007/s10201-006-0179-8. adresse : <http://link.springer.com/10.1007/s10201-006-0179-8>.
- [29] M. BECKER, J. da SILVA, S. CALMANT, V. ROBINET, L. LINGUET et F. SEYLER, « Water Level Fluctuations in the Congo Basin Derived from ENVISAT Satellite Altimetry », *Remote Sensing*, t. 6, n° 10, p. 9340-9358, sept. 2014, ISSN : 2072-4292. DOI : 10.3390/rs6109340. adresse : <http://www.mdpi.com/2072-4292/6/10/9340>.



- [30] S. CRISTINA, J. ICELY, P. COSTA GOELA, T. ANGEL DELVALLS et A. NEWTON, « Using remote sensing as a support to the implementation of the European Marine Strategy Framework Directive in SW Portugal », *Continental Shelf Research*, t. 108, n° 32, p. 169-177, oct. 2015, ISSN : 02784343. DOI : 10.1016/j.csr.2015.03.011. adresse : <http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2015.03.011> <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0278434315000722>.
- [31] R. D. PRIEN, « The future of chemical in situ sensors », *Marine Chemistry*, t. 107, n° 3, p. 422-432, déc. 2007, ISSN : 03044203. DOI : 10.1016/j.marchem.2007.01.014. adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030442030700031X>.
- [32] A. M. NIGHTINGALE, A. D. BEATON et M. C. MOWLEM, « Trends in microfluidic systems for in situ chemical analysis of natural waters », *Sensors and Actuators B: Chemical*, t. 221, p. 1398-1405, déc. 2015, ISSN : 09254005. DOI : 10.1016/j.snb.2015.07.091. adresse : <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.07.091> <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400515301489>.
- [33] R. P. RASTOGI, D. MADAMWAR et A. INCHAROENSAKDI, « Bloom dynamics of cyanobacteria and their toxins: Environmental health impacts and mitigation strategies », *Frontiers in Microbiology*, t. 6, n° NOV, p. 1-22, 2015, ISSN : 1664302X. DOI : 10.3389/fmicb.2015.01254.
- [34] H. WOHLTJEN et R. DESSY, « Surface Acoustic Wave Probes for Chemical Analysis. II. Gas Chromatography Detector », *Analytical Chemistry*, t. 51, n° 9, p. 1465-1470, 1979, ISSN : 15206882. DOI : 10.1021/ac50045a025.
- [35] G. S. CALABRESE, H. WOHLTJEN et M. K. ROY, « Surface Acoustic Wave Devices as Chemical Sensors in Liquids. Evidence Disputing the Importance of Rayleigh Wave Propagation », *Analytical Chemistry*, t. 59, n° 6, p. 833-837, 1987, ISSN : 15206882. DOI : 10.1021/ac00133a010.
- [36] T. MORIIZUMI, Y. UNNO et S. SHIOKAWA, « New Sensor in Liquid Using Leaky Saw. », *Ultrasonics Symposium Proceedings*, n° 121, p. 579-582, 1987, ISSN : 00905607. DOI : 10.1109/ultsym.1987.199023.
- [37] R. L. BAER et C. A. FLORY, « Some limitations on the use of leaky SAW mode sensors in liquids », *Proceedings - IEEE Ultrasonics Symposium*, p. 279-284, 1991, ISSN : 10510117. DOI : 10.1109/ULTSYM.1991.234170.
- [38] F. JOSSE et Z. SHANA, « Acoustoionic interaction of SH surface waves with dilute ionic solutions », *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, t. 38, n° 3, p. 297-304, mai 1991, ISSN : 0885-3010. DOI : 10.1109/58.79615. adresse : <http://ieeexplore.ieee.org/document/79615/>.

- [39] J. FREUDENBERG, M. VON SCHICKFUS et S. HUNKLINGER, « A SAW immunosensor for operation in liquid using a SiO<sub>2</sub> protective layer », *Sensors and Actuators, B: Chemical*, t. 76, n° 1-3, p. 147-151, 2001, ISSN : 09254005. DOI : 10.1016/S0925-4005(01)00610-4.
- [40] M. RAPP, T. WESSA et H. ACHE, « Modification of commercially available low-loss SAW devices towards an immunosensor for in-situ measurements in water », in *1995 IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings. An International Symposium*, t. 1, IEEE, 1995, p. 433-436, ISBN : 0-7803-2940-6. DOI : 10.1109/ULTSYM.1995.495615. adresse : <http://ieeexplore.ieee.org/document/495615/>.
- [41] G. KOVACS, G. W. LUBKING, M. J. VELLEKOOP et A. VENEMA, « Love waves for (bio)chemical sensing in liquids », *Proceedings - IEEE Ultrasonics Symposium*, t. 1992-Octob, p. 281-285, 1992, ISSN : 10510117. DOI : 10.1109/ULTSYM.1992.275995.
- [42] E. GIZELI, N. J. GODDARD, C. R. LOWE et A. C. STEVENSON, « A Love plate biosensor utilising a polymer layer », *Sensors and Actuators: B. Chemical*, t. 6, n° 1-3, p. 131-137, 1992, ISSN : 09254005. DOI : 10.1016/0925-4005(92)80044-X.
- [43] G. L. HARDING, J. DU, P. R. DENCHER, D. BARNETT et E. HOWE, « Love wave acoustic immunosensor operating in liquid », *Sensors and Actuators, A: Physical*, t. 61, n° 1-3, p. 279-286, 1997, ISSN : 09244247. DOI : 10.1016/S0924-4247(97)80275-0.
- [44] O. TAMARIN, C. DÉJOURS, D. REBIÈRE, J. PISTRÉ, S. COMEAU, D. MOYNET et J. BEZIAN, « Study of acoustic Love wave devices for real time bacteriophage detection », *Sensors and Actuators, B: Chemical*, t. 91, n° 1-3, p. 275-284, 2003, ISSN : 09254005. DOI : 10.1016/S0925-4005(03)00106-0.
- [45] N. MOLL, E. PASCAL, D. H. DINH, J. P. PILLOT, B. BENNETAU, D. REBIÈRE, D. MOYNET, Y. MAS, D. MOSSALAYI, J. PISTRÉ et C. DÉJOURS, « A Love wave immunosensor for whole E. coli bacteria detection using an innovative two-step immobilisation approach », *Biosensors and Bioelectronics*, t. 22, n° 9-10, p. 2145-2150, 2007, ISSN : 09565663. DOI : 10.1016/j.bios.2006.09.032.
- [46] F. FOURNEL, E. BACO, M. MAMANI-MATSUDA, M. DEGUEIL, B. BENNETAU, D. MOYNET, D. MOSSALAYI, L. VELLUTINI, J. P. PILLOT, C. DEJOURS et D. REBIÈRE, « Love wave biosensor for real-time detection of okadaic acid as DSP phycotoxin », *Sensors and Actuators, B: Chemical*, t. 170, p. 122-128, 2012, ISSN : 09254005. DOI : 10.1016/j.snb.2011.02.056. adresse : <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2011.02.056>.

- [47] I. GAMMOUDI, H. TARBAGUE, A. OTHMANE, D. MOYNET, D. REBIÈRE, R. KALFAT et C. DEJOUS, « Love-wave bacteria-based sensor for the detection of heavy metal toxicity in liquid medium », *Biosensors and Bioelectronics*, t. 26, n° 4, p. 1723-1726, 2010, ISSN : 09565663. DOI : 10.1016/j.bios.2010.07.118. adresse : <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2010.07.118>.
- [48] N. TEKAYA, O. SAIAPINA, H. BEN OUADA, F. LAGARDE, H. BEN OUADA et N. JAFFREZIC-RENAULT, « Ultra-sensitive conductometric detection of pesticides based on inhibition of esterase activity in *Arthrospira platensis* », *Environmental Pollution*, t. 178, p. 182-188, 2013, ISSN : 02697491. DOI : 10.1016/j.envpol.2013.03.013. adresse : <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.013>.
- [49] N. LEBAL, H. HALLIL, C. DEJOUS, B. PLANO, A. KRSTULJA, R. DELEPEE, D. REBIERE et L. A. AGROFOGLIO, « Association of a Love wave sensor to thin film molecularly imprinted polymers for nucleosides analogs detection », *8th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, IEEE NEMS 2013*, t. 1, p. 550-553, 2013. DOI : 10.1109/NEMS.2013.6559790.
- [50] V. RAIMBAULT, D. REBIÈRE, C. DEJOUS, M. GUIARDEL et V. CONEDERA, « Acoustic Love wave platform with PDMS microfluidic chip », *Sensors and Actuators, A: Physical*, t. 142, n° 1, p. 160-165, 2008, ISSN : 09244247. DOI : 10.1016/j.sna.2007.05.026.
- [51] B. RUSSELL, *An Outline of Philosophy Ch.15 The Nature of our Knowledge of Physics*. London, G. Allen & Unwin, Ltd., 1927.
- [52] N. TESLA, « Radio Power Will Revolutionize The World. », *Modern Mechanics*, p. 40-42, juil. 1934.
- [53] A. EINSTEIN, « Die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie [AdP 49, 769 (1916)] », *Annalen der Physik*, t. 14, n° S1, p. 517-571, 2005, ISSN : 00033804. DOI : 10.1002/andp.200590044.
- [54] B. P. ABBOTT, R. ABBOTT, T. D. ABBOTT et al., « Observation of gravitational waves from a binary black hole merger », *Physical Review Letters*, t. 116, n° 6, p. 1-16, 2016, ISSN : 10797114. DOI : 10.1103/PhysRevLett.116.061102.
- [55] M.-I. ROCHA-GASO, C. MARCH-IBORRA, A. MONTROYA-BAIDES et A. ARNAUVIVES, « Surface Generated Acoustic Wave Biosensors for the Detection of Pathogens: A Review », *Sensors*, t. 9, n° 7, p. 5740-5769, juil. 2009, ISSN : 1424-8220. DOI : 10.3390/s90705740. adresse : <http://www.mdpi.com/1424-8220/9/7/5740>.
- [56] G. KOVACS et A. VENEMA, « Theoretical comparison of sensitivities of acoustic shear wave modes for (bio)chemical sensing in liquids », *Applied Physics Letters*, t. 61, n° 6, p. 639-641, 1992, ISSN : 00036951. DOI : 10.1063/1.107807.

- [57] B. JAKOBY et M. J. VELLEKOOP, « Analysis and optimization of love wave liquid sensors », *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, t. 45, n° 5, p. 1293-1302, 1998, ISSN : 08853010. DOI : 10.1109/58.726456.
- [58] B. JAKOBY, J. BASTEMEIJER et M. J. VELLEKOOP, « Temperature-compensated Love-wave sensors on quartz substrates », *Sensors and Actuators, A: Physical*, t. 82, n° 1, p. 83-88, mai 2000, ISSN : 09244247. DOI : 10.1016/S0924-4247(99)00323-4. adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924424799003234>.
- [59] C. ZIMMERMANN, D. REBIERE, C. DEJOUS, J. PISTRE et R. PLANADE, « Love-waves to improve chemical sensors sensitivity: theoretical and experimental comparison of acoustic modes », in *Proceedings of the 2002 IEEE International Frequency Control Symposium and PDA Exhibition (Cat. No.02CH37234)*, IEEE, 2002, p. 281-288, ISBN : 0-7803-7082-1. DOI : 10.1109/FREQ.2002.1075893. adresse : <http://ieeexplore.ieee.org/document/1075893/>.
- [60] C. ZIMMERMANN, P. MAZEIN, D. REBIÈRE, C. DÉJOUS, F. JOSSE et J. PISTRÉ, « A theoretical study of love wave sensors mass loading and viscoelastic sensitivity in gas and liquid environments », *Proceedings - IEEE Ultrasonics Symposium*, t. 2, n° c, p. 813-816, 2004, ISSN : 10510117. DOI : 10.1109/ULTSYM.2004.1417861.
- [61] O. TAMARIN, C. DÉJOUS, D. REBIÈRE, J. PISTRÉ, S. COMEAU, D. MOYNET et J. BEZIAN, « Study of acoustic Love wave devices for real time bacteriophage detection », *Sensors and Actuators B: Chemical*, t. 91, n° 1-3, p. 275-284, juin 2003, ISSN : 09254005. DOI : 10.1016/S0925-4005(03)00106-0. adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400503001060>.
- [62] F. RAZAN, C. ZIMMERMANN, D. REBIÈRE, C. DÉJOUS, J. PISTRÉ, M. DESTARAC et B. PAVAGEAU, « Radio frequency thin film characterization with polymer-coated Love-wave sensor », *Sensors and Actuators, B: Chemical*, t. 108, n° 1-2 SPEC. ISS. P. 917-924, 2005, ISSN : 09254005. DOI : 10.1016/j.snb.2004.12.093.
- [63] J. LYSMER et L. DRAKE, « A Finite Element Method for Seismology », p. 181-216, 1972. DOI : 10.1016/b978-0-12-460811-5.50009-x.
- [64] P. VENTURA, J. HODE, J. DESBOIS et H. SOLAL, « Combined FEM and Green's function analysis of periodic SAW structure, application to the calculation of reflection and scattering parameters », *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, t. 48, n° 5, p. 1259-1274, sept. 2001, ISSN : 0885-3010. DOI : 10.1109/58.949734. adresse : <http://ieeexplore.ieee.org/document/949734/>.
- [65] S. J. IPPOLITO, K. KALANTAR-ZADEH, D. A. POWELL et W. WLODARSKI, « A 3-dimensional finite element approach for simulating acoustic wave propagation in layered SAW devices », *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium*, t. 1, n° c, p. 303-306, 2003, ISSN : 10510117. DOI : 10.1109/ultsym.2003.1293411.

- [66] M.-I. ROCHA-GASO, R. FERNANDEZ-DIAZ, A. ARNAU-VIVES et C. MARCH-IBORRA, « Mass sensitivity evaluation of a Love wave sensor using the 3D Finite Element Method », in *2010 IEEE International Frequency Control Symposium*, IEEE, juin 2010, p. 228-231, ISBN : 978-1-4244-6399-2. DOI : 10.1109/FREQ.2010.5556338. adresse : <http://ieeexplore.ieee.org/document/5556338/>.
- [67] N. RAMAKRISHNAN, A. K. NAMDEO, H. B. NEMADE et R. P. PALATHINKAL, « Simplified Model for FEM Simulation of SAW Delay Line Sensor », *Procedia Engineering*, t. 41, n° Iris, p. 1022-1027, 2012, ISSN : 18777058. DOI : 10.1016/j.proeng.2012.07.278. adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705812026781>.
- [68] I. NIKOLAOU, H. HALLIL, O. TAMARIN, C. DEJOURS et D. REBIERE, « A three-dimensional model for a graphene guided SH-SAW sensor using finite element method », *SBMicro 2016 - 31st Symposium on Microelectronics Technology and Devices: Chip on the Mountains, co-located 29th SBCCI - Circuits and Systems Design, 6th WCAS - IC Design Cases, 1st INSCIT - Electronic Instrumentation and 16th SForum - Undergraduate-Stude*, p. 1-4, 2016. DOI : 10.1109/SBMicro.2016.7731363.
- [69] B. ACHOUR, G. ATTIA, C. ZERROUKI, N. FOURATI, K. RAOOF et N. YAAKOUBI, « Simulation/Experiment Confrontation, an Efficient Approach for Sensitive SAW Sensors Design », *Sensors*, t. 20, n° 17, p. 4994, sept. 2020, ISSN : 1424-8220. DOI : 10.3390/s20174994. adresse : <https://www.mdpi.com/1424-8220/20/17/4994>.
- [70] E. GIZELI, M. LILEY, C. R. LOWE et H. VOGEL, « Antibody Binding to a Functionalized Supported Lipid Layer: A Direct Acoustic Immunosensor », *Analytical Chemistry*, t. 69, n° 23, p. 4808-4813, déc. 1997, ISSN : 0003-2700. DOI : 10.1021/ac970519m. adresse : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ac970519m>.
- [71] I. SAYAGO, D. MATATAGUI, M. J. FERNÁNDEZ, J. L. FONTECHA, I. JUREWICZ, R. GARRIGA et E. MUÑOZ, « Graphene oxide as sensitive layer in Love-wave surface acoustic wave sensors for the detection of chemical warfare agent simulants », *Talanta*, t. 148, p. 393-400, 2016, ISSN : 00399140. DOI : 10.1016/j.talanta.2015.10.069. adresse : <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.10.069>.
- [72] I. GAMMOUDI, L. BLANC, F. MOROTÉ, C. GRAUBY-HEYWANG, C. BOISSIÈRE, R. KALFAT, D. REBIÈRE, T. COHEN-BOUHACINA et C. DEJOURS, « High sensitive mesoporous TiO<sub>2</sub>-coated love wave device for heavy metal detection », *Biosensors and Bioelectronics*, t. 57, p. 162-170, 2014, ISSN : 09565663. DOI : 10.1016/j.bios.2013.12.024. adresse : <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2013.12.024>.
- [73] L. BLANC, A. TETELIN, C. BOISSIÈRE, G. TORTISSIER, J.-L. LACHAUD, C. DEJOURS et D. REBIÈRE, « Mesostructured TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> as High Specific Surface Area Coatings for Love Wave Gas Sensors », *Sensor Letters*, t. 9, n° 2, p. 763-766, avr.

- 2011, ISSN : 1546198X. DOI : 10.1166/s1.2011.1611. adresse : <http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=1546-198X&volume=9&issue=2&spage=763>.
- [74] L. BLANC, A. TETELIN, C. BOISSIERE, G. TORTISSIER, C. DEJOUS et D. REBIERE, « Love Wave Characterization of the Shear Modulus Variations of Mesoporous Sensitive Films During Vapor Sorption », *IEEE Sensors Journal*, t. 12, n° 5, p. 1442-1449, mai 2012, ISSN : 1530-437X. DOI : 10.1109/JSEN.2011.2173189. adresse : <http://ieeexplore.ieee.org/document/6058576/>.
- [75] VIESPE, DINCA, POPESCU-PELIN et MIU, « Love Wave Surface Acoustic Wave Sensor with Laser-Deposited Nanoporous Gold Sensitive Layer », *Sensors*, t. 19, n° 20, p. 4492, oct. 2019, ISSN : 1424-8220. DOI : 10.3390/s19204492. adresse : <https://www.mdpi.com/1424-8220/19/20/4492>.
- [76] M. OUDICH, B. DJAFARI-ROUHANI, B. BONELLO, Y. PENNEC et F. SARRY, « Phononic crystal made of multilayered ridges on a substrate for rayleigh waves manipulation », *Crystals*, t. 7, n° 12, p. 1-15, 2017, ISSN : 20734352. DOI : 10.3390/cryst7120372.
- [77] L. L. HENCH et J. K. WEST, « The sol-gel process », *Chemical Reviews*, t. 90, n° 1, p. 33-72, jan. 1990, ISSN : 0009-2665. DOI : 10.1021/cr00099a003. adresse : <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00099a003>.
- [78] G. TORTISSIER, L. BLANC, A. TETELIN, C. ZIMMERMANN, J.-L. LACHAUD, C. BOISSIÈRE, C. SANCHEZ, C. DEJOUS et D. REBIÈRE, « Mesoporous Coated Films on Love Wave Acoustic Devices for Gas Detection », *Sensor Letters*, t. 7, n° 5, p. 984-988, oct. 2009, ISSN : 1546-198X. DOI : 10.1166/s1.2009.1185. adresse : <http://www.ingentaconnect.com/content/10.1166/s1.2009.1185>.
- [79] J. KOVACIK, « Correlation between Young's modulus and porosity in porous materials », *Journal of Materials Science Letters*, t. 18, n° 13, p. 1007-1010, 1999. DOI : 10.1023/A:1006669914946. arXiv : 0005074v1 [astro-ph].
- [80] O. TAMARIN, « Etude De Capteurs a Ondes De Love Pour Applications En Milieu Liquide. Cas De La Detection De Bacteriophages En Temps Reel », thèse de doct., Université Bordeaux I, 2002. DOI : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00008804/document>. adresse : [http://grenet.drimm.u-bordeaux1.fr/pdf/2005/LOUHICHI\\_ISSAM\\_2005.pdf](http://grenet.drimm.u-bordeaux1.fr/pdf/2005/LOUHICHI_ISSAM_2005.pdf).
- [81] N. MOLL, « Étude et réalisation d'un système immunocapteurs à ondes de Love : application à la détection de toxines, de virus ou de bactéries », thèse de doct., 2007.
- [82] V. RAIMBAULT, « Etude et developpement d ' un système microfluidique à ondes de Love dedie à la caracterisation de fluides complexes », 2009.

- [83] H. TARBAGE, « Etude et mise au point d'une plateforme de biodétection de micro-organismes couplant immunocapteur a ondes de love et dispositifs pdms microfluidiques », thèse de doct., Université de bordeaux 1, 2011. DOI : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00008804/document>.
- [84] P. DURDAUT, A. KITTMANN, E. RUBIOLA, J.-M. FRIEDT, E. QUANDT, R. KNÖCHEL et M. HÖFT, « Noise Analysis of Open-Loop and Closed-Loop SAW Magnetic Field Sensor Systems », p. 1-9, 2019. adresse : <http://arxiv.org/abs/1901.01428>.
- [85] X. HU et W. YANG, « Planar capacitive sensors – designs and applications », *Sensor Review*, t. 30, n° 1, p. 24-39, jan. 2010, ISSN : 0260-2288. DOI : 10.1108/02602281011010772. adresse : <https://www.emerald.com/insight/content/doi/10.1108/02602281011010772/>.
- [86] V. TSOUTI, C. BOUTOPOULOS, I. ZERGIOTI et S. CHATZANDROULIS, « Capacitive microsystems for biological sensing », *Biosensors and Bioelectronics*, t. 27, n° 1, p. 1-11, 2011, ISSN : 09565663. DOI : 10.1016/j.bios.2011.05.047. adresse : <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2011.05.047>.
- [87] K. KALANTAR-ZADEH, W. WOLDARSKI, Y. Y. CHEN, B. N. FRY et K. GALATSI, « Novel Love mode surface acoustic wave based immunosensors », *Sensors and Actuators, B: Chemical*, t. 91, n° 1-3, p. 143-147, 2003, ISSN : 09254005. DOI : 10.1016/S0925-4005(03)00079-0.
- [88] F. HERRMANN et S. BÜTTGENBACH, « Temperature-compensated shear-horizontal surface acoustic waves in layered quartz/SiO<sub>2</sub>-structures », *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, t. 170, n° 2, p. 3-4, 1998, ISSN : 00318965. DOI : [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199812\)170:2<R3::AID-PSSA99993>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199812)170:2<R3::AID-PSSA99993>3.0.CO;2-U).
- [89] C. S. LAM, C. Y. J. WANG et S. M. WANG, « A Review of the Recent Development of Temperature Stable Cuts of Quartz for SAW Applications », in *First Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications*, Ningbo, Zhejiang, China : Journal of Ningbo University, 2004, p. 1-7. adresse : [http://www.txccorp.com/download/tech\\_paper/2004-SPAWDA-1\\_en.pdf](http://www.txccorp.com/download/tech_paper/2004-SPAWDA-1_en.pdf).
- [90] A. FAHMY et E. ADLER, « Computer-program description. Transformation of tensor constants of anisotropic materials due to rotations of the co-ordinate axes », *Proceedings of the Institution of Electrical Engineers*, t. 122, n° 5, p. 591, 1975, ISSN : 00203270. DOI : 10.1049/piee.1975.0163. adresse : <https://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/piee.1975.0163>.
- [91] I. BECHMANN, A. D. BALLATO et T. J. LUKASZEK, « Higher order temperature coefficients of the elastic stiffnesses and compliances of alpha-quartz », *US Army*, t. 7, n° 1, p. 52, 1963, ISSN : 00036870. DOI : 10.1016/0003-6870(76)90053-3.

- [92] S. SPINNER et G. W. CLEEK, « Temperature dependence of young's modulus of vitreous Germania and Silica », *Journal of Applied Physics*, t. 31, n° 8, p. 1407-1410, 1960, ISSN : 00218979. DOI : 10.1063/1.1735852.
- [93] O. TAMARIN, M. RUBE, J. L. LACHAUD, V. RAIMBAULT, D. REBIÈRE et C. DEJOURS, « Mobile Acoustic Wave Platform Deployment in the Amazon River: Impact of the Water Sample on the Love Wave Sensor Response », *Sensors*, t. 20, n° 1, p. 72, déc. 2019, ISSN : 1424-8220. DOI : 10.3390/s20010072. adresse : <https://www.mdpi.com/1424-8220/20/1/72>.
- [94] B. JAKOBY et M. J. VELLEKOOP, « Viscosity sensing using a Love-wave device », *Sensors and Actuators, A: Physical*, t. 68, n° 1-3, p. 275-281, 1998, ISSN : 09244247. DOI : 10.1016/S0924-4247(98)00017-X.
- [95] V. RAIMBAULT, D. REBIÈRE, C. DEJOURS, M. GUIRARDEL et J. LACHAUD, « Molecular weight influence study of aqueous poly(ethylene glycol) solutions with a microfluidic Love wave sensor », *Sensors and Actuators B: Chemical*, t. 144, n° 1, p. 318-322, jan. 2010, ISSN : 09254005. DOI : 10.1016/j.snb.2009.10.070. adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400509008648>.
- [96] M. RUBE, O. TAMARIN, M. SEBELOUE, H. HALLIL, L. LINGUET, D. REBIÈRE et C. DEJOURS, « A Dual Love wave and Impedance-based Sensor: Response Enrichment », in *2020 IEEE Sensors*, IEEE, oct. 2020, p. 1-4, ISBN : 978-1-7281-6801-2. DOI : 10.1109/SENSORS47125.2020.9278797. adresse : <https://ieeexplore.ieee.org/document/9278797/>.
- [97] M. RUBE, O. TAMARIN, M. SEBELOUE, I. SADLI, H. HALLIL, L. LINGUET, D. REBIÈRE et C. DEJOURS, « Unconventional protocol for SAW sensor: multi-physic response enrichment in liquid medium », *IEEE Sensors Journal*, p. 1-1, 2021, ISSN : 1530-437X. DOI : 10.1109/JSEN.2021.3094299. adresse : <https://ieeexplore.ieee.org/document/9471843/>.
- [98] W. WANG, K. LEE, I. WOO, I. PARK et S. YANG, « Optimal design on SAW sensor for wireless pressure measurement based on reflective delay line », *Sensors and Actuators, A: Physical*, t. 139, n° 1-2 SPEC. ISS. P. 2-6, 2007, ISSN : 09244247. DOI : 10.1016/j.sna.2006.10.018.
- [99] R. BANU PRIYA, T. VENKATESAN, G. PANDIYARAJAN et H. M. PANDYA, « SAW Devices - A Comprehensive Review », *Journal of Environmental Nanotechnology*, t. 3, n° 3, p. 106-115, sept. 2014, ISSN : 22790748. DOI : 10.13074/jent.2014.09.143101. adresse : <http://www.nanoient.org/JENT/Volume3/Issue3/SAW-Devices---A-Comprehensive-Review/330#.VBvsePmSyPM>.



- [100] A. EL BAROUDI et J. Y. LE POMMELLE, « Viscoelastic fluid effect on the surface wave propagation », *Sensors and Actuators, A: Physical*, t. 291, p. 188-195, 2019, ISSN : 09244247. DOI : 10.1016/j.sna.2019.03.039. adresse : <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.03.039>.
- [101] K. W. VOGT, M. HOUSTON, M. F. CEILER, C. E. ROBERTS et P. A. KOHL, « Improvement in dielectric properties of low temperature PECVD silicon dioxide by reaction with hydrazine », *Journal of Electronic Materials*, t. 24, n° 6, p. 751-755, 1995, ISSN : 03615235. DOI : 10.1007/BF02659735.
- [102] B. JAKOBY et M. J. VELLEKOOP, « Viscosity sensing using a Love-wave device », *Sensors and Actuators A: Physical*, t. 68, n° 1-3, p. 275-281, juin 1998, ISSN : 09244247. DOI : 10.1016/S0924-4247(98)00017-X. adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092442479800017X>.
- [103] O. TAMARIN, C. DEJOUS, D. REBIERE et J. PISTRE, « Simple analytical method to estimate the influence of liquids viscosity on Love wave chemical sensors », in *2001 IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings. An International Symposium (Cat. No.01CH37263)*, t. 1, IEEE, 2001, p. 343-346, ISBN : 0-7803-7177-1. DOI : 10.1109/ULTSYM.2001.991638. adresse : <http://ieeexplore.ieee.org/document/991638/>.
- [104] P. KIELCZYŃSKI, M. SZALEWSKI et A. BALCERZAK, « Effect of a viscous liquid loading on Love wave propagation », *International Journal of Solids and Structures*, t. 49, n° 17, p. 2314-2319, 2012, ISSN : 00207683. DOI : 10.1016/j.ijsolstr.2012.04.030.
- [105] C. ZIMMERMANN, « Conception, réalisation et étude de micro-capteurs à ondes de Love pour applications en milieu gazeux. Cas de la détection de composés organophosphorés », thèse de doct., Université de Bordeaux, 2002.
- [106] L. F. ALBRIGHT et J. LOHRENZ, *Viscosity of liquids*, 3. 1956, t. 2, p. 290-295, ISBN : 9781402054815. DOI : 10.1002/aic.690020304.
- [107] M. RUBE, « Optimization and design of a Love Wave sensor device at 433 MHz by Finite Element Modeling », p. 1-6, DOI : 10.1109/INSCIT.2019.8868676.
- [108] L. BLANC, « Développement et modélisation de plateformes à ondes acoustiques de surface guidées : caractérisation des propriétés mécaniques de films minces mésoporeux », thèse de doct., Université de Bordeaux, 2011, p. 1-150.
- [109] C. BOISSIERE, D. GROSSO, S. LEPOUTRE, L. NICOLE, A. B. BRUNEAU et C. SANCHEZ, « Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry », *Langmuir*, t. 21, n° 26, p. 12362-12371, 2005, ISSN : 07437463. DOI : 10.1021/la050981z.

- [110] W. PABST, E. GREGOROVÁ et G. TICHÁ, « Elasticity of porous ceramics - A critical study of modulus-porosity relations », *Journal of the European Ceramic Society*, t. 26, n° 7, p. 1085-1097, 2006, ISSN : 09552219. DOI : 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.01.041.
- [111] J. KOVACIK, « Correlation between Poisson's ratio and porosity in porous materials », *Journal of Materials Science*, t. 41, n° 4, p. 1247-1249, fév. 2006, ISSN : 0022-2461. DOI : 10.1007/s10853-005-4237-0. adresse : <http://link.springer.com/10.1007/s10853-005-4237-0>.
- [112] M. A. BIOT, « Theory of deformation of a porous viscoelastic anisotropic solid », *Journal of Applied Physics*, t. 27, n° 5, p. 459-467, 1956, ISSN : 00218979. DOI : 10.1063/1.1722402.
- [113] O. TAMARIN, J. L. LACHAUD, H. HALLIL, C. DEJOURS et D. REBIERE, « Application of Love Wave Sensing With Mesoporous Thin Film », in *2019 34th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro)*, IEEE, août 2019, p. 1-4, ISBN : 978-1-7281-1909-0. DOI : 10.1109/SBMicro.2019.8919282. adresse : <https://ieeexplore.ieee.org/document/8919282/>.
- [114] W. OUELHAZI, « Rapport de stage de Master: Modelisation, simulation et test de microcapteurs a ondes acoustiques a base de matrice poreuse pour applications en milieu liquide », Université de Cartage, INSAT, Laboratoire IMS (Bordeaux), rapp. tech., 2017.
- [115] A. SOUISSI, « Rapport de stage de Master: Fabrication et de la caractérisation du TIO2 poreux pour fonctionnement en milieu liquide avec les ondes de Love », LCMCP, Université de Paris Sorbonne, rapp. tech., 2019.
- [116] M. FAUSTINI, B. LOUIS, P. A. ALBOUY, M. KUEMMEL et D. GROSSO, « Preparation of Sol-Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions », *The Journal of Physical Chemistry C*, t. 114, n° 17, p. 7637-7645, mai 2010, ISSN : 1932-7447. DOI : 10.1021/jp9114755. adresse : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp9114755>.
- [117] L. LANDAU et B. LEVICH, « Dragging of a liquid by a moving plate », in *Acta Physicochimica U.R.S.S.* 1942, p. 42-54.
- [118] H. UCHIYAMA, R. SASAKI et H. KOZUKA, « Evaporation-driven self-organization of photoluminescent organic dye-doped silica-poly(vinylpyrrolidone) hybrid films prepared by low-speed dip-coating », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, t. 453, n° 1, p. 1-6, juil. 2014, ISSN : 09277757. DOI : 10.1016/j.colsurfa.2014.03.066. adresse : <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.03.066> <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775714003045>.

- [119] C. BRINKER, G. FRYE, A. HURD et C. ASHLEY, « Fundamentals of sol-gel dip coating », *Thin Solid Films*, t. 201, n° 1, p. 97-108, juin 1991, ISSN : 00406090. DOI : 10.1016/0040-6090(91)90158-T. adresse : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004060909190158T>.
- [120] M. BOUDOT, « Elaboration et caractérisation d'un vernis antireflet sol-gel innovant pour application dans les systèmes d'écrans embarqués en aéronautique. », thèse de doct., Université Pierre et Marie Curie, 2014.
- [121] E. L. CREPALDI, G. J. A. SOLER-ILLIA, D. GROSSO, F. CAGNOL, F. RIBOT et C. SANCHEZ, « Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: From mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO<sub>2</sub> », *Journal of the American Chemical Society*, t. 125, n° 32, p. 9770-9786, 2003, ISSN : 00027863. DOI : 10.1021/ja030070g.
- [122] D. GROSSO, G. J. d. A. A. SOLER-ILLIA, E. L. CREPALDI, F. CAGNOL, C. SINTUREL, A. BOURGEOIS, A. BRUNET-BRUNEAU, H. AMENITSCH, P. A. ALBOUY et C. SANCHEZ, « Highly Porous TiO<sub>2</sub> Anatase Optical Thin Films with Cubic Mesostructure Stabilized at 700 °C », *Chemistry of Materials*, t. 15, n° 24, p. 4562-4570, déc. 2003, ISSN : 0897-4756. DOI : 10.1021/cm031060h. adresse : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm031060h>.
- [123] B. SMARSLY, D. GROSSO, T. BREZESINSKI, N. PINNA, C. BOISSIÈRE, M. ANTONIETTI et C. SANCHEZ, « Highly Crystalline Cubic Mesoporous TiO<sub>2</sub> with 10-nm Pore Diameter Made with a New Block Copolymer Template », *Chemistry of Materials*, t. 16, n° 15, p. 2948-2952, juil. 2004, ISSN : 0897-4756. DOI : 10.1021/cm0495966. adresse : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cm0495966>.
- [124] C. BOISSIERE, D. GROSSO, S. LEPOUTRE, L. NICOLE, A. B. BRUNEAU et C. SANCHEZ, « Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry », *Langmuir*, t. 21, n° 26, p. 12362-12371, déc. 2005, ISSN : 0743-7463. DOI : 10.1021/la050981z. adresse : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la050981z>.
- [125] M. RUBE, C. DEJOURS, O. TAMARIN, H. HALLIL, V. CONEDERA, A. LABORDE, J.-L. LACHAUD, M. SEBELOUE, L. LINGUET et D. REBIERE, « Technological process effects on SAW sensors devices characteristics and FEM estimation », in *2019 IEEE SENSORS*, t. 2019-Octob, IEEE, oct. 2019, p. 1-4, ISBN : 978-1-7281-1634-1. DOI : 10.1109/SENSORS43011.2019.8956567. adresse : <https://ieeexplore.ieee.org/document/8956567/>.
- [126] M. MATYKA, A. KHALILI et Z. KOZA, « Tortuosity-porosity relation in porous media flow », *Physical Review E*, t. 78, n° 2, p. 026306, août 2008, ISSN : 1539-3755. DOI : 10.1103/PhysRevE.78.026306. adresse : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.78.026306>.

- [127] P. CARMAN, « Fluid flow through granular beds », *Chemical Engineering Research and Design*, t. 75, n° 1 SUPPL. S32-S48, déc. 1997, ISSN : 02638762. DOI : 10.1016/S0263-8762(97)80003-2. adresse : [http://dx.doi.org/10.1016/S0263-8762\(97\)80003-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0263-8762(97)80003-2) <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876297800032>.
- [128] R. SCHULZ, N. RAY, S. ZECH, A. RUPP et P. KNABNER, « Beyond Kozeny–Carman: Predicting the Permeability in Porous Media », *Transport in Porous Media*, t. 130, n° 2, p. 487-512, 2019, ISSN : 15731634. DOI : 10.1007/s11242-019-01321-y. adresse : <https://doi.org/10.1007/s11242-019-01321-y>.
- [129] X. GONG, J. BUSTILLO, L. BLANC et G. GAUTIER, « FEM simulation on elastic parameters of porous silicon with different pore shapes », *International Journal of Solids and Structures*, t. 190, n° xxxx, p. 238-243, 2020, ISSN : 00207683. DOI : 10.1016/j.ijsolstr.2019.11.001. adresse : <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2019.11.001>.
- [130] C. DEJOURS, H. HALLIL, V. RAIMBAULT, J.-L. LACHAUD, B. PLANO, R. DELÉPÉE, P. FAVETTA, L. AGROFOGLIO et D. REBIÈRE, « Love Acoustic Wave-Based Devices and Molecularly-Imprinted Polymers as Versatile Sensors for Electronic Nose or Tongue for Cancer Monitoring », *Sensors*, t. 16, n° 6, p. 915, juin 2016, ISSN : 1424-8220. DOI : 10.3390/s16060915. adresse : <http://www.mdpi.com/1424-8220/16/6/915>.
- [131] N.-S. CHENG, « Formula for the Viscosity of a Glycerol-Water Mixture », *Industrial and Engineering Chemistry Research*, t. 47, n° 9, p. 3285-3288, mai 2008, ISSN : 0888-5885. DOI : 10.1021/ie071349z. adresse : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie071349z>.
- [132] A. VOLK et C. J. KAHLER, « Density model for aqueous glycerol solutions », *Experiments in Fluids*, t. 59, n° 5, p. 75, mai 2018, ISSN : 0723-4864. DOI : 10.1007/s00348-018-2527-y. adresse : <http://dx.doi.org/10.1007/s00348-018-2527-y> <http://link.springer.com/10.1007/s00348-018-2527-y>.
- [133] G. AKERLOF, « Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures », *Journal of the American Chemical Society*, t. 54, n° 11, p. 4125-4139, 1932, ISSN : 15205126. DOI : 10.1021/ja01350a001.
- [134] L. NINNI, H. BURD, W. H. FUNG et A. J. MEIRELLES, « Kinematic viscosities of poly(ethylene glycol) aqueous solutions », *Journal of Chemical and Engineering Data*, t. 48, n° 2, p. 324-329, 2003, ISSN : 00219568. DOI : 10.1021/je0255731.
- [135] C. S. MALI, S. D. CHAVAN, K. S. KANSE, A. C. KUMBHARKHANE et S. C. MEHROTRA, « Dielectric relaxation of poly ethylene glycol-water mixtures using time domain technique », *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, t. 45, n° 5, p. 476-481, 2007, ISSN : 00195596.



---

**Résumé** — Les capteurs à ondes de Love sont utilisés dans une large gamme d'applications en milieu liquide, avec des sensibilités très importantes. Néanmoins, ceux-ci ne permettent pas, encore aujourd'hui, de détecter des molécules de très faibles poids telles que les cyanotoxines. Ces travaux de thèse portent sur l'utilisation de couches mésoporeuses d'oxyde de titane sur un capteur à ondes de Love afin d'améliorer sa sensibilité. Après avoir obtenu un nouveau modèle conceptuel du capteur permettant d'enrichir sa réponse, sa sensibilité à des effets de variations rhéologiques et diélectriques est quantifiée en milieu liquide. Ces résultats sont ensuite utilisés pour obtenir un ensemble de modèles par éléments finis, venant compléter notre « boîte à outils ». Enfin, plusieurs méthodes de dépôt de couches mésostructurées en films minces sont étudiées. Les capteurs ainsi obtenus sont caractérisés en milieu liquide et permettent de conclure sur une amélioration des performances en sensibilité sous un certain nombre de conditions. Ces conditions sont étudiées à l'aide des modèles par éléments finis et permettent de tracer une voie d'optimisation des capteurs à ondes de Love utilisant des couches mésostructurées.

**Mots clés :** Capteur SAW à ondes de Love, Couche mésoporeuse, Dioxyde de Titane, Modélisation par éléments finis (FEM), Biocapteur, Milieu liquide, Spectroscopie d'impédance

---

**Abstract** — Love wave sensors are used in a wide range of applications in liquid medium, offering very high sensitivities. However, still today, they are not able to detect very low weight molecules such as cyanotoxins. These thesis works focus on the use of mesoporous titanium oxide layers on a Love wave sensor in order to improve its sensitivity. A new conceptual model of the sensor is proposed, enabling the enrichment of its response and then the quantification of its sensitivity to rheological and dielectric variations of a liquid medium. These results are used to obtain a set of Finite Element models, completing our « toolbox ». Finally, several methods of mesostructured thin film layers deposition are studied. The so-obtained sensors are characterized in a liquid medium and demonstrate the improvement of the sensitivity performance under some conditions. The further use of finite element models highlights optimization strategies for Love wave sensors using mesostructured layers.

**Keywords :** Love Wave Sensor, Mesoporous film, Titanium dioxide, Finite Element Modeling (FEM), Biosensor, Liquid medium, Impedance spectroscopy

---