



HAL
open science

Étude et développement d'un système microfluidique à ondes de Love dédié à la caractérisation de fluides complexes

Vincent Raimbault

► **To cite this version:**

Vincent Raimbault. Étude et développement d'un système microfluidique à ondes de Love dédié à la caractérisation de fluides complexes. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2008. Français. NNT: . tel-00401903

HAL Id: tel-00401903

<https://theses.hal.science/tel-00401903>

Submitted on 6 Jul 2009

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

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par **Vincent Raimbault**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : ÉLECTRONIQUE

**Étude et développement d'un système microfluidique à
ondes de Love dédié à la caractérisation de fluides
complexes**

Thèse soutenue le : 10 juin 2008

Après avis des rapporteurs :

M.	Sylvain BALLANDRAS	Directeur de Recherche, CNRS	Rapporteur
M.	Marcel GINDRE	Professeur, Université de Cergy-Pontoise	Rapporteur

Devant la commission d'examen composée de :

M.	Sylvain BALLANDRAS	Directeur de Recherche, CNRS	Rapporteur
M ^{me}	Corinne DEJOURS	Maître de conférences, Université Bordeaux 1	Codirectrice de thèse
M.	Marcel GINDRE	Professeur, Université de Cergy-Pontoise	Rapporteur
M ^{me}	Anne-Marie GUÉ	Directeur de Recherche, CNRS	Examinatrice
M.	Matthieu GUIARDEL	Ingénieur de Recherche, Rhodia	Invité
M.	Jacques PISTRÉ	Professeur, Université Bordeaux 1	Examinateur
M.	Dominique REBIÈRE .	Professeur, Université Bordeaux 1	Directeur de thèse

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par **Vincent Raimbault**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : ÉLECTRONIQUE

**Étude et développement d'un système microfluidique à
ondes de Love dédié à la caractérisation de fluides
complexes**

Thèse soutenue le : 10 juin 2008

Après avis des rapporteurs :

M.	Sylvain BALLANDRAS	Directeur de Recherche, CNRS	Rapporteur
M.	Marcel GINDRE	Professeur, Université de Cergy-Pontoise	Rapporteur

Devant la commission d'examen composée de :

M.	Sylvain BALLANDRAS	Directeur de Recherche, CNRS	Rapporteur
M ^{me}	Corinne DEJOURS	Maître de conférences, Université Bordeaux 1	Codirectrice de thèse
M.	Marcel GINDRE	Professeur, Université de Cergy-Pontoise	Rapporteur
M ^{me}	Anne-Marie GUÉ	Directeur de Recherche, CNRS	Examinatrice
M.	Matthieu GUIARDEL	Ingénieur de Recherche, Rhodia	Invité
M.	Jacques PISTRÉ	Professeur, Université Bordeaux 1	Examinateur
M.	Dominique REBIÈRE .	Professeur, Université Bordeaux 1	Directeur de thèse

[...]

« Expatriate Solipsism : When arriving in a foreign travel destination one has hoped was undiscovered, only to find many people just like oneself; the peeved refusal to talk to said people because they have ruined one's elitist travel fantasy. »

Douglas Coupland, *Generation X*.

Remerciements

En premier lieu je souhaite remercier l'ensemble du personnel du laboratoire IMS de Bordeaux, pour leur accueil et leur aide durant ces travaux.

Je tiens à remercier en premier lieu, aussi bien à titre professionnel qu'à titre personnel, Jean-Luc Lachaud pour m'avoir accueilli et soutenu durant ce difficile parcours qu'est l'obtention d'un doctorat. Ses compétences et sa capacité à aborder les difficultés techniques font de lui un élément essentiel dans le fonctionnement de l'équipe.

Que mes remerciements les plus sincères soient adressés à Dominique Rebière et Corinne Dejous, pour m'avoir accueilli et accompagné au cours de cette aventure que représente la thèse. Leur grande rigueur scientifique associée à leurs qualités humaines rares m'ont permis de mener ces travaux à bien.

Je remercie Marcel Gindre et Sylvain Ballandras pour le sérieux et la pertinence de leur travail de rapporteur ainsi que pour les échanges scientifiques qui en ont découlé.

Le travail d'examinatrice d'Anne-Marie Gué mérite également d'être remercié ici, notamment pour ses considérations intéressantes concernant les applications possibles combinant microfluidique et capteurs à ondes acoustiques.

Jacques Pistré trouvera ici l'expression de mon respect pour ses qualités humaines et professionnelles qui ont été bénéfiques à ce manuscrit.

Je remercie chaleureusement Matthieu Guirardel avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler. De par sa capacité à maîtriser l'ensemble des nombreuses composantes de ces travaux, il a été un vecteur de motivation très important.

Des remerciements tout particuliers iront à Céline Zimmermann, pour son soutien sur les aspects théoriques, sa rigueur de raisonnement et ses qualités pédagogiques, mais également pour sa disponibilité et sa gentillesse.

Je remercie également les thésards qui m'ont précédé, Florence Razan, Pierre Mazein, Nicolas Moll, Frédéric Lochon, pour leur accueil, et adresse également mes remerciements ainsi que mes encouragements aux thésards qui m'ont suivi : Grégory Tortissier, Hakim Tarbague, Fabien Fournel ainsi que Laurianne Blanc. Pour toute son aide sur la compréhension des phénomènes viscoélastiques et sa grande sympathie, je remercie chaleureuse-

ment Naser Belmiloud.

Pour les bons moments passés en leur compagnie, je remercie toutes les personnes avec qui j'ai partagé la passion du café et des mots fléchés durant les moments de détente.

Je dédie cette thèse à Sabrina, pour m'avoir accompagné, soutenu et encouragé dans cette aventure.

Table des matières

Introduction	15
1 Synthèse Bibliographique	17
1.1 Introduction à l'étude des propriétés physiques des fluides	18
1.2 Les outils de mesure de la microfluidique	19
1.2.1 Origines de la microfluidique	19
1.2.2 État de l'art	20
1.2.3 Bilan des outils de mesure en microfluidique	23
1.3 Les capteurs à ondes acoustiques	24
1.3.1 Capteurs à ondes de volume	25
1.3.2 Capteurs planaires à transducteurs interdigités	30
1.4 Considérations sur les milieux liquides	43
2 Fluides complexes et microfluidique	47
2.1 Éléments de rhéologie	48
2.1.1 Définition des notions de viscosité	48
2.1.2 Cas des solides élastiques	50
2.1.3 Cas des fluides	50
2.1.4 Matériaux viscoélastiques	51
2.2 Fluides non-newtoniens	52
2.2.1 Cas des polymères	52
2.2.2 Courbes d'écoulement typiques	52
2.2.3 Sollicitations périodiques	54
2.2.4 Enchevêtrements de chaînes moléculaires	59
2.3 Spécificités des écoulements en microfluidique	60
2.3.1 Hypothèse des milieux continus	61
2.3.2 Régime d'écoulement	61
2.3.3 Lois constitutives	62
2.3.4 Techniques de mélange	67

3	Conception et développement de la plateforme	71
3.1	Le capteur à ondes de Love	72
3.1.1	Géométrie	72
3.1.2	Couche guidante	73
3.1.3	Techniques de mesure	74
3.1.4	Cellule pour les milieux liquides	78
3.2	Techniques de fabrication de dispositifs PDMS	79
3.2.1	Création du masque	80
3.2.2	Photolithographie	80
3.2.3	Lithographie souple	82
3.2.4	Matériaux	84
3.3	Caractérisation des dispositifs	85
3.3.1	Géométries des puces microfluidiques	86
3.3.2	Taux de réticulation du PDMS	91
3.3.3	Hauteur des cavités	92
3.3.4	Géométrie pour les milieux fortement visqueux	94
3.4	Description du banc de mesure microfluidique	96
4	Application à l'étude de fluides complexes	99
4.1	Théorie des perturbations	100
4.1.1	Relations entre résultats théoriques et expérimentaux	100
4.1.2	Détermination du module de rigidité transverse complexe	104
4.2	Étude de solutions aqueuses de glycérol	105
4.2.1	Résultats expérimentaux	105
4.2.2	Prise en compte d'un module de rigidité transverse variable	110
4.3	Fonctionnement en environnement fortement visqueux	113
4.3.1	Propriétés des huiles silicones	113
4.3.2	Résultats obtenus	115
4.3.3	Modélisation et interprétation des résultats	116
4.4	Étude de l'influence de la masse moléculaire	123
4.4.1	Caractérisation des solutions aqueuses de PEG	123
4.4.2	Influence de la masse moléculaire	127
4.5	Conclusions sur l'étude des fluides complexes	131
	Conclusion générale	133

A Étude des propriétés physiques des fluides	137
A.1 Panorama des techniques de mesure industrielles	138
A.1.1 Viscosimètres	138
A.1.2 Rhéomètres	139
B Récapitulatif des échantillons utilisés	147
B.1 Solutions aqueuses de glycérol	148
B.2 Huiles silicones poly(diméthylsiloxane)	149
B.3 Solutions aqueuses de poly(éthylène glycol)	150
Liste des symboles	152
Glossaire	153
Bibliographie	154
Liste des publications relatives à ces travaux	163

Introduction

Ces travaux de thèse ont pour objectif de montrer l'intérêt des ondes acoustiques de surface, et plus particulièrement des ondes de Love, dans l'étude du comportement de fluides visqueux.

L'activité de recherche sur les capteurs à ondes acoustiques a débuté en 1988 au Laboratoire IXL¹, aujourd'hui Laboratoire IMS², sous la direction du Professeur Jacques Pistré. Les travaux ont été axés dans un premier temps sur la réalisation d'un microsystème de détection de composés chimiques en milieu gazeux par le biais de la thèse de Dominique Rebière [Reb92]. Par la suite, Corinne Dejous a ouvert la voie aux applications en milieu liquide en utilisant des capteurs à modes de plaque transverses horizontaux [Dej94]. Les thèses de Céline Zimmermann [Zim02] et d'Olivier Tamarin [Tam02] ont permis de développer des capteurs à ondes de Love, respectivement destinés à des applications en milieux gazeux et liquides. Les résultats obtenus, et en particulier la forte sensibilité gravimétrique de ces dispositifs à ondes de Love ont encouragé le groupe à poursuivre l'étude de ce mode de propagation acoustique, au travers des thèses de Florence Razan [Raz05] sur des applications liées à la chimie fine, Pierre Mazein [Maz05] sur les aspects modélisation et Nicolas Moll [Mol07] sur l'application en milieu biologique. Ces thèses ont soulevé un certain nombre de questionnements sur les propriétés viscoélastiques des matériaux. La fréquence de fonctionnement élevée des capteurs à ondes de Love, associée à une amplitude de déplacement faible, impose un comportement singulier du milieu liquide ou solide en contact avec le chemin de propagation de l'onde acoustique.

La viscosité, qui désigne la capacité d'un fluide à s'écouler, est une propriété essentielle dans de nombreux domaines d'applications, tels que l'industrie agro-alimentaire, la mécanique, l'industrie des cosmétiques, le développement de polymères, l'environnement. La rhéologie (voir section 2.1, p.48), qui est définie comme étant la science de la matière en écoulement, possède des outils permettant de mesurer la viscosité d'un fluide. Ces outils sont appelés viscosimètres, ou rhéomètres, selon leur capacité à mesurer les propriétés viscoélastiques. Leur fonctionnement nécessite souvent un prélèvement de l'échantillon,

1. Laboratoire d'Étude de l'Intégration des Composants et Systèmes Électroniques

2. Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système

incompatible avec une application haut débit, et un volume de liquide important, ce qui pose un problème de coût dans le cas de fluides onéreux. Le besoin en capteurs intégrés, capables de mesurer *in-situ* les propriétés d'un fluide, devient un enjeu important dans les sciences du vivant, dans l'industrie de la chimie fine, ainsi que dans le domaine environnemental. Dans un premier temps, nous présentons la grande variété des microsystèmes dédiés à la rhéologie. Puis nous nous attardons sur les capteurs à ondes acoustiques utilisables en milieu liquide susceptibles de répondre aux attentes évoquées au travers d'une synthèse bibliographique. Ce chapitre montre le potentiel des capteurs à ondes acoustiques, et plus particulièrement des capteurs à ondes de Love, pour effectuer des mesures de viscosité et de viscoélasticité. Leurs caractéristiques s'accordent en effet avec les contraintes inhérentes à la chimie haut-débit, du fait de leur grande sensibilité, de leur taille réduite et de leur compatibilité avec les milieux liquides.

Le second chapitre est consacré aux fluides complexes ainsi qu'à la spécificité des écoulements microfluidiques. Les caractéristiques essentielles des fluides polymères, ainsi que les principaux modèles permettant de modéliser leurs propriétés sont abordés. Les aspects théoriques des écoulements microfluidiques sont présentés et illustrés au travers des nombres sans dimensions caractéristiques tels que les nombres de Reynolds ou de Péclet. Le chapitre 3 est dédié aux aspects technologiques du capteur développé au cours de ces travaux de thèse, à savoir la fabrication de puces microfluidiques par la technique de *Soft Lithography* [Whi06]. Les différentes puces microfluidiques réalisées sont présentées en détail, et l'influence de leur géométrie sur le capteur est illustrée par différentes caractérisations.

Le quatrième et dernier chapitre regroupe quant à lui l'essentiel du travail expérimental accompli au cours de cette thèse, et approfondit également les aspects théoriques abordés durant le chapitre 2, permettant ainsi de mieux comprendre les phénomènes viscoélastiques mis en jeu. La sensibilité du capteur à la structure moléculaire du fluide environnant est mise en évidence, ainsi que la manière de déterminer le module de rigidité transverse complexe et la viscosité à partir des données expérimentales.

Chapitre 1

Synthèse Bibliographique

Sommaire

1.1	Introduction à l'étude des propriétés physiques des fluides . . .	18
1.2	Les outils de mesure de la microfluidique	19
1.2.1	Origines de la microfluidique	19
1.2.2	État de l'art	20
1.2.3	Bilan des outils de mesure en microfluidique	23
1.3	Les capteurs à ondes acoustiques	24
1.3.1	Capteurs à ondes de volume	25
1.3.2	Capteurs planaires à transducteurs interdigités	30
1.4	Considérations sur les milieux liquides	43

1.1 Introduction à l'étude des propriétés physiques des fluides

La connaissance des propriétés physiques des fluides est un sujet d'importance majeure dans beaucoup de domaines, aussi bien dans le milieu industriel, que de la santé, de l'environnement, ou de la science fondamentale. Au sein des différentes propriétés physiques d'un fluide, la connaissance de sa viscosité¹ revêt une importance particulière qui peut être mise en évidence par des exemples de problématiques industrielles concrètes : en cosmétique par exemple, lors de la formulation d'un shampoing, il est important de contrôler sa viscosité afin d'obtenir une solution suffisamment fluide pour s'écouler, mais assez visqueuse pour ne pas glisser entre les doigts. Dans un autre registre, en mécanique, l'huile contenue par les vérins hydrauliques d'un engin de travaux publics doit posséder une viscosité connue et adaptée aux dimensions du système hydraulique, afin d'éviter d'éventuels problèmes liés à une surpression. Le suivi des propriétés lubrifiantes d'une huile de moteur, qui se modifient au cours de son vieillissement, constitue un autre exemple de la nécessité de mesurer la viscosité. L'étude des propriétés physiques des solutions polymères, dont la structure complexe entraîne des comportements singuliers, constitue également un pan important de l'éventail des domaines concernés.

Des outils de mesure de viscosité et de propriétés d'écoulement de fluide existent en grand nombre, et sont utilisés aussi bien dans le milieu industriel que dans le milieu scientifique, et ce depuis plusieurs décennies. Ces outils portent les noms génériques de *viscosimètres* ou de *rhéomètres*, selon leur capacité à mesurer ou non l'évolution des propriétés d'écoulement en fonction de la contrainte. Un panorama de ces outils de mesure est présenté en annexe A p. 137. Ces méthodes, bien qu'efficaces, présentent des limitations par rapport aux besoins exprimés des milieux de la recherche et du développement : les volumes de liquides nécessaires sont élevés, les mesures nécessitent un prélèvement de l'échantillon, le temps de mesure est long. La nécessité d'accélérer la mise sur le marché de nouveaux produits, de réduire les temps nécessaires à l'étude de formulations, ou encore l'explosion du marché des capteurs embarqués et des laboratoires sur puce (*Lab on a chip*), sont autant d'exemples de cas pratiques nécessitant l'utilisation de nouveaux types de capteurs. La voie privilégiée pour l'amélioration des performances de ces capteurs est la miniaturisation, grâce à l'utilisation de la microfluidique. La réduction des volumes à l'échelle microscopique implique un comportement des fluides différent, et remet également en cause la pertinence des techniques de mesure utilisées à l'échelle macroscopique. En effet, les systèmes comportant des éléments mobiles sont souvent problématiques à

1. La viscosité, qui permet de décrire la capacité d'un fluide à s'écouler, est définie de manière détaillée à la section 2.1.1 p.48.

miniaturiser, et des solutions alternatives peuvent émerger. Ces travaux de thèse sont basés sur l'utilisation de capteurs à ondes acoustiques de surface appliqués à la mesure des propriétés d'écoulement de fluides visqueux, et vont permettre de démontrer tout le potentiel de cette technique.

1.2 Les outils de mesure de la microfluidique

1.2.1 Origines de la microfluidique

Le terme microfluidique englobe la science et la technologie associées à des systèmes dans lesquels de faibles volumes de liquide sont manipulés (typiquement dans une gamme de 10^{-9} à 10^{-18} litres). Dans un système microfluidique les dimensions des canaux sont généralement de l'ordre de la dizaine ou de la centaine de micromètres.

La microfluidique est un domaine relativement nouveau, puisque les premiers travaux significatifs remontent à 1990. Une des premières applications de la microfluidique a porté sur la miniaturisation des appareils de chromatographie en phase liquide, par le biais des travaux de Manz *et al.* [MMJ+90]. L'intérêt de la miniaturisation est alors multiple : améliorer la sélectivité, mais également diminuer la quantité de liquide nécessaire pour les mesures. L'apparition de techniques d'actionnement, et tout particulièrement les pompes électro-osmotiques, a permis un contrôle accru des déplacements de fluides sans parties mobiles, simplifiant d'autant la microfabrication qui était alors basée uniquement sur les techniques utilisées en microélectronique, sur des dispositifs en verre et silicium.

Durant les années 1990, la DARPA (*Defense Advanced Research Projects Agency*), de la défense américaine a lancé une série de programmes de recherche visant à développer des systèmes embarqués de détection chimique et biologique à des fins militaires pour se prémunir du bioterrorisme. Ces programmes ont encouragé la recherche en microfluidique et ont permis un rapide essor. L'équipe de recherche de G.M. Whitesides a très fortement contribué à l'avancée rapide de la microfluidique grâce à une nouvelle technique de fabrication basée sur l'utilisation d'élastomères et appelée lithographie souple (ou *soft lithography*). Les avantages offerts par cette technique sont nombreux :

- le coût de fabrication comparativement aux dispositifs verre/silicium est inférieur ;
- le procédé de fabrication est simple et plus rapide ;
- les élastomères utilisés sont chimiquement inertes ;
- les dimensions permettent de travailler à l'échelle cellulaire ;
- la porosité des élastomères utilisés leur permet d'être de bons candidats pour les milieux biologiques, notamment pour la culture de cellules nécessitant de l'oxygène ;
- la souplesse des élastomères permet de réaliser des structures déformables, telles que

des valves ou des mélangeurs [QS00].

Les domaines d'applications de la microfluidique sont très nombreux [SK01]. Le marché le plus important est celui des microcapteurs biomédicaux, également appelés biopuces. Les dispositifs microfluidiques trouvent également leur place dans les domaines de l'automobile, de l'aérospatiale, de l'impression, des microréactions et de l'optique. La notion de *laboratoire sur puce* (plus communément *lab-on-a-chip*) est devenue incontournable dans la littérature. L'objectif est de concentrer sur une même puce un ensemble de blocs élémentaires permettant le transport, le mélange, la création de réactions, la séparation et la manipulation de particules, la notion de particules s'étendant des molécules organiques (quelques nm) aux cellules (quelques μm).

1.2.2 État de l'art

Les viscosimètres et les rhéomètres (dont une description est donnée en annexe A) sont des systèmes largement utilisés, aussi bien dans l'industrie que dans la recherche et développement. Bien que relativement efficaces, ces outils de mesure présentent des inconvénients majeurs :

- le volume de liquide nécessaire à la mesure est important (de quelques mL au L) ;
- la gamme de mesure est limitée, spécialement pour les viscosimètres et rhéomètres capillaires ;
- le temps de mesure est long (de quelques heures à plusieurs jours) ;
- la mesure n'est pas intégrable, il est nécessaire d'effectuer un prélèvement du liquide (à l'exception du viscosimètre vibrant qui permet la mesure *in-situ*).

Une des solutions permettant de contourner ces limitations est amenée par la microfluidique : la réduction des volumes permet un gain de temps, une intégration des outils de mesure, et donc une parallélisation possible conduisant à une forte réduction des coûts de développement d'un produit. L'intérêt de la miniaturisation et de la réduction des volumes prend tout son sens dès que l'on aborde le diagnostic médical, domaine pour lequel la viscosité des liquides biologiques tels que la salive ou le sang fournit des informations essentielles [RST02]. Bien que peu de systèmes microfluidiques dédiés à la mesure de la viscosité ou des propriétés rhéologiques des fluides soient actuellement commercialisés, la littérature contient un panel de techniques permettant d'y arriver. La majorité des micro-systèmes développés sont des réductions à l'échelle microscopique des systèmes existants à l'échelle macroscopique.

Les travaux de S. Granick *et al.* publiés en 1994 [GH94, GHC94, PCGK94] présentent l'adaptation d'un rhéomètre plan/plan, dans lequel l'échantillon est placé entre deux plaques parallèles très faiblement espacées ($\approx 10 \mu m$). Une des plaques demeure im-

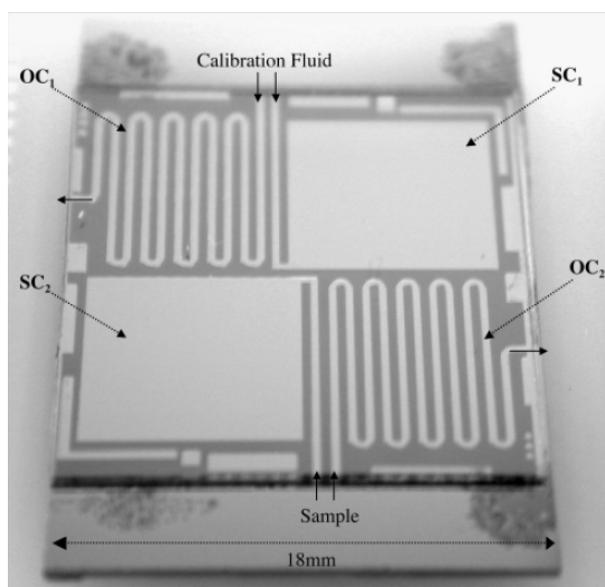


FIGURE 1.1 – Exemple de viscosimètre capillaire microfluidique. Vue de dessus d'un dispositif verre/silicium constitué de deux microcanaux ouverts (OC_1 et OC_2 de 8 cm de long, $400\ \mu\text{m}$ de large et $100\ \mu\text{m}$ de haut), et de deux chambres fermées (SC_1 et SC_2 de $100\ \mu\text{m}$ de haut). Le couple indicé 1 est utilisé comme référence avec de l'eau, et le couple indicé 2 est utilisé pour le liquide à mesurer. Une goutte est nécessaire pour chacun des couples - Extrait de [SB06].

mobile, tandis que l'autre est mise en mouvement grâce à un actionneur piézoélectrique. Un tel système permet de réaliser une courbe d'écoulement à partir de $10\ \mu\text{L}$ de solution seulement. Plus récemment, C. Clasen et G.H. McKinley du MIT [CM04b] ont présenté en 2004 un microrhéomètre plan/plan similaire appelé *FMR* (pour *Flexure-based Micro-Rheometer*) permettant de mesurer les courbes d'écoulement de liquides complexes avec des volumes compris entre 1 et $10\ \mu\text{L}$. L'avantage de leur système réside dans sa capacité à imposer au liquide des déplacements importants tout en maintenant un espacement entre les plaques quasi-constant. Cet espacement est ajustable, permettant aux auteurs d'étudier l'influence de la hauteur du film de liquide sur la mesure. Un espacement de $5\ \mu\text{m}$ minimum entre les deux plaques est nécessaire en raison des poussières qui viennent s'insérer dans l'échantillon, et exercent une force de frottement lorsque l'espacement devient trop faible. Pour un espacement suffisant, les résultats obtenus sont identiques à ceux obtenus avec un rhéomètre classique.

Ces deux exemples de rhéomètres plan/plan adaptés à la microfluidique possèdent l'inconvénient majeur de ne pas autoriser de mesure en continu : il est toujours nécessaire d'effectuer un prélèvement du liquide. Ils restent de plus difficiles à intégrer sur une puce microfluidique, spécialement en raison de leur complexité et de la présence de parties mobiles. La transposition des rhéomètres et viscosimètres capillaires à la microfluidique

apparaît comme technologiquement plus aisée ; c'est l'approche retenue par N. Srivastava et ses collègues de l'*University of Michigan*, au travers de deux publications en 2005 et 2006 portant respectivement sur l'étude de solutions newtoniennes [SDB05] et non-newtoniennes [SB06]. La géométrie adoptée par les auteurs est décrite à la figure 1.1. Une goutte de liquide placée à l'entrée d'un microcanal (repéré par OC_1 ou OC_2 sur la figure 1.1) en mouille les parois et y est propulsée sous l'effet de la capillarité. A partir de la mesure de la vitesse de déplacement du liquide dans le microcanal, il est possible de déterminer l'évolution du débit en fonction du temps. La goutte est également propulsée dans une chambre fermée (repérée SC_1 ou SC_2), ce qui a pour conséquence de comprimer le gaz qui y était présent et de ralentir peu à peu l'écoulement. Lorsque le système arrive à l'équilibre, il est possible de déterminer la pression exercée par le liquide à partir de la mesure du volume de gaz comprimé en utilisant l'équation des gaz parfaits. Connaissant le débit et le gradient de pression, la détermination des propriétés de l'écoulement devient alors possible.

Les avantages de ce système sont multiples : absence de système d'injection, volume faible, conception simple. Il est cependant limité à des fluides peu visqueux, possédant une bonne mouillabilité, et rend impossible le contrôle de l'écoulement et donc la sollicitation du liquide. Mais l'inconvénient majeur reste l'obligation d'appliquer plusieurs corrections avant d'obtenir une mesure fiable.

Une autre méthode de mesure dans un capillaire est basée sur l'exploitation des propriétés des écoulements parallèles (en anglais *co-flow*). P. Galambos et F. Forster font la démonstration de cette méthode en 1998 [GF98] : deux fluides miscibles sont injectés dans une jonction T, dont l'un est repéré par un marqueur fluorescent comme illustré à la figure 1.2. Les conditions d'écoulement étant laminaires, une interface se crée entre les deux liquides. Les phénomènes diffusifs à l'interface sont minimisés en imposant un débit suffisamment grand, permettant ainsi de pouvoir observer une séparation franche.

Sous ces conditions spécifiques d'écoulement, la position de l'interface entre les deux liquides est alors fixée uniquement par les débits et les viscosités. En utilisant un liquide de référence, dont la viscosité et le débit sont connus, il devient possible de déterminer la viscosité de l'autre liquide. L'avantage de cette mesure est qu'elle est insensible aux effets d'entrées qui nécessitent des facteurs de correction. Les travaux de thèse de P. Guillot en 2006 [Gui06] étendent l'application de cette méthode à des fluides complexes non-miscibles.

Les travaux de K.L. Beers *et al.* publiés en 2003 [BCWA03] présentent deux techniques permettant de caractériser les propriétés rhéologiques d'un fluide :

- la première consiste à suivre le mouvement de particules magnétiques placées dans le liquide (*particle tracking microrheology*), leur mouvement étant contrôlé par un

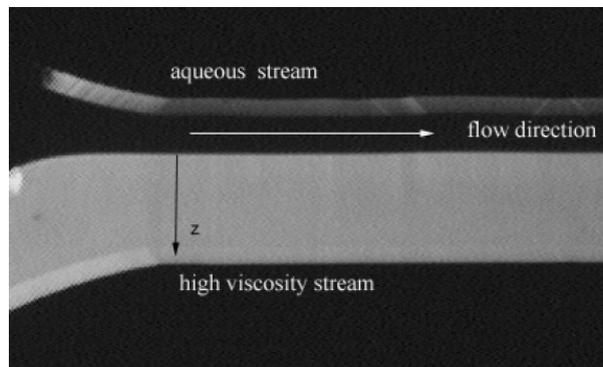


FIGURE 1.2 – Exemple de rhéomètre optique : écoulement parallèle entre de l'eau (en foncé) et du Dextran marqué à l'aide de fluorescéine (en clair) pour un écoulement vers la droite. La position de l'interface permet de déterminer la viscosité du fluide - Extrait de [GF98].

champ magnétique appliqué à l'échantillon. En observant leur mouvement Brownien sur une courte période temporelle, il est possible d'en déterminer la viscosité à partir de l'équation de Stokes-Einstein ;

- la seconde approche est l'adaptation d'un rhéomètre constitué de plusieurs cellules de Couette à l'échelle microfluidique. Chaque cellule comprend un rotor muni d'un aimant intégré. Une bobine de Helmholtz permet de générer un champ magnétique statique qui maintient les rotors alignés. Un second champ magnétique oscillant orthogonalement par rapport au champ magnétique statique permet de déplacer le rotor. En mesurant l'amplitude et la phase des déplacements du rotor par rapport au champ magnétique appliqué, les auteurs parviennent à remonter aux courbes d'écoulement de fluide.

1.2.3 Bilan des outils de mesure en microfluidique

La section précédente a permis de dresser un état de l'art non exhaustif sur les outils de la microfluidique dédiés à l'étude des propriétés physiques des liquides. L'analyse de ces outils permet de dégager les grandes lignes du capteur idéal :

- capacité à travailler en continu, c'est-à-dire sans avoir de prélèvement d'échantillon à effectuer ;
- absence de parties mobiles, afin d'en simplifier la conception et d'en améliorer la fiabilité ;
- possibilité de mesurer des gammes importantes de viscosité ;
- volume de liquide nécessaire à une mesure de l'ordre du microlitre, voire inférieur ;
- possibilité d'intégrer une régulation de température du liquide.

La méthode que nous avons retenue afin de satisfaire au mieux ces critères est l'utilisation d'un capteur à ondes acoustiques couplé à une puce microfluidique, dont les caractéristiques seront détaillées dans les sections suivantes.

1.3 Les capteurs à ondes acoustiques

Une onde acoustique est un déplacement mécanique qui se propage dans un milieu physique. Ce milieu de propagation peut être de natures différentes : solide, liquide ou gazeux. Les propriétés physiques de cet environnement agissent directement sur les conditions de propagation de l'onde et en modifient ses propriétés, que ce soit en termes de vitesse, de phase, ou d'atténuation.

L'idée d'un capteur à ondes acoustiques est fondée sur l'observation des variations des propriétés physiques de l'onde dues aux perturbations du milieu environnant. Ce principe de base est mis en application grâce à la piézoélectricité qui va être mise à contribution à la fois pour la génération et l'observation de l'onde. Ce phénomène physique a été découvert en 1880 par Pierre et Jacques Curie, au sein du laboratoire de Minéralogie de Charles Friedel à la Sorbonne. Un corps piézoélectrique a pour propriété remarquable de se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique : c'est l'effet piézoélectrique direct. Il peut également se déformer sous l'effet d'un champ électrique, il s'agit alors de l'effet piézoélectrique inverse. En utilisant ce phénomène, il est possible de générer dans un solide piézoélectrique un déplacement mécanique à partir d'un signal électrique, en utilisant l'effet piézoélectrique inverse. Il est également possible d'obtenir un signal électrique image d'un déplacement mécanique en utilisant l'effet piézoélectrique direct. La génération et l'observation de l'onde acoustique dans une application de type capteur sont faites par le biais de transducteurs qui seront explicités par la suite.

Tous les capteurs à ondes acoustiques sont susceptibles de fonctionner dans le vide ou dans un environnement gazeux. En revanche, seule une partie d'entre eux peut être utilisée en milieu liquide. Notre intérêt se portant sur des capteurs susceptibles de fonctionner dans un environnement microfluidique, nous nous attarderons plus particulièrement sur les capteurs à ondes acoustiques compatibles avec les milieux liquides.

Les travaux de Kovacs en 1992 [KV92] portant sur la comparaison des sensibilités des différentes technologies de capteurs à ondes acoustiques en milieu liquide ont démontré la sensibilité supérieure des capteurs à ondes de Love comparativement aux dispositifs à modes de plaque et à ondes acoustiques de volume. Notre équipe travaillant sur les capteurs à ondes de Love, ce type particulier de dispositif sera développé plus largement. Une attention particulière sera cependant portée aux publications traitant de la mesure

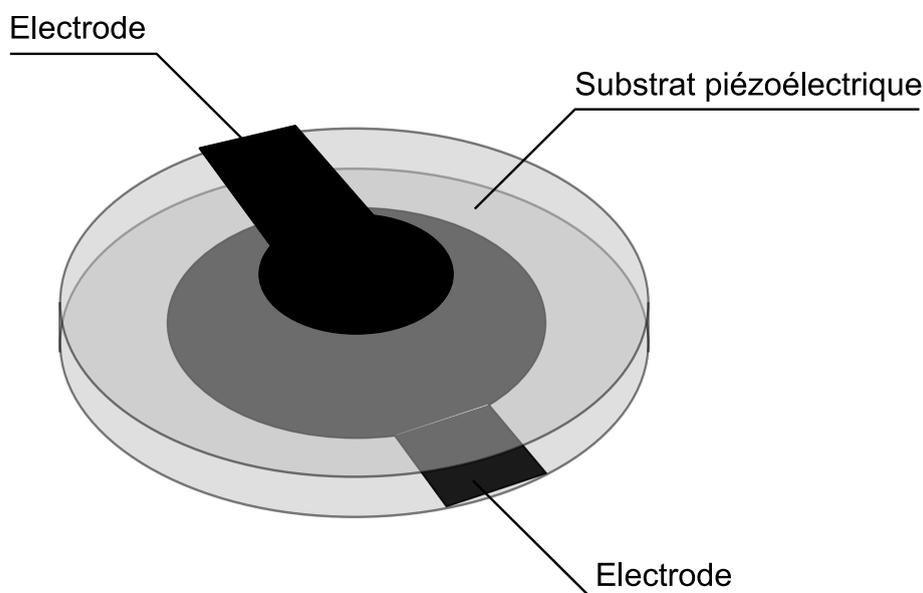


FIGURE 1.3 – Microbalance à quartz.

des propriétés physiques des liquides, telles que la viscosité ou la masse volumique, ainsi qu'aux comportements viscoélastiques² apparaissant aux fréquences élevées. D'un point de vue technologique, les cellules utilisées par les auteurs pour amener les fluides sur le capteur seront décrites dans la mesure du possible, ce afin de disposer de points de comparaison avec la solution que nous décrirons plus en avant dans ce manuscrit.

1.3.1 Capteurs à ondes de volume

Historiquement, les premiers capteurs à ondes acoustiques à avoir vu le jour sont les capteurs à ondes acoustiques de volume (BAW, pour *Bulk Acoustic Waves*). Leur première apparition dans la littérature scientifique remonte à 1959, dans un premier temps grâce aux travaux de Sauerbrey [Sau59], puis ceux de King en 1964 [Kin64]. Un capteur BAW est généralement constitué d'un substrat piézoélectrique de forme circulaire, muni d'électrodes sur chacune des faces. L'application d'un signal électrique alternatif aux bornes de ces électrodes permet, sous réserve d'une coupe cristallographique du substrat appropriée, la génération d'une onde acoustique. Une telle configuration est schématisée sur la figure 1.3. Selon la coupe cristallographique utilisée, l'onde acoustique générée peut être une onde longitudinale (de compression), ou transverse, ce dernier type d'onde est en général majoritairement utilisé.

Ces dispositifs sont classiquement appelés TSM (pour *Thickness Shear Mode*), mais sont plus connus sous le nom de microbalances à quartz (QCM, pour *Quartz Crystal*

2. Voir la définition à la section 2.1.4 p.51.

Microbalance). La polarisation transverse de l'onde leur permet de fonctionner en milieu liquide. Ce type de capteur présente l'avantage d'être peu coûteux à fabriquer en raison de sa simplicité, notamment au niveau des électrodes dont les dimensions sont importantes. Sa principale limitation vient de sa sensibilité à l'effet de masse qui est théoriquement la plus faible au sein des capteurs à ondes acoustiques. Cette faible sensibilité est due à sa structure spatiale qui impose une répartition de l'énergie acoustique dans tout le volume du substrat, conduisant à une faible densité d'énergie en surface et donc une sensibilité plus faible aux perturbations de surface. La sensibilité d'un TSM est liée à sa fréquence de fonctionnement, qui est inversement proportionnelle à l'épaisseur du substrat. La limite de sensibilité est donc fixée par l'épaisseur du substrat piézoélectrique, qui doit être suffisamment épais pour des questions de robustesse et de contraintes technologiques de fabrication. La simplicité de ce capteur alliée à son faible coût de fabrication en fait malgré tout un dispositif largement utilisé, aussi bien dans l'industrie qu'en laboratoire.

En dépit d'une sensibilité à l'effet de masse faible comparativement aux capteurs à ondes de surface, les TSM offrent un potentiel intéressant pour la mesure de viscosité en raison de leur polarisation transverse horizontale.

Les travaux de S.J. Martin [MFRS93] en 1993 portent sur une étude approfondie de l'effet de la rugosité de surface sur la réponse des TSM. Des substrats de quartz nus sont polis à l'aide de papiers abrasifs de différents grains afin d'obtenir des rugosités de surface différentes (de 197 nm à 525 nm). Des électrodes Cr/Au d'une épaisseur de 160 nm sont ensuite déposées sur le quartz, la faible épaisseur de métal ne modifiant quasiment pas la rugosité. Un dispositif du commerce dont la rugosité est inférieure à 10 nm est également utilisé comme point de comparaison. Une face des TSM est ensuite soumise à des solutions aqueuses de glycérol de 0 à 70 % de concentration massique, couvrant un intervalle de viscosités allant de 1.10^{-3} à 21.10^{-3} Pa.s. Les auteurs montrent que la réponse du TSM à la viscosité est dépendante de la rugosité (figure 1.4) : la pente des réponses augmente avec la rugosité, indiquant une sensibilité accrue aux variations de viscosité. Lorsque la rugosité devient très inférieure à la profondeur de pénétration δ de l'onde dans le liquide (définie à l'équation p.93), la réponse du capteur ne dépend plus que du produit viscosité * masse volumique. Pour des rugosités proches ou supérieures à δ , des mécanismes supplémentaires influencent la réponse du capteur, spécialement le piégeage du liquide. Les auteurs démontrent que le piégeage du liquide pour des rugosités importantes fonctionne comme un dépôt d'une couche mince de liquide dont la masse dépend seulement de la masse volumique du fluide. A partir de la réponse d'un TSM lisse et d'un TSM rugueux, il devient alors possible d'extraire à la fois la masse volumique et la viscosité du liquide.

Les auteurs explorent également l'impact de modifications de la mouillabilité de la

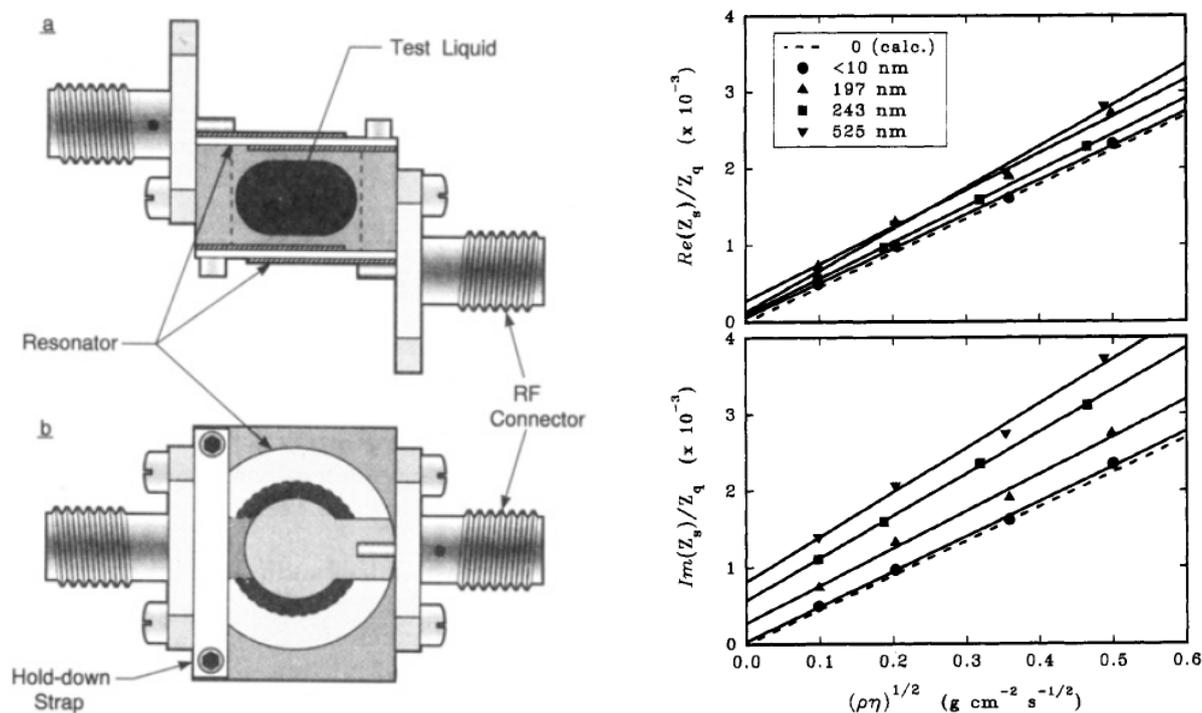


FIGURE 1.4 – (*Gauche*) Cellule de test pour la caractérisation électrique de deux QCM dont une des faces est en contact avec le liquide. (*Droite*) Composantes de l'impédance mécanique transverse pour différentes rugosités. La partie réelle $\Re(Z_s)$ représente la puissance dissipée dans le liquide (composante visqueuse), tandis que la partie imaginaire $\Im(Z_s)$ représente l'énergie stockée (composante élastique) - Extraits de [MFRS93].

surface du capteur afin de mieux comprendre les interactions à l'interface solide/liquide. Une modification visant à augmenter l'angle de contact sur le dispositif lisse ne montre aucun changement sur la réponse. En revanche, un traitement identique sur les dispositifs rugueux tend à diminuer l'effet de piégeage du liquide.

La publication de B. Morray en 2002 rapporte une méthode de mesure du module de rigidité transverse complexe G^* de membranes de PMMA (pour *poly(methyl methacrylate)*) d'épaisseurs variables à l'aide de TSM. L'objectif est de déterminer le module de stockage G' et le module de pertes G'' du PMMA en fonction de son épaisseur afin d'améliorer la conception et l'implémentation de ce polymère en tant que couche sensible ou couche guidante pour les capteurs à ondes acoustiques de surface. Les valeurs obtenues pour G' et G'' varient de deux décades en fonction de l'épaisseur de la couche, comme illustré sur la figure 1.5. Seules les couches les plus épaisses donnent des valeurs proches des paramètres volumiques du PMMA.

Des travaux récents menés par B. Jakoby (de l'*Institute of Sensor and Actuator Systems* de Vienne, Autriche, dirigé par M.J. Vellekoop) et A. Agoston (de l'AC2T pour *Austrian Center of Competence for Tribology* de Neustadt, Autriche) en 2005 ont fait

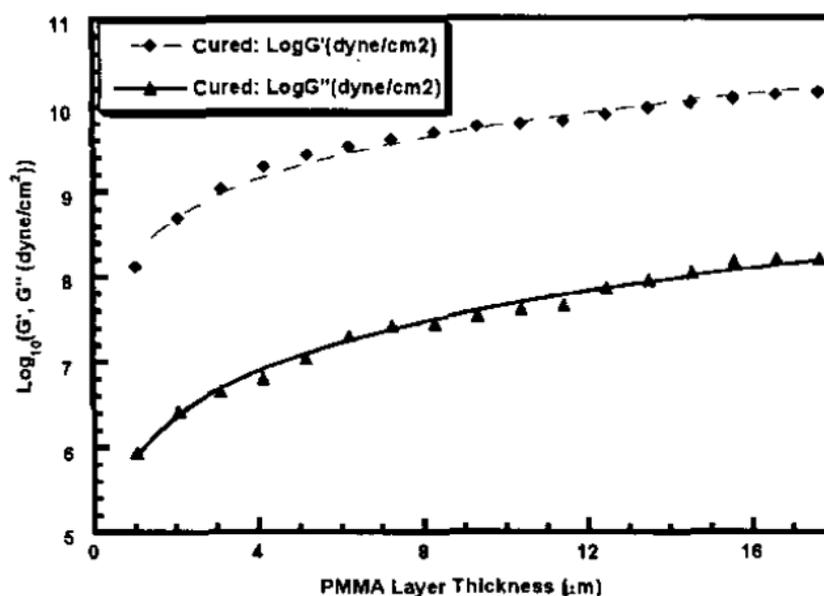


FIGURE 1.5 – Module de rigidité transverse en fonction de l'épaisseur de PMMA à la fréquence de résonance d'un TSM 9 MHz - Extrait de [MLH⁺02].

l'objet de plusieurs publications. Leur objectif est le développement d'un capteur dédié au contrôle de la qualité des propriétés lubrifiantes d'huiles moteur *in-situ* au cours de son vieillissement. Un travail de comparaison entre les mesures de viscosités réalisées avec une micropoutre (fréquence de fonctionnement de 5 à 6 kHz), un viscosimètre et un TSM montre des disparités dans les résultats [AKJ05]. L'interprétation des valeurs obtenues à l'aide du viscosimètre et de la micropoutre sont similaires, alors que les valeurs obtenues par le TSM diffèrent. L'écart est d'autant plus important pour les huiles modifiées à l'aide d'un additif (OCP pour *copolymère olefin*) de haute masse moléculaire. Les auteurs lient cette différence aux amplitudes de déplacement ainsi qu'à la profondeur de pénétration (de l'ordre de 50 nm) de l'onde acoustique dans le liquide, qui demeurent faibles comparativement aux longueurs de chaînes des molécules présentes dans les huiles. La mesure du TSM s'effectue à l'échelle microscopique, en opposition avec la mesure macroscopique fournie par la micropoutre et le viscosimètre. La réponse du TSM montre une meilleure corrélation avec le degré d'oxydation d'huiles artificiellement vieilles mesuré par FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) que les réponses de la micropoutre et du viscosimètre, confirmant ainsi l'hypothèse de la sensibilité à l'échelle microscopique de ce capteur à ondes acoustiques.

Un travail complémentaire mené par Jakoby intègre au TSM un élément chauffant ainsi qu'un capteur de température, afin d'obtenir un contrôle précis de la température de l'échantillon présent sur la surface sensible du capteur. L'application visée porte toujours

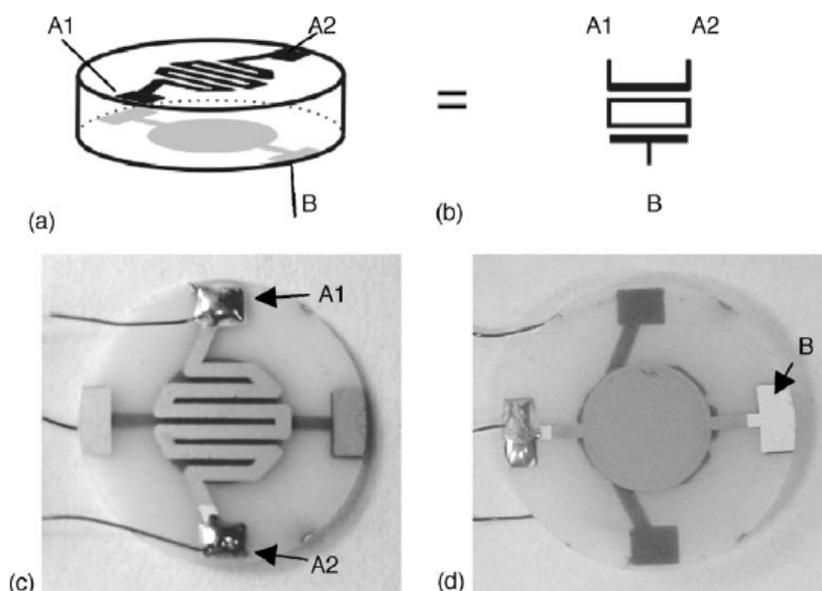


FIGURE 1.6 – Exemple de TSM avec régulation de température intégrée. (a) Schéma du capteur, (b) symbole électrique, (c) électrode avec éléments chauffant et de mesure intégrés, (d) électrode de la seconde face - Extrait de [JKS05]

sur le contrôle des propriétés lubrifiantes d'huiles (minérales dans ce cas). C'est l'une des électrodes du TSM qui sert à la fois d'élément chauffant et de mesure, comme illustré à la figure 1.6. L'asservissement à une température de consigne est faite en modulant la puissance d'un signal électrique continu appliqué à l'électrode. Des simulations thermiques montrent que malgré un volume de liquide chauffé faible, ce dernier demeure supérieur au volume de liquide entraîné par couplage visqueux par l'onde acoustique. Les avantages de la configuration du système présenté par les auteurs sont multiples :

- la régulation à une température contrôlée au plus près de la mesure de viscosité permet de s'assurer des conditions expérimentales (le contrôle de température est en effet important en raison de la variation importante de la viscosité avec la température) ;
- les caractéristiques viscosité/température d'un fluide peuvent facilement être obtenues.

C'est ce second point qui est principalement mis en avant dans cette publication au travers de la mesure de viscosité en fonction de la température pour différentes huiles minérales. Les résultats obtenus sont en bonne adéquation avec les mesures données par un viscosimètre de laboratoire, à l'exception cependant des huiles minérales contenant un additif polymère de grande masse moléculaire.

Les principales caractéristiques des TSM présentés au cours de cette section sont regroupées dans le tableau 1.1. En gardant à l'esprit une application dans le domaine mi-

Équipe	Substrat	Fréquence	Milieu	Configuration
S.J. Martin <i>et al.</i> [MFRS93]	Quartz coupe AT	5 MHz	Glycérol (de 1 à 21 cP)	liquide sur une face
B. Morray <i>et al.</i> [MLH ⁺ 02]	Quartz coupe AT	5 et 9 MHz	Couche de PMMA (de 1 à 10 μm)	film déposé par tournette
B. Jakoby <i>et al.</i> [JKS05]	Quartz coupe AT	5 MHz	Huiles minérales (SN85 et SN150)	immersion
A. Agoston <i>et al.</i> [AKJ05] et [AOJ05]	Quartz coupe AT	6 MHz	Huiles minérales et additif (copolymère olefin)	immersion

TABLE 1.1 – Caractéristiques des TSM utilisés en milieu liquide

crofluidique, les TSM sont principalement limités par leur faible sensibilité qui doit être compensée par un taux de recouvrement élevé du liquide à mesurer, et donc un volume important. L'objectif d'un microlitre apparaît difficile à atteindre avec cette technologie si l'on souhaite conserver une bonne sensibilité aux perturbations de surface.

1.3.2 Capteurs planaires à transducteurs interdigités

Les techniques de la microélectronique et la réalisation de transducteurs interdigités (IDT, pour *Inter Digital Transducer*) ont permis la fabrication de dispositifs à ondes acoustiques de surface. Dans ce type de capteur, l'énergie acoustique n'est plus répartie dans le volume du substrat comme dans un BAW mais concentrée en surface, généralement dans une épaisseur inférieure à la longueur d'onde. Cette particularité rend ces capteurs beaucoup plus sensibles aux perturbations de surface. Il existe plusieurs types d'ondes pouvant être générées à partir d'IDTs déposés sur un substrat piézoélectrique, nous nous limiterons cependant aux ondes les plus utilisées dans la littérature :

- les ondes de Rayleigh ;
- les modes de plaques ;
- les ondes de Love.

1.3.2.1 Ondes de Rayleigh

C'est par les travaux menés par White et Voltmer [WV65] à l'université de Berkeley sur les transducteurs interdigités que sont apparus les premiers dispositifs piézoélectriques à ondes de surface (SAW, pour *Surface Acoustic Wave*). L'onde générée est une onde de Rayleigh, dont le nom est associé à Lord Rayleigh qui la découvrit en 1887. Cette onde

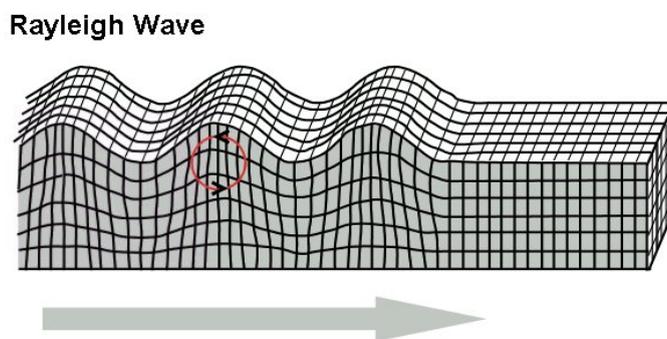


FIGURE 1.7 – Onde de Rayleigh.

possède à la fois une composante longitudinale et une composante transverse verticale comme illustré sur la figure 1.7. Cette particularité fait qu'il y a un couplage important entre le déplacement mécanique et le milieu directement en contact avec la surface. L'énergie acoustique est concentrée en surface, dans une épaisseur inférieure à la longueur d'onde, la conséquence étant une sensibilité très grande aux perturbations de surface.

La première application de cette technologie pour un capteur chimique est attribuée à Wohltjen et Dessy, pour des travaux parus en 1979 [WD79]. Ils utilisent alors une géométrie de type ligne à retard, constituée de deux IDTs séparés par un chemin de propagation. Le quartz et le Niobate de Lithium ($LiNbO_3$) sont utilisés comme matériaux pour le substrat piézoélectrique. La géométrie des transducteurs interdigités conduit à une fréquence de fonctionnement des capteurs voisine de 34 MHz. Les travaux présentés montrent une application à la chromatographie en phase gazeuse, avec des capteurs SAW nus ou bien recouverts d'une couche sensible. La détection d'hexane et de dodécane est rapportée avec succès par des mesures de variation de fréquence, pour des concentrations cependant importantes (entre 0.1 et 1 % en masse). La détermination des températures de transition vitreuse de polymères déposés en films sur le capteur est également rapportée.

La principale limitation des capteurs utilisant les ondes de Rayleigh concerne leur utilisation en milieux liquides. En effet, la polarisation particulière de ce type d'onde génère des ondes longitudinales dans le liquide avec pour conséquence des pertes très importantes. Ces pertes par propagation importantes limitent l'utilisation des capteurs à ondes de Rayleigh aux liquides très peu visqueux. Ils seront donc mis de côté durant le reste de ce manuscrit car peu adaptés à l'application visée.

1.3.2.2 Modes de plaque

Les capteurs à mode de plaque (APM, pour *Acoustic Plate Mode*) utilisent généralement une onde de polarisation transverse horizontale (SH, pour *Shear Horizontal*) et ont

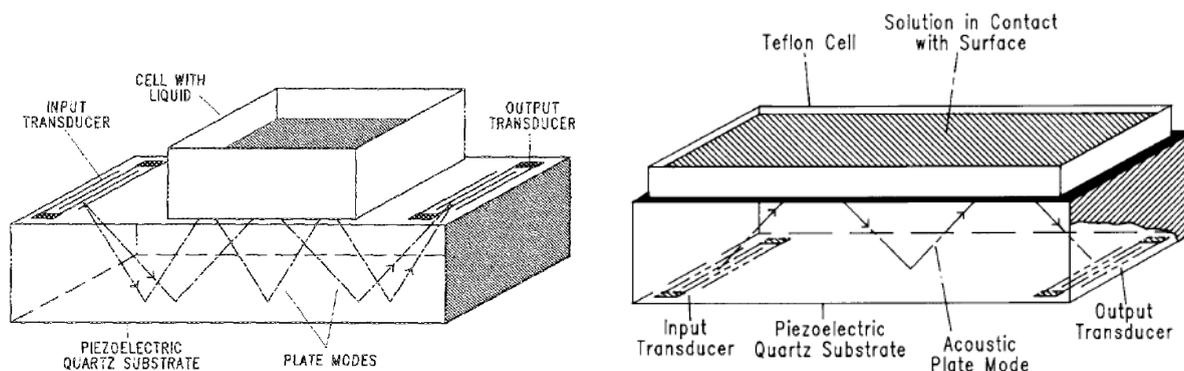


FIGURE 1.8 – Schémas des cellules utilisées par A.J. Ricco *et al.* Sur la figure de gauche le liquide est en contact avec la face munie des transducteurs interdigités. Sur la figure de droite le liquide est en contact avec l'ensemble de la face opposée aux IDTs - Extraits de [RM87, RMFN88].

été développés en partie pour répondre aux contraintes amenées par les environnements liquides. Ce sont par définition des capteurs à ondes de volume, car les déformations s'y effectuent dans l'ensemble du substrat. Ils utilisent cependant des IDTs semblables à ceux d'un SAW. Le substrat piézoélectrique agit ici comme un guide d'onde dans lequel l'énergie acoustique se répartit entre les faces inférieures et supérieures, entraînant des déplacements mécaniques sur les deux faces du substrat. La polarisation transverse permet un fonctionnement en milieu liquide avec des pertes par propagation limitées, et les SH-APM offrent l'avantage d'être sensibles aux perturbations sur les deux faces. Il est donc possible de ne recouvrir que la face opposée à celle comportant les IDTs de manière à s'affranchir de court-circuits dans le cas de liquides conducteurs. Tout comme les résonateurs TSM, les SH-APM souffrent d'une sensibilité à l'effet de masse inférieure aux SAW en raison de leur densité d'énergie comparativement plus faible en surface. Leur sensibilité est là encore dépendante de l'épaisseur du substrat, qui doit être suffisamment épais pour des raisons de robustesse.

Comparativement aux capteurs à ondes de volume que sont les TSM, les capteurs SH-APM offrent tout de même une sensibilité à l'effet de masse accrue en raison de leur fréquence de fonctionnement plus élevée, grâce à l'utilisation des IDTs.

Les travaux de Ricco en 1987 [RM87] font partie des premières publications sur l'utilisation de SH-APM en milieu liquide. L'influence de la viscosité et de la conductivité de différentes solutions y sont abordées, notamment des solutions aqueuses de glycérol et de l'acétone. Le liquide est confiné sur le chemin acoustique à l'aide d'une cellule qui isole les transducteurs comme illustré à la figure 1.8. La mesure des pertes acoustiques dues au couplage de l'onde acoustique avec le liquide montre une dépendance à la racine de la viscosité. La relation entre ces deux grandeurs est linéaire jusqu'à une viscosité d'en-

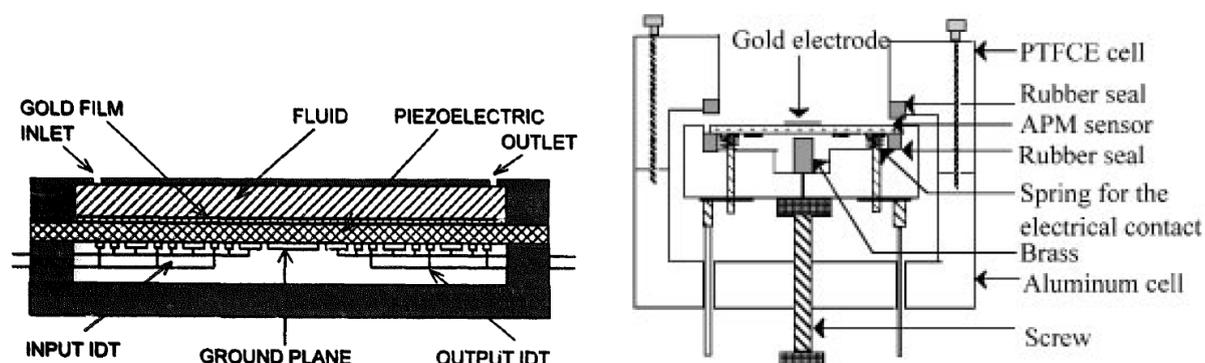


FIGURE 1.9 – Cellules utilisées par M.G. Schweyer (*gauche*) et F. Teston (*droite*). Dans les deux cas, le liquide est en contact avec la face opposée aux IDTs - Extraits de [SAMV96, TFTL98].

viron $50 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$. Au-delà, des phénomènes de viscoélasticité apparaissent et les pertes acoustiques saturent.

En 1996, M.G. Schweyer, J.C. Andle et leurs collaborateurs présentent une application à la détection de mercure dans l'eau potable [SAMV96]. Le capteur doit répondre à deux critères essentiels : une sensibilité suffisante pour détecter le taux limite de mercure dans l'eau, ainsi qu'une durée de vie de plusieurs mois, voire plusieurs années sans intervention extérieure. En utilisant deux SH-APM munis d'une cellule décrite à la figure 1.9, dont un agit comme référence afin de compenser les phénomènes de dérive et les variations dues à la température, ils obtiennent une sensibilité de l'ordre du microgramme par litre, suffisante pour atteindre les seuils de détection fixés.

Une publication de F. Teston *et al.* en 2000 [TFT+00] présente une application des SH-APM à la mesure de viscosité de solutions aqueuses de glycérol allant de 0 à 100 % de concentration massique. La fréquence de fonctionnement de leur capteur étant inférieure d'un ordre de grandeur à la fréquence de fonctionnement du SH-APM utilisé par A.J. Ricco, les réponses en atténuation et en phase sont linéaires par rapport à la racine de la viscosité sur l'ensemble des solutions, c'est-à-dire jusqu'à environ 1 Pa.s. L'élargissement de la gamme de mesure se fait cependant au détriment de la précision, car la sensibilité du SH-APM dépend directement de sa fréquence de fonctionnement.

Les travaux les plus récents sur la mesure de viscosité à l'aide d'un SH-APM ont été menés par J.C. Andle [AK04] et ont conduit à la commercialisation d'un capteur nommé *ViSmart* par la société *Vectron*. Peu d'informations sont disponibles dans la littérature à propos de ce capteur. Ce capteur SH-APM permet d'après la documentation technique de mesurer des viscosités allant de $3 \cdot 10^{-3}$ à 1 Pa.s, dans la mesure où le comportement des liquides reste newtonien.

La fréquence de fonctionnement de ce capteur se situant aux alentours de 160 MHz,

Équipe	Substrat	Fréquence	Milieu	Configuration
A.J. Ricco <i>et al.</i> [RM87]	Quartz coupe ST	159 MHz	Mesures de masse volumique et viscosité	Cellule 100 μL entre les IDTs
A.J. Ricco <i>et al.</i> [RMFN88]	Quartz coupe ST	158 MHz	Mesures de viscosité	Cellule Teflon 7 ml sur la face opposée aux IDTs
M.G. Schweyer <i>et al.</i> [SAMV96]	LiNbO ₃	50 et 91 MHz	Détection de mercure dans l'eau	Cellule sur la face opposée aux IDTs
F. Teston <i>et al.</i> [TFT ⁺ 00]	Quartz coupe ST	18MHz	Solutions aqueuses de glycérol	Cellule [TFTL98]
J.C. Andle [AK04]	inconnu	160MHz	Huiles	Piscine de 100 μL ou immersion

TABLE 1.2 – Caractéristiques des SH-APM utilisés en milieu liquide.

il est probable que peu de liquides de fortes viscosité puissent être considérés comme newtoniens. L'absence de résultats démontrant la capacité de ce capteur sur des liquides fortement visqueux ne nous permet pas d'en dire plus sur son fonctionnement. Il est toutefois à noter que ce capteur reste un des rares exemples de capteur à onde acoustique commercialisé pour une application en milieu liquide. Du point de vue de sa cellule, celle-ci se présente sous la forme d'une « piscine » sur la face opposée aux transducteurs, et nécessite un volume d'environ 100 μL de solution pour une mesure. Le capteur offre également la possibilité de fonctionner en immersion totale, ou bien en circulation à l'aide d'un capot.

1.3.2.3 Ondes de Lamb

Une onde de Lamb est un type d'onde acoustique se propageant dans un milieu d'épaisseur finie, dont chacune des faces est mise en mouvement. Les capteurs à ondes de Lamb sont relativement peu nombreux à être utilisés dans la littérature des capteurs fonctionnant en milieu liquide en raison de leur fragilité. Tout comme pour les TSM et les SH-APM, la sensibilité aux perturbations de surface d'un capteur à ondes de Lamb dépend directement de son épaisseur. Ce type de capteur possède néanmoins un potentiel intéressant pour la mesure de la masse volumique et de la viscosité. Vellekoop [VLSV94] publie en 1994 ses travaux sur un capteur à ondes de Lamb illustrant ce potentiel et dont les propri-

tétés principales sont regroupées dans le tableau 1.3. Des mesures de viscosité de solutions aqueuses de glycérol allant de 0 à 100% de concentration massique sont effectuées.

Référence	[VLSV94]
Auteur	M.J. Vellekoop
Type d'onde	Lamb
Substrat	Silicium/Aluminium/Oxyde de Zinc
Transducteurs	25 à 50 paires de doigts
λ	80 à 120 μm
W	2 à 3 mm
L_{cc}	30 à 60 λ
f_0	9 à 15, 5 MHz
Mesure	Oscillateur non-saturé à contrôle automatique de gain
Milieu	Solutions aqueuses de Glycérol

TABLE 1.3 – Caractéristiques des capteurs à ondes de Lamb utilisés par M.J. Vellekoop.

Les auteurs montrent ainsi que l'atténuation mesurée présente une dépendance à la racine du produit *fréquence * viscosité * masse volumique*, cependant cette dépendance montre rapidement une non-linéarité, contrairement à ce que prévoit la théorie pour la gamme de viscosité et la fréquence considérées. Les hypothèses évoquées par les auteurs pour expliquer cette différence sont :

- le glissement à l'interface solide/liquide dû au caractère très hydrophile de la surface du capteur, conduisant à l'impossibilité d'appliquer *l'hypothèse de non-glissement* (voir paragraphe 2.3.2) ;
- la viscosité effective plus élevée en raison de la rugosité de la surface.

Les auteurs soulignent le fait que cette saturation ne peut être due au temps de relaxation du liquide en raison de la fréquence de fonctionnement relativement faible, sans toutefois trouver d'autre explication à ce phénomène.

1.3.2.4 Ondes de Love

Lorsqu'un substrat est recouvert d'une couche mince, à la condition que la vitesse de propagation de l'onde de volume transverse horizontale dans cette couche soit inférieure à celle dans le substrat, une onde transverse horizontale dispersive appelée onde de Love peut se propager, comme illustré sur la figure 1.10.

L'énergie acoustique est alors confinée dans cette couche, qui porte le nom de couche guidante. L'amplitude des déplacements est supposée identique et maximale dans l'épaisseur de la couche guidante, et décroît de manière exponentielle dans le substrat piézo-électrique. La polarisation transverse horizontale rend le fonctionnement en milieu liquide possible car seul un couplage visqueux s'opère entre l'onde et le liquide. La majorité

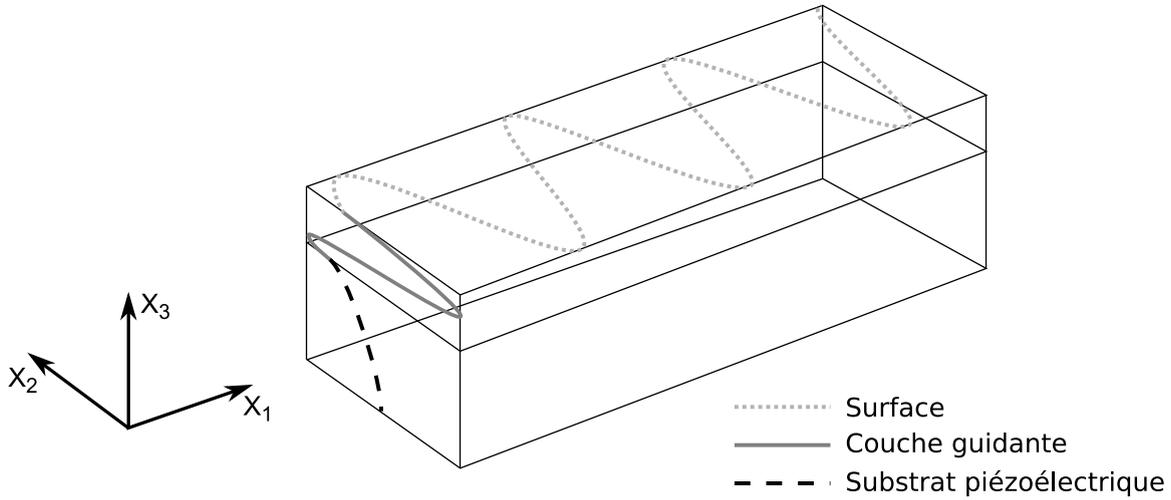


FIGURE 1.10 – Schéma de la structure spatiale nécessaire à la propagation d'une onde de Love. Représentation schématique des déplacements en surface, dans la couche guidante, ainsi que dans le substrat piézoélectrique.

de l'énergie étant confinée dans la couche guidante, la sensibilité aux perturbations des surface des dispositifs à ondes de Love est très élevée.

Le capteur à ondes de Love est basé sur le même principe que l'ensemble des capteurs à ondes acoustiques : une perturbation des conditions de propagation de l'onde va entraîner une modification de ses propriétés, en vitesse et en amplitude. Les performances intrinsèques d'un capteur à ondes de Love peuvent être déterminées par le calcul de sa sensibilité aux perturbations extérieures, et plusieurs sensibilités peuvent être définies en fonction du domaine d'application du capteur. La sensibilité la plus utilisée est la sensibilité à l'effet de masse, qui permet d'évaluer la variation de vitesse de propagation de l'onde de Love en fonction d'un ajout de masse sur le chemin de propagation. Cette sensibilité, que nous noterons S_m^v [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$] peut s'exprimer ainsi :

$$S_m^v = \frac{\Delta V}{V_0} \frac{A}{\Delta m} \quad (1.1)$$

Avec ΔV [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] la variation de vitesse de phase entraînée par l'ajout d'une masse Δm [kg] sur une surface A [m^2], V_0 [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] représentant la vitesse de phase du dispositif avant la perturbation. La sensibilité à l'effet de masse est un des critères les plus utilisés pour estimer la performance d'un capteur à ondes acoustiques, et permet souvent la comparaison entre des capteurs issus de technologies différentes.

Dans une application à la mesure des propriétés physiques de milieux liquides, la sensibilité à l'effet de masse n'est pas le critère de performance le plus approprié. Il devient plus judicieux en effet de définir des critères de sensibilité à la masse volumique ainsi qu'à

la viscosité. Comme nous le verrons par la suite, la réponse d'un capteur à ondes de Love est considérée comme étant linéaire par rapport à la racine du produit (*viscosité*masse volumique*) tant que le liquide peut être considéré comme étant newtonien. La sensibilité du capteur aux propriétés physiques du liquide peut alors être définie comme étant :

$$S_{\sqrt{\eta\rho}}^v = \left| \frac{\Delta V}{V_0} \frac{1}{\Delta\sqrt{\eta\rho}} \right| \quad (1.2)$$

Avec ρ [kg.m⁻³] la masse volumique du liquide et η [Pa.s] sa viscosité en régime newtonien. Les capteurs à ondes de Love sont particulièrement étudiés pour des applications biochimiques en raison de leur grande sensibilité et de leur capacité à fonctionner en milieu liquide. Dans le cas de détection sélective, une couche supplémentaire appelée couche sensible est déposée sur la couche guidante du capteur. Le rôle de cette couche sensible est de capter le ou les composés souhaités. Les critères de performance des couches sensibles sont :

- leur affinité avec le ou les composés, qui influence la sensibilité du capteur et donc son *seuil de détection* ;
- leur sélectivité, c'est-à-dire leur capacité à discriminer le composé que l'on souhaite détecter parmi d'autres ;
- la réversibilité : la couche sensible doit être capable de sorber puis désorber le composé afin de pouvoir être réutilisée ;
- la durée de vie, la couche idéale ne devant pas voir ses caractéristiques changer au cours du temps. Ce critère est peu connu pour les couches polymères, dont les capacités de vieillissement sont rarement connues aux épaisseurs mises en jeu (de l'ordre du micromètre).

Les premières applications de capteurs à ondes de Love ont été réalisées en 1992 par G. Kovacs et M.J. Vellekoop au sein de la *Delft University of Technology*, située à Delft aux Pays-Bas. Leur première publication [KLVV92] rapporte une étude de la sensibilité à l'effet de masse d'un dispositif à ondes de Love. L'effet de masse est réalisé en déposant une couche de résine photosensible sur le chemin acoustique. La sensibilité atteinte est relativement faible, en raison d'une couche guidante d'épaisseur inférieure à l'épaisseur théorique optimale. Cette limitation en épaisseur est due à des contraintes technologiques empêchant les auteurs d'atteindre la valeur souhaitée.

La publication de Kim ([Kim92]) parue en 1992 traite de la modélisation des effets d'un fluide visqueux sur la propagation de l'onde de Love pour des dispositifs multicouches. Dans cette approche purement théorique, deux méthodes sont comparées :

- le calcul exact, qui nécessite la résolution d'une équation transcendante et qui ne permet pas d'obtenir une relation explicite entre vitesse de phase et atténuation de

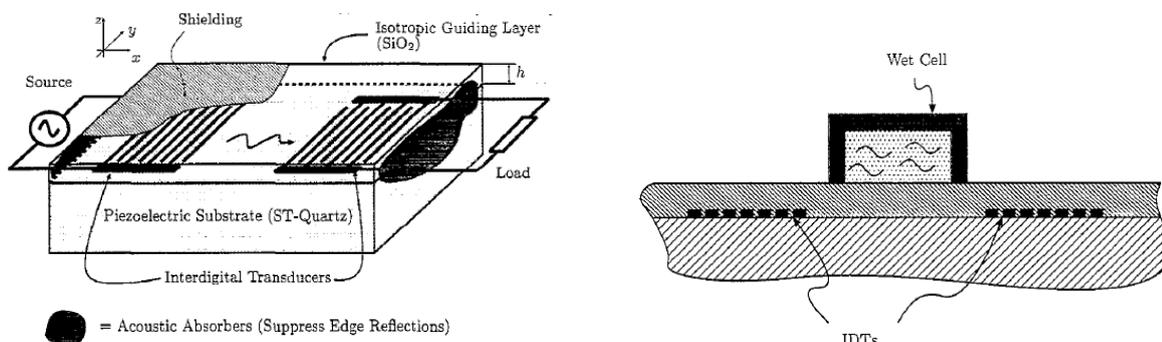


FIGURE 1.11 – Comparaison des deux techniques employées par B. Jakoby pour limiter l'influence du milieu liquide sur les IDTs - Extrait de [JV98].

- l'onde en fonction des propriétés de masse volumique et de viscosité du liquide ;
- le calcul asymptotique, plus simple à mettre en œuvre, mais qui n'est valide que pour des liquides faiblement visqueux.

Les travaux menés par Gizeli et ses collaborateurs à l'*Institute of Biotechnology* de l'Université de Cambridge explorent des aspects plus orientés biologie et détection. Les premières communications scientifiques sur les capteurs à ondes de Love de son équipe paraissent en 1995 [GLL95].

Une monocouche auto-assemblée (SAM, pour *Self Assembly Monolayer*) de Thiol est déposée par immersion sur la couche d'or de surface, puis le capteur est exposé à une dispersion de vésicules unilamellaires (palmitoyl-oleoyl-glycerol-3-phosphatidylcholine, ou POPC) dans de l'eau. Selon le caractère hydrophile ou hydrophobe de la couche SAM, les vésicules viennent se greffer en monocouche ou en bicouche. Les variations de phase mesurées montrent qu'un simple effet de masse ne permet pas de caractériser la réponse du capteur, et que les propriétés viscoélastiques de la couche déposée devraient être prises en considération.

Les travaux de B. Jakoby publiés en 1998 dans [JV98] font partie des plus complets sur l'étude de liquides visqueux à l'aide de capteurs à ondes de Love. Dans cette publication, la réponse d'un dispositif à des solutions aqueuses de glycérol est étudiée, ainsi qu'une comparaison de deux techniques pour limiter l'influence du milieu liquide sur les IDTs comme indiqué à la figure 1.11.

La modélisation de la propagation de l'onde en fonction des propriétés physiques du liquide par la théorie des perturbations développée par Auld y est explicitée. Les mesures de pertes montrent une bonne corrélation avec la théorie des perturbations pour les solutions aqueuses de Glycérol dont la viscosité n'excède pas 0.03 Pa.s (soit 30 cP). Pour des viscosités supérieures, le comportement viscoélastique des solutions devient apparent, et le modèle newtonien ne suffit plus à décrire la réponse. Le modèle maxwellien permet de

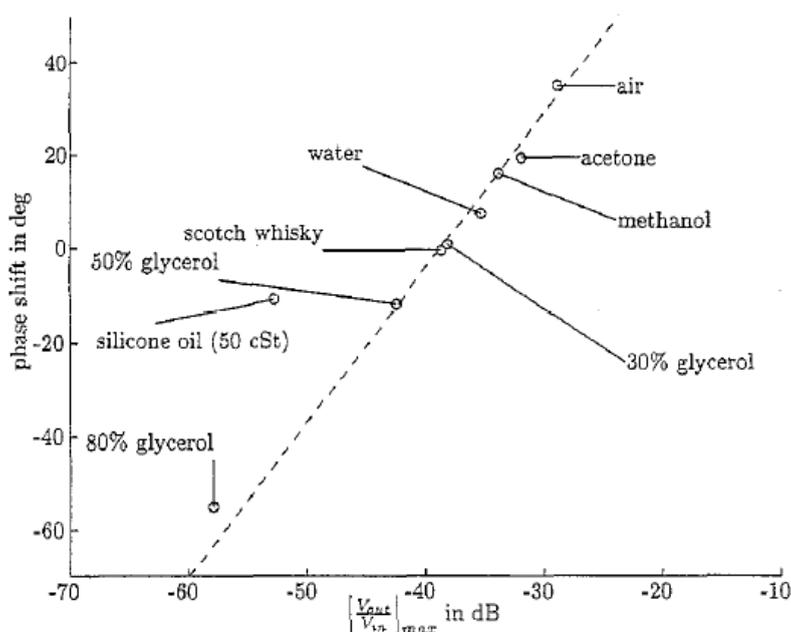


FIGURE 1.12 – Tracé des variations de phase, exprimées en degrés, d'un capteur à ondes de Love par rapport aux pertes par insertion ($\frac{V_{out}}{V_{in}}$), exprimées en dB, pour différents liquides. Les liquides situés sur la droite ont un comportement newtonien, les liquides situés en dehors ont un comportement non-newtonien - Extrait de [JV98].

s'approcher de manière plus satisfaisante des mesures expérimentales, mais demeure imparfait. Les écarts importants entre simulation et pratique sont d'après les auteurs causés par :

- la méconnaissance des constantes de rigidité du SiO_2 déposé par PECVD ;
- l'attribution d'un seul module de rigidité transverse pour toutes les solutions aqueuses de glycérol.

La présence d'un milieu liquide sur les transducteurs influence l'admittance des transducteurs interdigités et est mise en évidence dans [JVV97]. Cette influence est dépendante des propriétés diélectriques du liquide, et peut perturber fortement la génération des ondes acoustiques. Afin de contourner cette limitation, deux stratégies différentes sont comparées par les auteurs :

- la première méthode consiste à déposer un blindage métallique sur la couche guidante [JVV97] ;
- la seconde méthode utilisée consiste à coller sur la couche guidante une cellule qui isole mécaniquement les transducteurs du milieu liquide [CJB⁺98].

C'est la seconde méthode qui apporte les résultats les plus intéressants, autant en termes de pertes ajoutées que de réflexions de l'onde.

Une méthode permettant de définir si le liquide se comporte de manière newtonienne

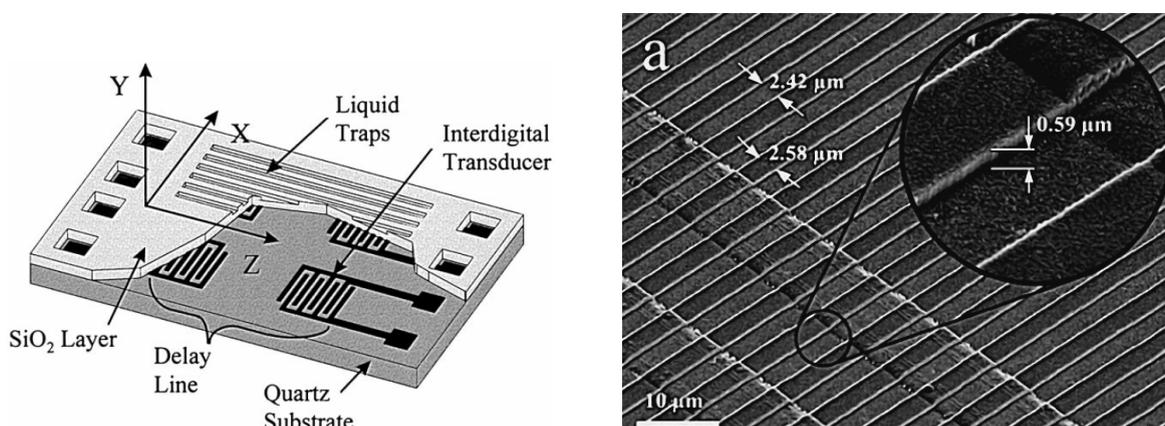


FIGURE 1.13 – Schéma (*Gauche*) et photographie au microscope électronique à balayage des capteurs à surface corruguée utilisés par F. Herrmann - Extrait de [HHB99].

est décrite : le tracé des variations des pertes d'insertion en fonction du nombre d'onde (lié à la fréquence d'oscillation du système) doit donner une droite passant par l'origine pour un liquide newtonien. Les points de mesure s'écartant de cette droite de référence peuvent être considérés comme possédant un comportement non-newtonien.

L'équipe de F. Herrmann publie en 1999 des travaux très intéressants sur des dispositifs à ondes de Love capables de déterminer à la fois la masse volumique mais aussi la viscosité de liquides [HHB99]. Pour y parvenir, ils gravent des sillons (voir figure 1.13) directement dans la couche guidante de SiO₂, ce qui a pour effet de piéger le liquide en surface. En utilisant des sillons de faibles dimensions, le liquide piégé ne peut plus être mis en mouvement par l'onde acoustique, et les variations de vitesse et d'atténuation de l'onde deviennent principalement dépendantes de la masse volumique et non plus de la viscosité. En utilisant une ligne à retard lisse, et une possédant une surface corruguée, les auteurs parviennent à discriminer des liquides en fonction à la fois de leur viscosité et de leur masse volumique.

Les travaux de McMullan [MMGL00], publiés en 2000, proposent une étude approfondie de la sensibilité de la fréquence à l'effet de masse S_m^f [m².kg⁻¹] des capteurs à ondes de Love. Cette sensibilité, définie comme étant la variation de fréquence Δf [Hz] par rapport à la fréquence de référence (dispositif nu) f_0 [Hz] en déposant une couche de matière d'épaisseur h [m] et de masse volumique ρ [kg.m⁻³], s'exprime de la manière suivante :

$$S_m^f = \frac{1}{f_0} \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{h\rho}$$

La figure 1.14 montre l'influence de la viscosité sur la valeur absolue de la sensibilité en fréquence à l'effet de masse S_m^f pour des solutions aqueuses de glycérol. Le modèle

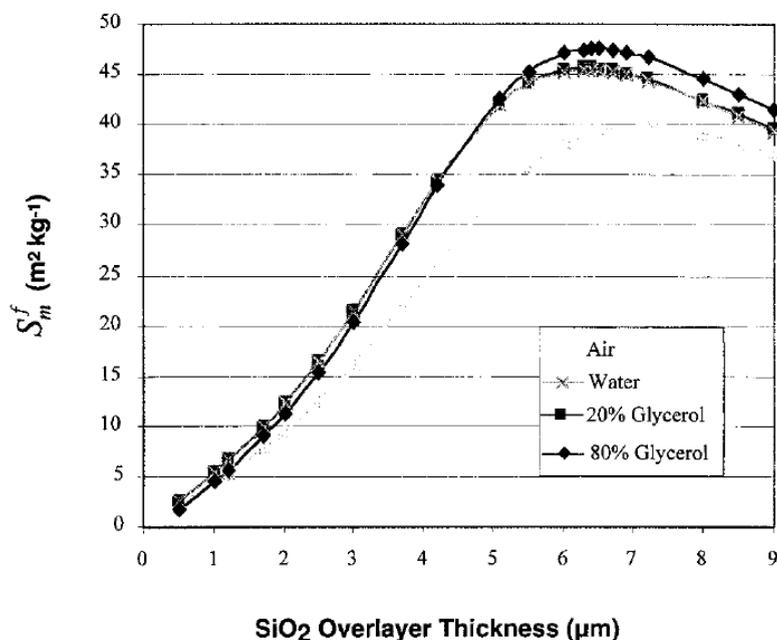


FIGURE 1.14 – Étude de la sensibilité à l'effet de masse en fonction du milieu - Extrait de [MMGL00].

présenté montre une augmentation du maximum de sensibilité (obtenu à la valeur optimale du rapport $\frac{h}{\lambda}$) avec la viscosité du milieu liquide. Cette augmentation est justifiée par la profondeur de pénétration de l'onde acoustique qui augmente avec la viscosité : l'énergie jusqu'alors confinée dans la couche guidante est répartie également dans le liquide.

Une publication de Melzak [MMN⁺02] parue en 2002 présente une étude de la masse moléculaire ainsi que des temps de relaxation de solutions aqueuses de PEG (pour *poly-éthylène glycol*). Une première manipulation avec des solutions aqueuses de glycérol met en évidence la relation linéaire entre les pertes par insertion et le pourcentage en masse de glycérol dans l'eau, pour des concentrations massiques allant jusqu'à environ 10%, soit 1.31 cP à 20°C. La mesure des pertes est ensuite effectuée pour des solutions aqueuses de PEG 300, PEG 600, PEG 3350, PEG 8000 et PEG 20000, le nombre indiquant la masse moléculaire [g.mol⁻¹] du PEG à l'état pur. Pour une masse moléculaire donnée, les pertes acoustiques varient toujours linéairement avec l'augmentation de la concentration massique de PEG sur l'intervalle testé (jusqu'à 6% de concentration massique). Cependant la pente est différente selon la masse moléculaire, comme illustré à la figure 1.15. Le tracé des pertes acoustiques à iso-concentration (5% en masse) pour les différentes masses moléculaires montre une zone de saturation, dépendante de la fréquence de fonctionnement du capteur. Les auteurs expliquent cette saturation par le temps de rotation des molécules de PEG dans la solution qui devient trop long par rapport à la période d'oscillation.

L'équipe de G. McHale, F. Martin et M.I. Newton de la *The Nottingham Trent Univer-*

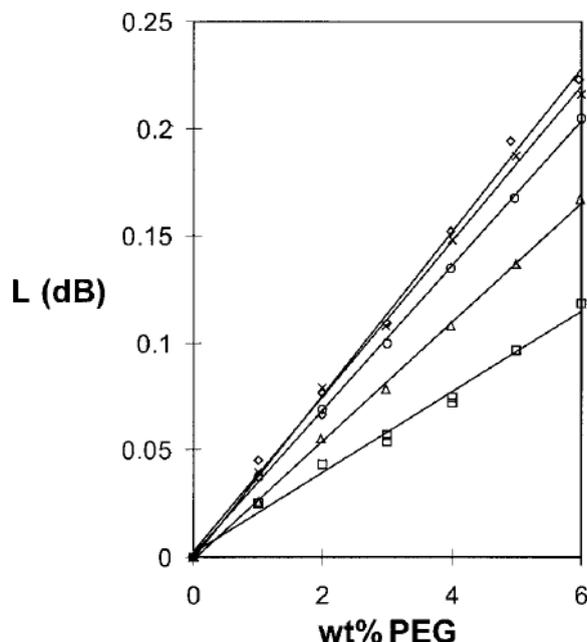


FIGURE 1.15 – Pertes dues à l’ajout de PEG dans l’eau pour différentes masses moléculaires - Extrait de [MMN⁺02].

sity publiée en 2003 [NMM03] une étude comparative de la sensibilité à l’effet de masse et à la viscosité des trois premiers modes de l’onde de Love. L’obtention de différents modes de propagation se fait en augmentant l’épaisseur de la couche guidante. Les auteurs montrent que les sensibilités à l’effet de masse ainsi qu’à la viscosité des modes supérieurs de l’onde de Love sont inférieures d’un facteur deux à trois par rapport au mode fondamental. L’intérêt des modes supérieurs de l’onde de Love est la possibilité d’utiliser des couches guidantes d’épaisseur importante, ce qui est parfois rendu obligatoire par la nature même de la couche, comme pour les matériaux de type MIP (pour *Molecular Imprinted Polymer*). L’atténuation plus importante induite par l’augmentation de l’épaisseur de couche guidante limite cependant cet intérêt à des cas spécifiques où l’épaisseur ne peut être diminuée suffisamment pour exciter le mode fondamental de l’onde de Love.

Dans [MMN04], F. Martin *et al.* comparent les sensibilités à l’effet de masse ainsi qu’à la viscosité d’un capteur à ondes de Love en mesurant la vitesse de phase ainsi que la vitesse de groupe de l’onde. La réponse du capteur à des solutions aqueuses de poly(éthylène glycol) fait apparaître une plus grande sensibilité aux variations de viscosité de la vitesse de groupe par rapport à la vitesse de phase, spécialement sur des épaisseurs de couche guidante importantes.

Les travaux de A. Turton [TBW06] en 2006 reprennent l’idée présentée par F. Herrmann [HHB99] sur les capteurs à ondes de Love à surfaces corruguées. La configuration adoptée est identique, à savoir un capteur muni de deux lignes à retard. Une ligne à re-

tard munie d'une couche guidante lisse sert de ligne de référence, la seconde possédant des tranchées gravées permettant le piégeage du liquide. Les auteurs effectuent des mesures de masse volumique sur des alcools puis sur des solutions aqueuses de sucre. L'ensemble du capteur étant recouvert de liquide, des phénomènes dus à la forte permittivité des liquides apparaissent rapidement et de manière importante, notamment en raison de la couche guidante très fine qui ne permet pas une bonne isolation des IDTs. Malgré ce phénomène, les auteurs parviennent à mesurer de faibles variations de masse volumique pour un même type de liquide.

1.4 Considérations sur les milieux liquides

Au travers de la section précédente, nous avons pu voir différentes applications de capteurs à ondes acoustiques dédiées à la caractérisation des propriétés physiques de liquides, en particulier la viscosité et dans une moindre mesure la masse volumique. La majorité des travaux présentés dans la littérature rapporte des mesures effectuées sur des solutions aqueuses de glycérol, et quelques auteurs se sont intéressés à l'étude d'huiles (Jakoby) et à l'étude de polymères en solution (Gizeli). La hiérarchie de sensibilité aux perturbations de surface des capteurs à ondes acoustiques déterminée par Kovacs en 1992 [KV92] est toujours d'actualité, et le classement par sensibilités croissantes demeure le suivant :

- capteurs à ondes de volume (QCM) ;
- capteurs à modes de plaque (SH-APM) ;
- capteurs à ondes de Love.

En ce qui concerne l'intégration des capteurs dans un environnement microfluidique, les deux derniers cités offrent la meilleure potentialité car ils permettent de faire circuler le liquide sur la zone sensible sans avoir à fonctionner en immersion. Les SH-APM offrent l'avantage supplémentaire de l'isolation des IDTs du liquide de test grâce à leur sensibilité sur les deux faces. Les capteurs à ondes de Love nécessitent quant à eux l'utilisation d'une cellule permettant d'isoler les IDTs du liquide.

La fréquence de fonctionnement des capteurs à ondes acoustiques se situant entre la dizaine et la centaine de MHz, des non-linéarités apparaissent rapidement dans les réponses pour les liquides fortement visqueux. Ces non-linéarités trouvent majoritairement leur explication dans le temps de relaxation des liquides qui devient proche du temps de sollicitation de l'onde acoustique. Le liquide se comporte alors de manière non newtonienne, ce qui revient à dire que la relation entre contraintes et déformations devient dépendante de la fréquence. Peu d'auteurs ont cependant poussé l'étude dans ces parties

non linéaires, et c'est l'axe de recherche que nous nous sommes fixés durant ces travaux. Une des limitations rencontrée par les auteurs lors de mesures en milieux fortement visqueux est l'atténuation de l'onde, qui devient trop importante pour pouvoir obtenir un signal de sortie suffisamment élevé. Pour contourner cette limitation, nous avons développé une cellule microfluidique permettant à la fois d'isoler les IDTs du liquide et de limiter la zone de perturbation sur le chemin acoustique. Notre but sera à la fois d'aller explorer le comportement d'un capteur à ondes de Love face à des liquides fortement viscoélastiques, et également d'étudier plus en détail son comportement face à des solutions de polymères.

Équipe	Laboratoire	Structure	Milieu	Configuration
G. Kovacs [KLVV92]	<i>Delft</i> <i>University of</i> <i>Technology,</i> Pays-Bas	Quartz coupe ST/SiO ₂	Résine photosensible	Dépôt de film
E. Gizeli [GLL95]	<i>University of</i> <i>Cambridge,</i> <i>Institute of</i> <i>Biotechnology,</i> Angleterre	Quartz coupe Y / Novolac + Au	Monocouches de lipides	Immersion, blindage par couche d'or
B. Jakoby [JV98]	<i>Delft</i> <i>University of</i> <i>Technology,</i> Pays-Bas	Quartz coupe ST/SiO ₂	Solutions aqueuses de Glycérol	Cellule isolant les IDTs ou blindage par couche d'or
F. Herrmann [HHB99]	<i>Technical</i> <i>University of</i> <i>Braunschweig,</i> <i>Institute for</i> <i>Microtechno-</i> <i>logy,</i> Allemagne	Quartz coupe ST/SiO ₂	Alcanes, alcènes, diesel	Liquide recouvrant le capteur, surface corruguée
K.A. Melzak [MMN+02]	<i>University of</i> <i>Cambridge,</i> <i>Institute of</i> <i>Biotechnology,</i> Angleterre	Quartz coupe Y/PMMA	Solutions aqueuses de poly(éthylène glycol)	Cellule en PMMA isolant les IDTs
M.I. Newton [NMM03]	<i>The</i> <i>Nottingham</i> <i>Trent</i> <i>University,</i> <i>School of</i> <i>Science,</i> Angleterre	Quartz coupe ST/résine photosensible S1813	Solutions aqueuses de poly(éthylène glycol)	Cellule isolant les IDTs
F. Martin [MMN04]	<i>The</i> <i>Nottingham</i> <i>Trent</i> <i>University,</i> <i>School of</i> <i>Science,</i> Angleterre	Quartz coupe ST/résine photosensible S1813	Solutions aqueuses de poly(éthylène glycol)	Cellule isolant les IDTs
A. Turton [TBW06]	<i>University of</i> <i>Durham,</i> <i>Microsystems</i> <i>Technology</i> <i>Group,</i> Angleterre	Quartz coupe ST/polyimide	Alcools, solutions aqueuses de sucrose	Liquide recouvrant le capteur, surface corruguée

TABLE 1.4 – Caractéristiques des capteurs à ondes de Love utilisés en milieu liquide.

Chapitre 2

Fluides complexes et microfluidique

Sommaire

2.1	Éléments de rhéologie	48
2.1.1	Définition des notions de viscosité	48
2.1.2	Cas des solides élastiques	50
2.1.3	Cas des fluides	50
2.1.4	Matériaux viscoélastiques	51
2.2	Fluides non-newtoniens	52
2.2.1	Cas des polymères	52
2.2.2	Courbes d'écoulement typiques	52
2.2.3	Sollicitations périodiques	54
2.2.4	Enchevêtrements de chaînes moléculaires	59
2.3	Spécificités des écoulements en microfluidique	60
2.3.1	Hypothèse des milieux continus	61
2.3.2	Régime d'écoulement	61
2.3.3	Lois constitutives	62
2.3.4	Techniques de mélange	67

2.1 Éléments de rhéologie

La rhéologie est définie comme étant la science de la matière en écoulement. C'est Eugène Cook Bingham qui proposa cette terminologie en 1929, suite à l'émergence des matériaux polymères dont les propriétés mécaniques singulières d'écoulement imposèrent alors des mesures particulières. L'étude rhéologique de la matière consiste à observer, à mesurer et à modéliser les relations entre contraintes et déformations. Cette science recouvre un large panel de domaines d'applications : produits alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques, encres de sérigraphie, peintures, métaux, alliages, plastiques mais également bitumes, boues, roches... La rhéologie couvre un spectre de matériaux aux aspects et aux propriétés très vastes de par les échelles de temps très différentes (de la seconde pour des liquides peu visqueux, jusqu'aux années pour des roches par exemple).

2.1.1 Définition des notions de viscosité

2.1.1.1 Viscosité dynamique

La viscosité est une grandeur permettant de caractériser la capacité de la matière à s'écouler. Il existe plusieurs types de viscosités en fonction du type de la contrainte appliquée : les viscosités de compression, d'élongation, de cisaillement, de rotation en sont autant d'exemples. Dans la pratique, la viscosité la plus communément utilisée est la viscosité de cisaillement : c'est la viscosité que nous utiliserons désormais dans l'ensemble du manuscrit.

La viscosité est généralement admise comme étant une mesure de la résistance à la déformation sous l'action d'une contrainte de cisaillement. Un liquide peu visqueux tel que l'eau s'écoulera facilement, tandis qu'un liquide fortement visqueux tel que le miel aura des difficultés à s'écouler. Lorsqu'un fluide est soumis à une déformation, les contraintes engendrées sont indépendantes de l'amplitude de déformation. Elles sont par contre dépendantes de la vitesse (ou taux) de déformation. Pour illustrer cette propriété, l'exemple classiquement utilisé est celui d'un fluide enfermé entre deux plaques parallèles planes (figure 2.1), espacées d'une distance h et de dimensions supposées suffisamment grandes pour ne pas rencontrer d'effets de bord. La plaque supérieure mobile est déplacée dans son propre plan à la vitesse V . Sous l'effet de la viscosité, une force \vec{F} s'exerce sur la plaque fixe. La viscosité dynamique, également connue sous le nom de viscosité apparente, est alors définie par la relation suivante :

$$\frac{F}{S} = \mu \frac{V}{h} \quad (2.1)$$

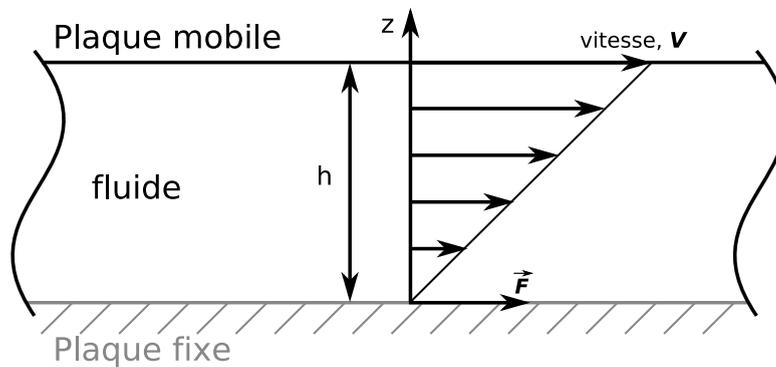


FIGURE 2.1 – Définition de la viscosité.

Avec F la force exercée sur la plaque fixe [N], S la surface en contact avec le liquide [m^2], μ la viscosité dynamique [Pa.s], V la vitesse de déplacement de la plaque supérieure [$m.s^{-1}$] et h la distance séparant les plaques [m].

Le membre de gauche de l'équation 2.1 représente la contrainte de cisaillement exercée sur le fluide. Le rapport V/h a la dimension inverse d'un temps : c'est le gradient de vitesse présent dans l'écoulement, appelé taux de cisaillement. La viscosité dynamique a donc la dimension d'une pression par unité de temps [Pa.s]. D'autres unités sont fréquemment rencontrées dans la littérature, et sont liées comme indiqué ci-dessous :

- unités courantes : $1 Pa.s = 1 kg.m^{-1}.s^{-1} = 1000 cP(\text{centipoise})$;
- anciennes unités : $1 Pl(\text{Poiseuille}) = 10 P(\text{Poises}) = 10 dyn.s.cm^{-2}$.

L'eau possède à titre d'exemple une viscosité de 1.10^{-3} Pa.s à une température de $20^\circ C$, le glycérol pur possédant quant à lui une viscosité d'environ 1 Pa.s à cette même température.

2.1.1.2 Viscosité cinématique

La viscosité cinématique, notée ν , est définie par rapport à la viscosité dynamique d'un fluide par la relation suivante :

$$\nu = \mu/\rho$$

ρ étant la masse volumique du matériau [$kg.m^{-3}$].

Elle s'exprime en [$m^2.s^{-1}$] dans le système international. Elle est également exprimée en *stokes* [S ou St], ou plus généralement en *centistokes* [cSt] suite aux travaux de Georges Gabriel Stokes, également connu pour l'équation de Navier-Stokes.

$$1 S = 100 cSt = 1 cm^2.s^{-1} = 1.10^{-4} m^2.s^{-1}$$

2.1.2 Cas des solides élastiques

Lorsqu'un corps solide est soumis à une contrainte externe de faible amplitude, il subit une déformation, puis retourne à sa forme initiale : ce comportement est appelé élastique. La déformation causée par la contrainte externe conduit à un étirement des liaisons intermoléculaires dans le solide, créant des contraintes internes. Lorsque les contraintes internes contrebalancent la contrainte externe, le solide est alors à l'état d'équilibre. Du fait des petits déplacements mis en jeu, l'état d'équilibre s'établit de manière très rapide. Dans le cas d'un solide anisotrope purement élastique, contrainte et déformation sont liées par la loi de Hooke :

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl}, \text{ avec } i, j, k, l = 1 \text{ à } 3 \quad (2.2)$$

avec :

- T_{ij} : tenseur des contraintes ;
- c_{ijkl} : tenseur des rigidités ;
- S_{kl} : tenseur des déformations.

Des éléments d'analyse tensorielle peuvent être trouvés dans les ouvrages de J.F. Nye [Nye57] ou plus récemment de E. Dieulesaint [DR74]. Bien qu'elle convienne dans un certain nombre de cas, la loi de Hooke échoue cependant à modéliser certains solides complexes, pour lesquels la relation entre contrainte et déformation n'est plus linéaire.

2.1.3 Cas des fluides

Un fluide se déforme également sous l'action d'une contrainte externe. L'arrêt de la contrainte, contrairement au cas d'un solide élastique, ne se traduit cependant pas par un retour à la configuration d'origine. La déformation du fluide est due à la grande mobilité des molécules le constituant. Cette déformation est retardée par l'apparition de frictions internes qui conduisent au bout d'un certain temps à un état d'équilibre. Un tel fluide peut être décrit rhéologiquement par la loi de Newton :

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2.3)$$

σ étant la contrainte [Pa], η la viscosité dynamique [Pa.s] et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement [s^{-1}], défini comme étant la dérivée de la déformation γ par rapport au temps.

Cette relation n'est valable que pour les fluides pour lesquels la relation entre contrainte et déformation est linéaire, et donc indépendante du taux de déformation. Le tracé de σ en fonction de $\dot{\gamma}$ figure 2.2, appelé courbe d'écoulement, est alors une droite passant par l'origine, la pente de cette droite représentant la viscosité absolue η . Les fluides visqueux

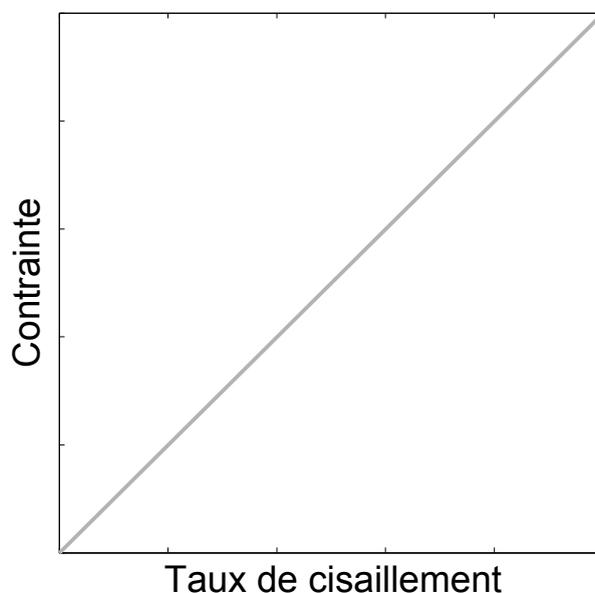


FIGURE 2.2 – Courbe d'écoulement typique d'un fluide newtonien représentant l'évolution de la contrainte σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$.

échappant à la loi de Newton sont appelés fluides non-newtoniens, et leur viscosité dynamique, ou apparente, est alors généralement décrite par μ (Cf. définition de la viscosité, section 2.1.1).

2.1.4 Matériaux viscoélastiques

Les solides élastiques dont le comportement ne peut être décrit par la loi de Hooke, tout comme les fluides visqueux dont le comportement ne peut être décrit par la loi de Newton, sont appelés viscoélastiques. Les matériaux polymères sont connus pour être fortement viscoélastiques de par leur constitution moléculaire faite de longues chaînes. Ces matériaux de structure complexe possèdent à la fois des propriétés élastiques et visqueuses. Leur comportement est dépendant du temps caractéristique de la déformation, et pour la majorité des matériaux :

- plus la déformation est rapide, plus sa réponse sera proche d'un matériau élastique ;
- plus la déformation est lente, plus sa réponse sera proche d'un matériau visqueux.

La vitesse de la déformation, ou taux de déformation, est bien entendu à comparer au temps de relaxation du matériau considéré, c'est-à-dire le temps mis par le matériau pour retourner à l'état d'équilibre après avoir subi une déformation. Le temps de relaxation peut varier sur une plage très large, de 10^{-10} s pour de l'eau, à 10^{13} s (soit des siècles) pour une roche.

2.2 Fluides non-newtoniens

2.2.1 Cas des polymères

Un polymère peut être défini comme une longue chaîne moléculaire constituée d'unités de répétition appelés *monomères*, constituant ainsi une *macromolécule*. Le nombre de monomères constituant la chaîne dépend du taux de réticulation du polymère. Il est ainsi possible, à partir d'un monomère, de réaliser un polymère dont la longueur de chaîne sera différente. Cette longueur de chaîne peut être reliée à la masse moléculaire du polymère. En effet, pour un même monomère, plus la longueur de chaîne sera grande, plus la masse d'une molécule de polymère sera importante. Pour déterminer la masse moléculaire d'un polymère, il est nécessaire de prendre en compte la spécificité de sa structure en macromolécules. Dans un échantillon de polymère, toutes les chaînes ne possèdent pas rigoureusement le même nombre d'atomes, et donc pas la même masse moléculaire. Certaines chaînes possèdent quelques atomes de plus, d'autres quelques atomes de moins : la masse moléculaire doit être considérée comme une distribution de masses moléculaires, qui est généralement gaussienne mais peut suivre d'autres lois de distribution, comme illustré par la figure 2.3. La détermination de la masse moléculaire d'un polymère doit être exprimée comme une valeur moyenne, qui peut être définie de plusieurs manières différentes. Notons N le nombre de molécules et M la masse moléculaire d'une molécule de polymère :

- la masse moléculaire moyenne en nombre, notée M_n , est définie comme le rapport de la masse totale des macromolécules contenues dans un échantillon sur le nombre de macromolécules total : $M_n = \sum N_i M_i / \sum N_i$;
- la masse moléculaire moyenne en poids, notée M_w , est une moyenne pondérée tenant compte du fait que les macromolécules les plus grandes contiennent davantage de la masse totale de l'échantillon que les macromolécules de tailles inférieures : $M_w = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$;
- la masse moléculaire moyenne en viscosité, notée M_η , est calculée à partir des viscosités du polymère en solution.

Dans le cas de la distribution tracée en pointillés à la figure 2.3, la masse moléculaire moyenne en nombre indique une valeur qui correspond à une taille de macromolécule absente de l'échantillon.

2.2.2 Courbes d'écoulement typiques

Les fluides newtoniens, décrits dans la section 2.1.3, se caractérisent par une relation linéaire entre contrainte et taux de déformation. Il existe en pratique peu de liquides

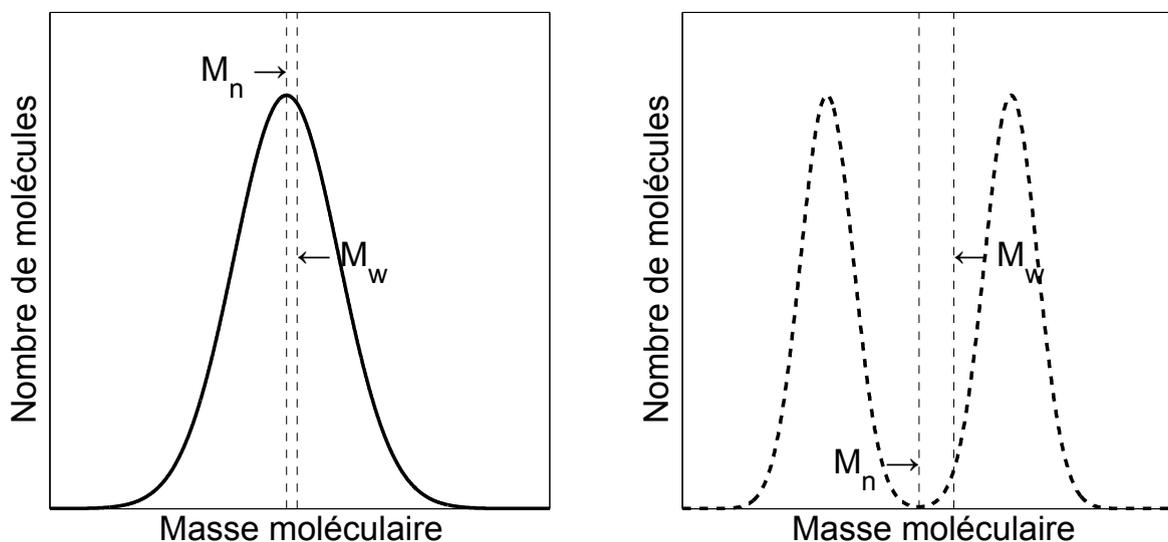


FIGURE 2.3 – Exemples de distributions de masses moléculaires : représentation du nombre de molécules en fonction de la masse moléculaire. La courbe en trait plein représente une distribution gaussienne, celle en pointillés représentant un exemple de distribution non triviale.

répondant à ce type de comportement dès lors que les sollicitations deviennent très rapides (quelques nano-secondes), à l'exception de l'eau, ou de dispersions très diluées dans des solvants newtoniens, et ce dans le cas de faibles contraintes. Les autres fluides sont qualifiés de non-newtoniens [Fer80a]. Il existe plusieurs comportements caractéristiques qui sont détaillés sur la figure 2.4 :

- la courbe (a) illustre la relation linéaire entre contrainte et taux de cisaillement, caractéristique d'un fluide newtonien ;
- la courbe (b) montre le comportement d'un fluide rhéofluidifiant (en anglais *shear thinning fluid*), nommé ainsi car une augmentation du taux de cisaillement conduit à une baisse de la viscosité. Cette fluidification peut être due à des cassures de la structure interne du liquide, ou bien à un alignement des unités structurales dans le sens de l'écoulement ;
- un fluide rhéoépaississant (en anglais *shear thickening fluid*) tel que décrit par la courbe (c) est caractérisé par une augmentation de viscosité pour des taux de cisaillement élevés. Ce type de comportement est plus rare. Le sable mouillé, ou les suspensions concentrées sont des exemples de fluides rhéoépaississants ;
- les fluides de type (d), nommés fluides de Bingham, possèdent la particularité de ne s'écouler qu'au-delà d'une certaine contrainte, appelée seuil d'écoulement. L'exemple le plus classique étant la peinture à l'huile, qui possède la faculté de s'étaler facilement sous une contrainte, mais de ne pas couler en l'absence de contrainte ;

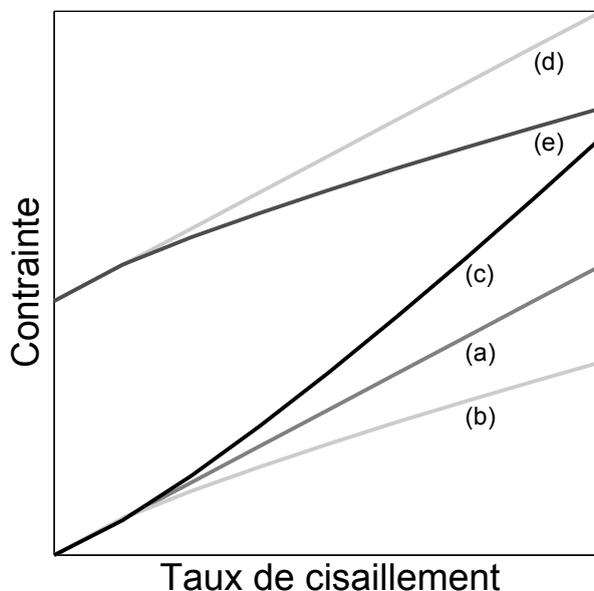


FIGURE 2.4 – Courbes d'écoulement de fluides non-newtoniens.

- les fluides de type *(e)* sont appelés fluides de Casson, et sont rhéofluidifiants au-delà d'un certain seuil. Un exemple courant de fluide de Casson est le dentifrice.

Les fluides *(d)* et *(e)* sont qualifiés de fluides à seuil. La courbe 2.4 montre que le coefficient de viscosité apparente (défini comme étant la pente du tracé) varie avec le taux de cisaillement ; cette courbe est appelée courbe d'écoulement, et se détermine à l'aide d'appareils de mesures nommés rhéomètres dont les principaux types sont décrits dans l'annexe A.

2.2.3 Sollicitations périodiques

Le temps de relaxation d'un matériau peut être déterminé en lui appliquant une sollicitation périodique. Une déformation γ sinusoïdale de faible amplitude appliquée au matériau conduit à une réponse en contrainte σ sinusoïdale déphasée d'un angle δ :

$$\gamma = \gamma_0 \exp(j\omega t)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp(j\omega t + \delta)$$

Contraintes et déformations peuvent être reliées par le module complexe de rigidité transverse, noté G^* , par la relation suivante :

$$\sigma(t) = G^*(\omega)\gamma(t) \text{ et } G^* = G' + jG'' \quad (2.4)$$

La composante réelle de G^* , G' est appelée module de conservation (ou de stockage), et correspond à la réponse en phase avec la déformation. G' est associé à la réponse élastique (contrainte proportionnelle à la déformation) du matériau. La composante imaginaire de G^* , G'' est nommée module de perte et correspond au caractère visqueux (contrainte proportionnelle à la vitesse de déformation) du matériau. G'' est en quadrature de phase avec la déformation.

Nous avons vu à la section 2.1.3 que la viscosité est la grandeur classique de description des propriétés d'un fluide. La définition de la viscosité donnée à l'équation (2.3) est cependant limitée aux liquides dont le comportement est purement visqueux, et n'est pas adaptée aux fluides complexes dont le comportement est généralement viscoélastique. Pour ces cas de figures, la viscosité complexe, notée η^* , est introduite :

$$\sigma(t) = \eta^*(\omega)\dot{\gamma}(t) \quad (2.5)$$

le lien entre module complexe de rigidité transverse et viscosité complexe étant défini par :

$$\eta^*(\omega) = \frac{G''}{\omega} - j\frac{G'}{\omega} \quad (2.6)$$

Le modèle le plus simple permettant de prendre en compte le caractère viscoélastique d'un matériau est le liquide de Maxwell, qui est composé d'un ressort représentant la contribution purement élastique, et d'un piston représentant la contribution purement visqueuse et représenté à la figure 2.5 :

$$G^* = \frac{j\omega\eta}{1 + j\omega\frac{\eta}{G_\infty}} \quad (2.7)$$

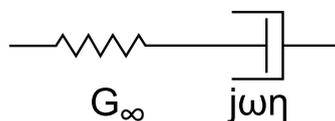


FIGURE 2.5 – Représentation graphique d'un liquide de Maxwell, permettant d'illustrer la composante élastique et la composante visqueuse d'un fluide complexe.

Avec ω la pulsation [rad.s^{-1}], η la viscosité en régime newtonien [Pa.s], et G_∞ le paramètre viscoélastique [Pa]. Le modèle de Maxwell est analogue à un circuit électrique composé d'une résistance et d'un condensateur en série. Il possède donc un (et un seul) temps caractéristique qui est égal à $\tau = \frac{\eta}{G_\infty}$, équivalent à la constante de temps $\tau = RC$ en électricité.

Le comportement d'un liquide de Maxwell de propriétés physiques connues en fonction de la fréquence de sollicitation peut se décomposer en trois zones :

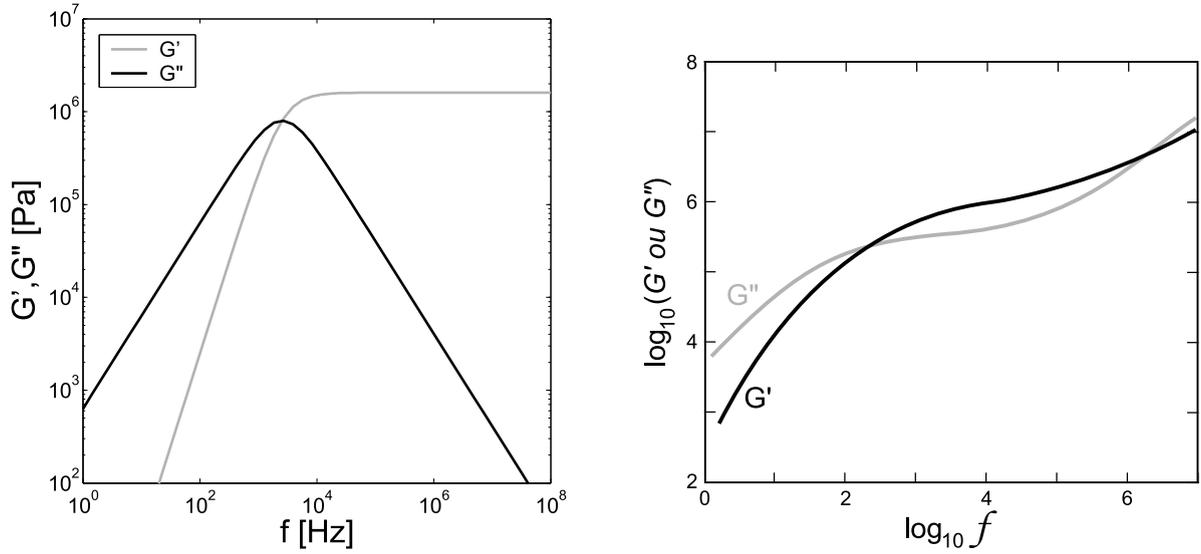


FIGURE 2.6 – Le tracé de gauche représente le module complexe de rigidité transverse d'un liquide maxwellien avec $\eta = 100$ Pa.s et $G_\infty = 1.6$ MPa en fonction de la fréquence dans un plan log/log - Le tracé de droite représente la mesure des composantes du module complexe de rigidité transverse d'une huile poly(diméthylsiloxane) d'une viscosité de 100 Pa.s - Extrait de [BHL64].

1. aux fréquences basses, c'est-à-dire pour des temps de sollicitation longs, $\omega \frac{\eta}{G_\infty} \ll 1$, et $G^* \rightarrow j\omega\eta$. C'est le régime dit newtonien : le liquide est purement visqueux et son comportement est régi par la loi de Newton (2.3) ;
2. aux fréquences intermédiaires, les comportements visqueux et élastiques apportent chacun leur contribution, et G^* suit l'équation (2.7) ;
3. aux fréquences hautes, donc aux temps de sollicitation courts, $\omega \frac{\eta}{G_\infty} \gg 1$, et $G^* \rightarrow G_\infty$. C'est le comportement dit maxwellien et le liquide se comporte alors comme un solide purement élastique régi par la loi de Hooke (2.2).

Le modèle de Maxwell présente l'avantage d'être très simple et de ne nécessiter que peu de paramètres physiques. Sa simplicité trouve cependant rapidement ses limites pour des liquides complexes tels que des solutions de polymères. Cette limitation est illustrée à la figure 2.6, qui compare l'évolution du module de stockage G' et du module de perte G'' en fonction de la fréquence de sollicitation entre le modèle de Maxwell et une huile poly(diméthylsiloxane) de viscosité $\eta = 100$ Pa.s. Le paramètre η du modèle a été fixé à 100 Pa.s, et son paramètre G_∞ à 1.6 MPa. D'un point de vue qualitatif, le modèle de Maxwell donne une indication correcte pour des fréquences de sollicitation inférieures au kHz. Pour des fréquences supérieures, le modèle ne permet plus de décrire le comportement d'un liquide complexe tel que l'huile PDMS. Lorsqu'un liquide possède plusieurs temps de relaxation, il est possible d'utiliser le modèle de Maxwell généralisé (ou modèle de Maxwell-

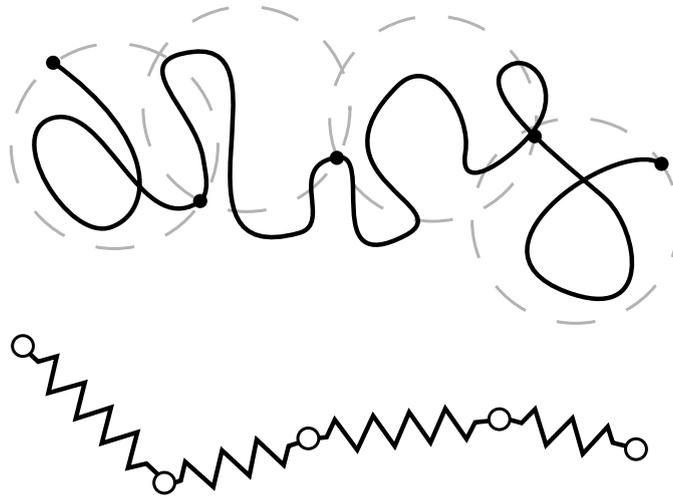


FIGURE 2.7 – Illustration du principe du modèle de Rouse : les chaînes sont décomposées en ressorts reliés par des billes.

Weichert). Il prend en compte le fait que les phénomènes de relaxation n'apparaissent pas à un seul temps caractéristique, mais à une distribution de temps caractéristiques :

$$G^* = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{j\omega\eta_i}{1 + j\omega\frac{\eta_i}{G_{\infty i}}}, \quad (2.8)$$

l'indice i , variant de 1 à n , permettant de représenter le nombre de termes nécessaire à l'obtention d'un modèle suffisamment précis. Le modèle de Maxwell généralisé revient à mettre en parallèle n éléments de la figure 2.5.

La difficulté lors de l'utilisation d'un modèle de Maxwell généralisé réside dans la détermination des temps de relaxation à partir des paramètres physiques connus du liquide, tels que sa viscosité, sa masse volumique ou sa masse moléculaire. La théorie de P.E. Rouse [PER53], développée en 1953, introduit un modèle adapté à la description des propriétés viscoélastiques linéaires de polymères en solution. Sa théorie, illustrée par la figure 2.7, est basée sur la division de chacune des molécules constituant le polymère en N sous molécules. Chacune de ces sous molécules est vue comme un ressort, constitué de q unités monomère, reliée par une bille au ressort voisin. Sous l'action d'un gradient de vitesse, l'état d'équilibre des molécules est perturbé et leur conformation se retrouve alors modifiée. Rouse démontre habilement que la coordination des mouvements de chacune des sous molécules peut être décrite comme une série de modes, chaque mode possédant un temps de relaxation caractéristique. Son analyse aboutit à l'expression des composantes

du module de rigidité complexe, définies de la manière suivante :

$$G' = nk_B T \sum_{p=1}^N \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (2.9)$$

$$G'' = nk_B T \sum_{p=1}^N \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (2.10)$$

Avec n le nombre de molécules par m^3 , k_B la constante de Boltzmann [$J.K^{-1}$], T la température [K] et ω [$rad.s^{-1}$] la pulsation. Le terme $nk_B T$ peut être remplacé par $\rho RT/M_n$, avec ρ la masse volumique [$kg.m^{-3}$], R [$J.mol^{-1}.K^{-1}$] la constante des gaz parfaits et M_n [$kg.mol^{-1}$] la masse moléculaire moyenne en nombre, conduisant ainsi à :

$$G' = \frac{\rho RT}{M_n} \sum_{p=1}^N \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (2.11)$$

$$G'' = \frac{\rho RT}{M_n} \sum_{p=1}^N \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \quad (2.12)$$

Le temps de relaxation τ_p [s] du mode d'ordre p est donné par la relation :

$$\tau_p = q^2 a^2 \zeta_0 \frac{1}{24kT \sin^2\left(\frac{p\pi}{2N+1}\right)} \quad (2.13)$$

ζ_0 [$kg.s^{-1}$] définit le coefficient de friction monomérique et a [m] représente la distance moyenne RMS (pour *Root Mean Square*) bout à bout d'un monomère. Le coefficient de friction monomérique peut être déterminé à partir de l'équation suivante :

$$\zeta_0 = \frac{36M_0}{\rho r_0^2 N_0} = \frac{36M_0^2}{\rho a^2 M_w N_0} \eta_0 \quad (2.14)$$

Avec M_0 [$kg.mol^{-1}$] représentant la masse moléculaire par unité monomère et N_0 le nombre d'Avogadro [mol^{-1}].

La combinaison des équations (2.12),(2.13) et (2.14) permet de décrire efficacement le comportement de polymères non-enchevêtrés, et autorise le calcul des composantes du module de rigidité transverse complexe G' et G'' à partir des paramètres physiques du polymère considéré. Seul le nombre de sous molécules N à considérer doit alors être déterminé pour obtenir une bonne modélisation. Cette théorie présente cependant quelques limitations, notamment par l'absence de prise en compte des enchevêtrements (qui seront décrits au paragraphe 2.2.4), ainsi que la négligence des temps de relaxation très courts impliquant des segments moléculaires de longueurs inférieures à celle d'une sous molécule. La polymolécularité (traduction correcte de *polydispersity*), donnant une idée de la distri-

bution des masses molaires d'un polymère, peut entraîner des divergences entre la théorie et les résultats expérimentaux, en raison de la forte dépendance des temps de relaxation avec la masse moléculaire. Nous verrons lors de la section 4.3 traitant de la mesure des propriétés viscoélastiques d'huiles poly(diméthylsiloxane) la façon dont le nombre de sous molécules à prendre en compte peut être estimé, ainsi que la manière dont la présence d'enchevêtrements peut être introduite dans la théorie de Rouse.

2.2.4 Enchevêtrements de chaînes moléculaires

Les polymères à l'état fondu possèdent des propriétés d'écoulement spécifiques en raison de leur structure moléculaire. Comme cela a été défini à la section 2.2.1, un polymère peut être vu comme la répétition de motifs élémentaires appelés *monomères*, l'ensemble formant une chaîne. La longueur des chaînes suit dans le cas général une distribution de type gaussienne, et la longueur moyenne d'une chaîne peut être estimée à l'aide de la masse moléculaire moyenne en poids du polymère M_w , et de la masse moléculaire d'un monomère constitutif M_0 . Pour un type de polymère donné, c'est-à-dire constitué du même monomère, l'augmentation du nombre d'unités de répétition, et donc de la longueur des chaînes et de la masse moléculaire, se traduit logiquement par une augmentation de la viscosité. Lorsque la température est supérieure à la température de transition vitreuse T_g du polymère, les chaînes sont animées d'une dynamique interne rapide. L'orientation des segments les uns par rapport aux autres change rapidement, permettant ainsi le déplacement de la chaîne. À partir d'une certaine longueur, les chaînes vont s'entrecroiser, entraînant une gêne dans leurs déplacements, puisqu'une chaîne est dans l'impossibilité de sectionner une chaîne voisine. Dans ce cas de figure les chaînes sont enchevêtrées, modifiant ainsi les propriétés d'écoulement de la solution à l'échelle macroscopique. Les enchevêtrements apparaissent à partir d'une masse moléculaire définie comme étant la *masse critique d'enchevêtrement* M_c . Cette masse critique peut être déterminée de différentes manières. Dans ce manuscrit, M_c correspondra à la masse moléculaire moyenne en poids M_w pour laquelle la dépendance de la viscosité à la masse moléculaire devient plus marquée. L'existence des enchevêtrements est la cause de l'apparition d'un plateau dans le tracé du module de stockage G' , située dans la zone de fréquence intermédiaire entre la transition vitreuse et la zone terminale. La dépendance de la viscosité η_0 à la masse moléculaire M_w suit alors un mécanisme en deux étapes [Fer80a] :

- pour $M_w < M_c$, $\eta_0 \propto M_w^1$;
- pour $M_w > M_c$, $\eta_0 \propto M_w^{3.4}$.

Cette dépendance est illustrée à la figure 2.8, représentant l'évolution de la viscosité d'un polymère en fonction de sa masse moléculaire, la transition indiquée en pointillés

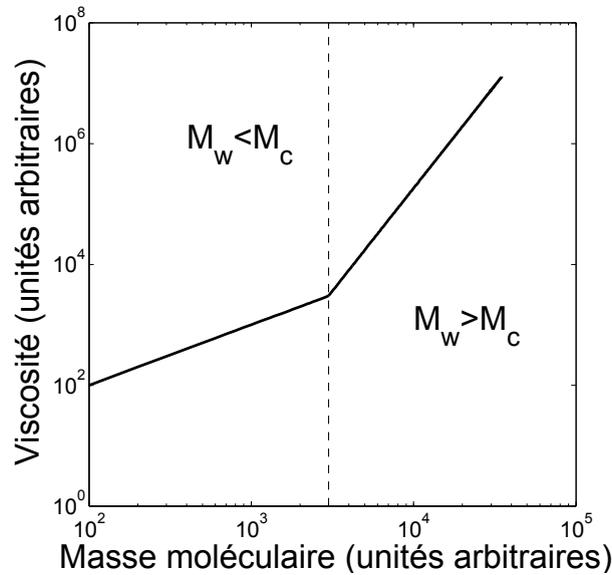


FIGURE 2.8 – Illustration du phénomène des enchevêtrements de chaînes de polymères sur la viscosité en fonction de la masse moléculaire.

indiquant la masse critique d'enchevêtrement M_c .

2.3 Spécificités des écoulements en microfluidique

Les écoulements en microfluidique ne peuvent pas être modélisés de la même manière que les écoulements classiques en raison des dimensions mises en jeu qui sont de l'ordre du micromètre, comme indiqué sur la figure 2.9.

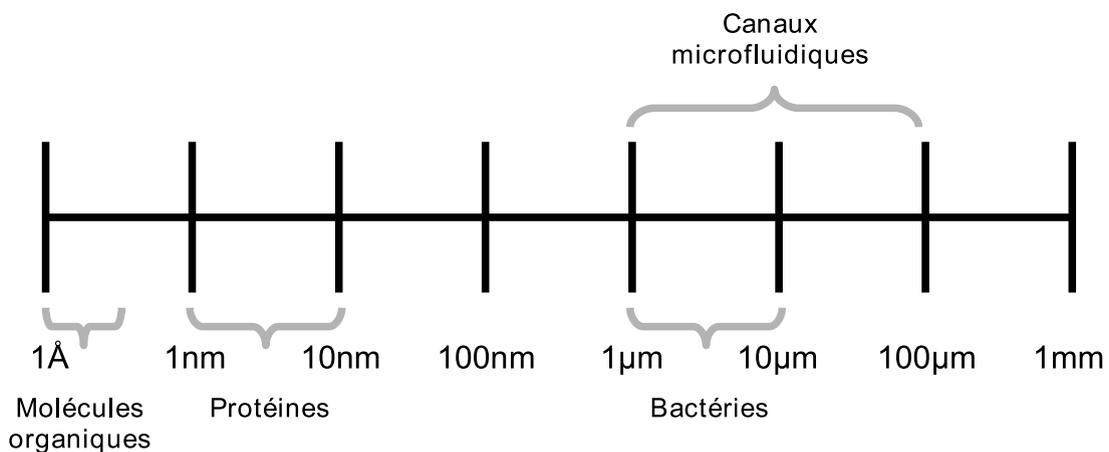


FIGURE 2.9 – Échelle microfluidique.

Cette proximité avec l'échelle cellulaire, et moléculaire dans le cas de matériaux polymères par exemple, soulève différentes questions concernant les hypothèses classiquement

faites en mécanique des fluides, à savoir la validité de l'hypothèse des milieux continus ainsi que le régime d'écoulement susceptible de s'appliquer.

2.3.1 Hypothèse des milieux continus

La mécanique des fluides à l'échelle macroscopique considère classiquement le milieu comme étant continu. Un milieu est considéré comme continu à la condition que les dimensions de l'étude (les dimensions caractéristiques de l'écoulement) soient grandes devant le libre parcours moyen des molécules, c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions. La réduction de la dimension caractéristique de l'écoulement peut remettre en cause l'hypothèse de continuité du milieu. Le nombre de Knudsen [Knu46] permet de déterminer la continuité du régime d'écoulement :

$$Kn = \frac{l}{L} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 PL} \quad (2.15)$$

l étant le libre parcours moyen [m], L la dimension caractéristique de l'écoulement [m], k_B la constante de Boltzmann [J.K⁻¹], T la température [K], σ le diamètre de la molécule [m] et P la pression [Pa].

Un milieu est considéré continu pour $Kn < 10^{-2}$. L'ordre de grandeur du libre parcours moyen d'un liquide est de $10^{-9}m$, la validité de l'hypothèse des milieux continus est donc satisfaite pour des dimensions caractéristiques d'écoulement $L > 100nm$. La dimension typique des microcanaux étant de l'ordre de la dizaine de micromètres, nous considérerons valide pour l'ensemble de nos travaux l'hypothèse de milieu continu.

2.3.2 Régime d'écoulement

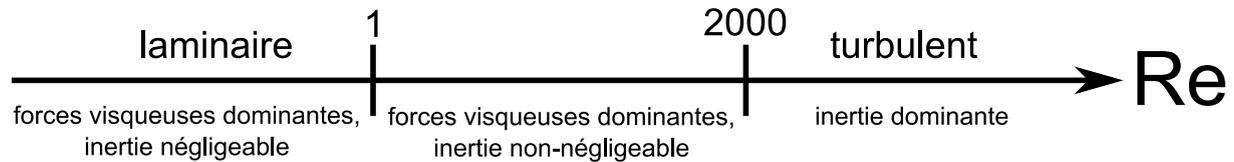
La nature d'un écoulement peut être caractérisée par le nombre de Reynolds, qui permet de séparer les trois régimes principaux : laminaire, transitoire et turbulent. Ce nombre sans dimension est défini comme suit :

$$Re = \frac{\rho V L}{\eta} \quad (2.16)$$

avec ρ la masse volumique du fluide [kg.m⁻³], V la vitesse d'écoulement du fluide [m.s⁻¹], L la taille caractéristique du système (largeur du canal par exemple) [m] et η la viscosité dynamique du fluide [Pa.s].

Le nombre de Reynolds est le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses. Pour $Re < 1$ les forces visqueuses sont prédominantes, et l'inertie négligeable. L'écoulement est alors laminaire, et l'arrêt des forces extérieures agissant sur le fluide entraîne

l'arrêt immédiat de l'écoulement. Lorsque $1 < Re < 2000$, l'écoulement est toujours considéré comme laminaire, mais les forces d'inertie ne sont plus négligeables. Le fluide continue de s'écouler quelque temps après l'arrêt des forces extérieures. Pour un écoulement avec $Re > 2000$, l'écoulement devient alors turbulent.



Lorsque la taille caractéristique du système diminue, ou que la viscosité augmente, le nombre de Reynolds tend à diminuer. Dans le cas typique d'un canal de $100\mu m$ de large et $50\mu m$ de haut, dans lequel de l'eau ($\rho = 1000kg.m^{-3}$ et $\eta = 1.10^{-3}Pa.s$) est injectée à un débit de $1000\mu L/h$, $Re \approx 5.5$. Les écoulements en microfluidique sont donc généralement toujours laminaires : cela implique que les lignes d'écoulement sont bien définies et que l'écoulement est stable. A l'interface entre le fluide et le canal, les forces de contact sont prédominantes. La viscosité du fluide impose alors une condition de non-glissement qui annule la vitesse du fluide sur la paroi du canal.

2.3.3 Lois constitutives

Les équations de Navier-Stokes permettent de décrire les mouvements des fluides en milieu continu. Elles découlent d'une application de la seconde loi de Newton, qui stipule que les variations de moment d'un élément fluide infinitésimal sont égales à la somme des forces qui s'appliquent sur cet élément. Dans le cas d'un fluide newtonien, l'équation de mouvement de Navier-Stokes [Sto45] s'écrit :

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho(\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{v} = \rho \vec{f} - \vec{\nabla} p + \eta \vec{\nabla}^2 \vec{v} + \left(\zeta + \frac{\eta}{3}\right) \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) \quad (2.17)$$

où \vec{v} est la vitesse du fluide [$m.s^{-1}$], p est la pression [Pa], η est la viscosité dynamique en cisaillement [Pa.s], ζ est la viscosité dynamique en compression du fluide et \vec{f} la force massique (pesanteur) exercée dans le fluide [N].

Il est à noter qu'en l'absence d'écoulement $\vec{v} = 0$, et en ne considérant comme seule force présente la gravité, l'équation 2.17 devient : $\vec{\nabla} p = \rho \vec{g}$, ce qui correspond à la loi de la statique des fluides.

L'équation 2.17 suppose que les variations spatiales de η et de ζ soient négligeables, ce qui est présupposé par l'hypothèse des milieux continus.

Dans le cas d'un fluide incompressible, ce qui est généralement une bonne approximation pour les liquides, 2.17 devient :

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho(\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{v} = \rho \vec{f} - \vec{\nabla} p + \eta \vec{\nabla}^2 \vec{v} \quad (2.18)$$

L'ordre de grandeur des termes inertiels et visqueux de l'équation de Navier-Stokes peut alors être évalué comme suit. En considérant la vitesse caractéristique d'écoulement V , et la dimension caractéristique L , il vient :

$$\rho(\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{v} \approx \frac{\rho V^2}{L} \text{ et } \eta \vec{\nabla}^2 \vec{v} \approx \frac{\eta V}{L^2} \quad (2.19)$$

Le terme inertiel $(\rho \vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{v}$ sera alors négligeable devant le terme visqueux $\eta \vec{\nabla}^2 \vec{v}$ dans le cas où :

$$\frac{\rho V^2}{L} \ll \frac{\eta V}{L^2}, \text{ soit } \frac{\rho V L}{\eta} \ll 1 \quad (2.20)$$

La dernière expression étant celle du nombre de Reynolds. Dans le cas d'un écoulement de fluide visqueux dans un canal microfluidique, donc à faible nombre de Reynolds, les effets inertiels peuvent donc être négligés (voir 2.3.2). En éliminant les termes proportionnels à la masse volumique, ainsi que \vec{f} correspondant à l'effet de la pesanteur, l'équation 2.17 devient :

$$\eta \vec{\nabla}^2 \vec{v} = \vec{\nabla} p \quad (2.21)$$

Cette équation définit l'écoulement de Stokes. Elle permet de modéliser le profil de vitesse de l'écoulement d'un fluide visqueux dans un canal microfluidique.

Prenons l'exemple d'un écoulement selon l'axe x dans un canal de section rectangulaire de largeur a , et de hauteur l_z , l_x représentant la longueur du canal. La condition de non-glissement impose $v_x(y = \pm a/2) = 0$, l'équation de Stokes s'écrit alors en coordonnées cartésiennes :

$$\eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\Delta p}{l_x} = 0 \quad (2.22)$$

En intégrant deux fois, l'équation 2.22 devient :

$$v_x(y) = -\frac{1}{2\eta} \frac{\Delta p}{l_x} y^2 + C_1 y + C_2 \quad (2.23)$$

C_1 et C_2 étant des constantes d'intégration, fixées par les conditions aux limites (hypothèse de non-glissement). L'expression de la vitesse d'écoulement en fonction de la position

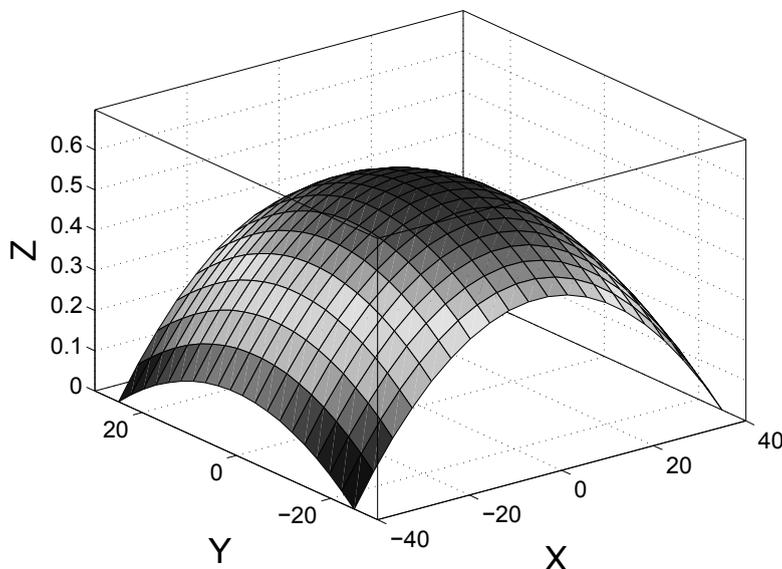


FIGURE 2.10 – Écoulement de poiseuille selon l'axe Z dans un canal de section rectangulaire. Le profil de vitesse trouve son maximum au centre du canal, la vitesse sur les parois étant nulle.

dans le canal devient alors :

$$v_x(y) = \frac{1}{2\eta} \frac{\Delta p}{l_x} \left(\left(\frac{a}{2}\right)^2 - y^2 \right) \quad (2.24)$$

Cette équation montre que le profil de vitesse de l'écoulement est une parabole : la vitesse maximale est atteinte au centre du canal. Le débit, défini comme étant le volume de fluide passant au travers de la section du canal par unité de temps, peut être alors obtenu en intégrant le profil de vitesse sur la section :

$$Q = \int_0^{l_z} dz \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} v_x(y) dy = \frac{l_z a^3}{12\eta} \frac{\Delta p}{l_x} \quad (2.25)$$

Le même calcul effectué dans le cas d'un canal cylindrique de rayon R et de longueur l_x aboutit à l'expression du débit suivante :

$$Q = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8\eta l_x} \quad (2.26)$$

Les équations 2.25 et 2.26 montrent la forte dépendance du débit et de la pression aux dimensions du canal. En effet pour un même débit dans un canal cylindrique deux fois plus petit, la pression se trouvera multipliée par un facteur seize. C'est la raison pour laquelle les écoulements en microfluidique, même pour de faibles débits, engendrent des pressions élevées, imposant des systèmes suffisamment dimensionnés pour y résister et garantir

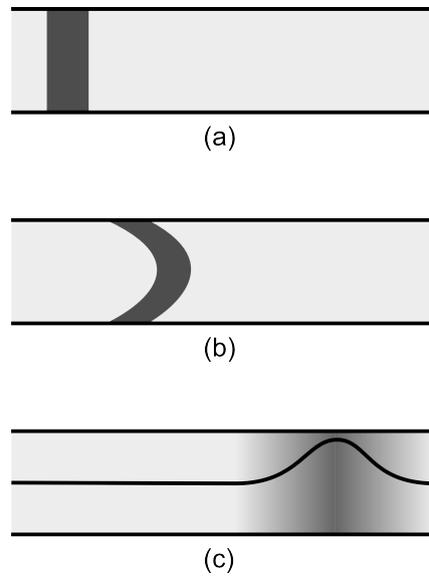


FIGURE 2.11 – Dispersion de Taylor dans un canal cylindrique. En (a) le colorant est en position initiale. En (b) le colorant est déplacé par le champ de vitesse parabolique. En (c), la concentration en colorant est mise en relief, illustrant l'action combinée du champ de vitesse et de la diffusion.

l'étanchéité. Cette considération est d'autant plus vraie que le liquide est visqueux.

Le déplacement des particules ou des molécules constituant le fluide n'est pas seulement causé par le champ de vitesse appliqué. En effet, en raison de l'agitation thermique, les molécules diffusent. Dans une publication de 1953 [Tay53], G.I. Taylor étudie la manière dont diffuse un colorant dans un tube au sein duquel se produit l'écoulement laminaire d'un fluide newtonien (écoulement de Poiseuille, voir figure 2.10). Il constate alors l'étalement progressif du colorant selon l'axe Z du tube, le profil de concentration étant d'abord gaussienne. La figure 2.11 illustre cette observation. Considérons un tube de rayon r [m], et un coefficient de diffusion du colorant D [m².s]. A l'instant initial (a), le bouchon de colorant est uniformément distribué dans le tube. Si l'on impose un écoulement laminaire à la vitesse moyenne V [m.s⁻¹] au fluide contenu dans le canal, le bouchon de colorant va alors dans un premier temps subir une déformation et prendre progressivement une forme parabolique (b). Il existe alors un gradient de concentration radial, qui va tendre à s'homogénéiser en raison de la diffusion moléculaire (c). La largeur de la gaussienne suit une loi de diffusion avec un coefficient de diffusion effective D_{eff} , proportionnel à $V^2 r^2 / D$. Le temps de diffusion τ_{diff} [s] peut être estimé par la relation :

$$\tau_{\text{diff}} = \frac{r^2}{D}$$

Ce temps de diffusion a permis au colorant de s'étaler sur une longueur $L = V_0 \tau_{\text{diff}}$

[m], V_0 étant la vitesse maximale de l'écoulement (au centre du canal). Le rapport entre L^2 et τ_{diff} permet d'obtenir le coefficient de diffusion longitudinale :

$$D_{\text{eff}} \propto \frac{V_0^2 r^4}{D^2} = \frac{V_0^2 r^2}{D}$$

Le coefficient de diffusion longitudinale résulte à la fois du gradient de vitesse qui distord le bouchon de colorant, créant un gradient de concentration radial, et de la diffusion moléculaire qui va uniformiser cette concentration. C'est par exemple la dispersion de Taylor qui est à l'origine de l'élargissement des pics de concentration observés en chromatographie.

L'influence relative de la convection par rapport à la diffusion peut être estimée grâce au nombre de Péclet :

$$Pe = \frac{VL}{D} \quad (2.27)$$

Lorsque le nombre de Péclet est inférieur à l'unité, la diffusion est prédominante sur la convection. En revanche, pour $Pe \gg 1$ la convection devient le phénomène dominant. Considérons un système microfluidique de dimensions typiques :

- vitesse d'écoulement : $V = 1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$;
- diffusion : $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;
- dimension caractéristique : $L = 10 \mu\text{m} = 10^{-3} \text{ cm}$.

Nous obtenons alors un nombre de Péclet $Pe = 100 \gg 1$, ce qui indique que la convection joue un rôle prédominant dans les écoulements microfluidiques. Cette prédominance de la convection sur la diffusion montre également, dans le cas de deux fluides miscibles, que le mélange sera lent du fait de l'absence de turbulences (faible nombre de Reynolds), soulignant ainsi un des points critiques de la microfluidique, à savoir le mélange de fluides à petits nombres de Reynolds. Cette considération est d'autant plus importante dans le cas d'une application utilisant un capteur à ondes acoustiques de surface, dont la réponse sera influencée par un très faible volume de fluide directement en contact avec la zone sensible du capteur.

Les particules d'une taille inférieure au micromètre ont généralement un mouvement brownien. Le coefficient de diffusion de particules sphériques de rayon r [m] dans un fluide de viscosité η [Pa.s] à la température T [K] est donné par l'équation suivante :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (2.28)$$

k_B étant la constante de Boltzmann exprimée en [J.K⁻¹]. Cette relation montre que le temps de diffusion des particules sera d'autant plus long que le fluide sera visqueux.

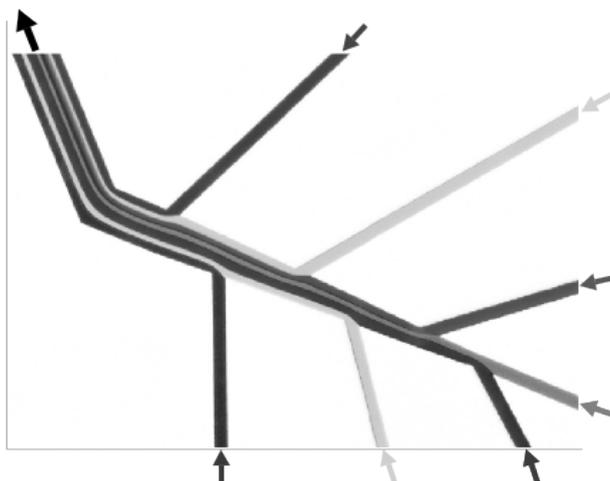


FIGURE 2.12 – Écoulement laminaire de sept fluides (eau + colorant) alimentant un canal microfluidique, les flèches indiquant le sens de l'écoulement - Photo de Felice Frankel.

2.3.4 Techniques de mélange

Nous avons mis en évidence dans la section précédente l'importance du mélange dans le cas d'un système microfluidique couplé à un capteur à ondes acoustiques, liée à la faible amplitude des déplacements. L'écoulement laminaire imposé par les dimensions des canaux microfluidiques, associé aux temps de diffusion relativement longs, ne favorisent pas les mélanges, or l'obtention d'un milieu homogène peut être importante pour les applications ciblées, que ce soit en milieu biologique pour la détection de bactéries ou pour des mesures rhéologiques (mesure de viscosité par exemple).

Cette absence de turbulence est illustrée par les travaux menés par le groupe de G.M. Whitesides en 1999, comme le montre la figure 2.12, illustrant sept mélanges d'eau et de colorants différents injectés dans un même canal. Du fait du régime d'écoulement laminaire, il n'y a pas de turbulences qui favoriseraient le mélange. Un *coflow*, c'est-à-dire un écoulement parallèle, se crée entre les différents liquides. Dans cette configuration, seule la diffusion moléculaire entre en jeu, créant un faible gradient de concentration à chaque interface.

Le mélange, tout comme les mélangeurs, peuvent être qualifiés de passif ou d'actif [CG04] :

- un mélange est qualifié de passif lorsque les interfaces entre les fluides à mélanger suivent l'écoulement sans le modifier ; il est en revanche qualifié d'actif lorsque les interfaces modifient l'écoulement ;
- un mélangeur est qualifié de passif lorsqu'il ne possède pas de parties mobiles, et pour lequel seule sa topologie influence le mélange ; un mélangeur actif utilise quant à lui des parties mobiles, ou applique une force extérieure, telle qu'une pression ou

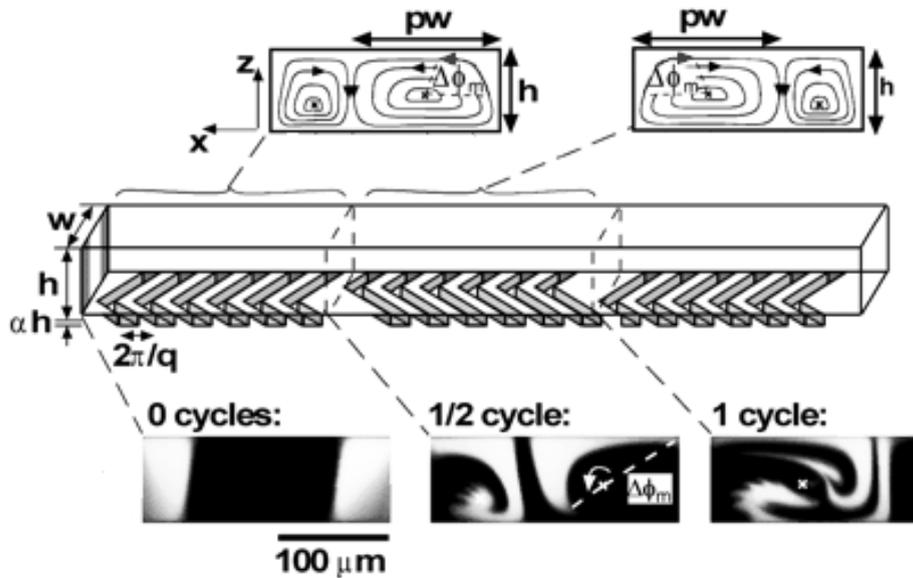


FIGURE 2.13 – Exemple de mélangeur passif utilisant des chevrons - Extrait de [SDA⁺02].

un champ électromagnétique.

Il est donc par définition possible d'avoir un mélange actif dans un mélangeur passif, et inversement.

Les travaux de Stroock en 2002 [SDA⁺02] présentent une solution intéressante pour améliorer le mélange de liquides à l'aide d'un mélangeur passif, illustré par la figure 2.13. Des chevrons asymétriques gravés dans les canaux permettent la création d'un écoulement chaotique, en générant des écoulements rotatifs locaux dus à l'alternance du centre de rotation, et des écoulements élongationnels dus aux sillons. La longueur de canal nécessaire au mélange de deux liquides par rapport à un canal lisse peut être réduite par un rapport de 1/100. En utilisant une structure tri-dimensionnelle, Chen et Meiners [CM04a] réduisent d'un ordre de grandeur la surface occupée par le mélangeur. La technique de mélange qu'ils utilisent consiste à « plier » le fluide, comme illustré à la figure 2.14.

Une synthèse des méthodes de mélange chaotique pour la microfluidique a été réalisée par Ottino et Wiggins en 2004 [WO04, OW04].

Comme évoqué ci-dessus, il existe également des techniques de mélange actives, technologiquement plus complexes à mettre en œuvre, mais d'une efficacité supérieure. La publication [TCD⁺04] de Tabeling en 2004 présente par exemple un mélangeur chaotique basé sur une géométrie en canaux croisés, appelé *X-mixer*. Le principe de base est présenté sur la figure 2.15. Deux liquides s'écoulent dans un même canal dans le sens indiqué par la flèche (a). La création d'une composante de vitesse perpendiculaire à l'écoulement (b) à l'aide d'un actionneur externe va venir perturber l'interface des deux fluides, augmentant ainsi la surface d'échange et donc la rapidité du mélange (c). La composante de vitesse

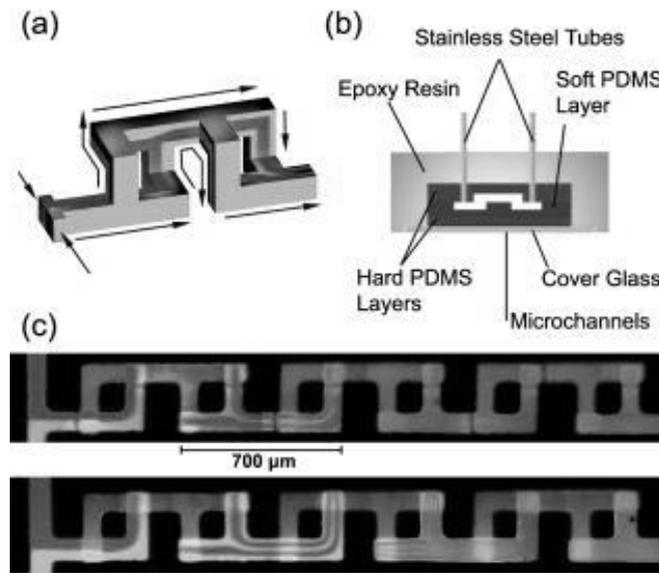


FIGURE 2.14 – Technique de mélange basée sur une structure tri-dimensionnelle - Extrait de [CM04a].

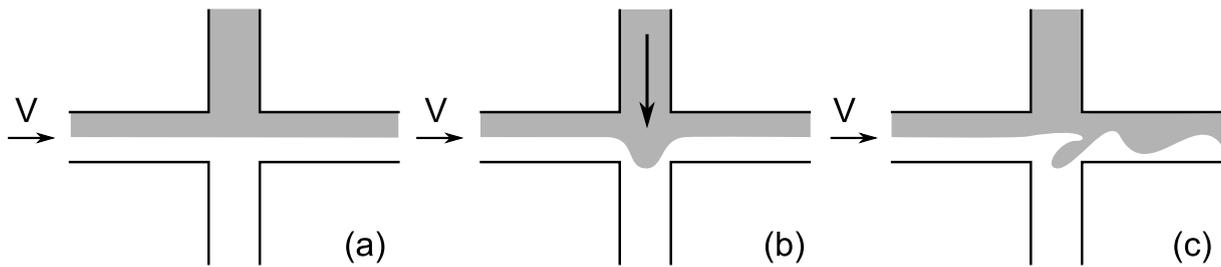


FIGURE 2.15 – Exemple de mélangeur actif : mélangeur chaotique avec une géométrie en canaux croisés - Extrait de [TCD⁺04].

est appliquée alternativement dans un sens puis dans l'autre, à une fréquence variable.

Des dispositifs à éléments mobiles ont également été développés. L'équipe de Lu [LRL02] a par exemple mis en œuvre des micro-agitateurs constitués de rotors métalliques en cuivre centrés sur un axe fait de chrome ou d'or. L'ensemble est encapsulé dans un système microfluidique classique en poly(diméthylsiloxane) sur substrat de verre. La rotation s'effectue grâce à un champ magnétique tournant appliqué à l'extérieur de la puce microfluidique. Des méthodes basées sur la propagation d'ondes acoustiques dans le liquide à l'aide de transducteurs piézoélectriques ont également été explorées [SRW⁺02] (ces méthodes ont également été appliquées au déplacement de gouttes). Certains mélangeurs utilisent les champs magnétiques pour générer des forces de Lorentz qui entraînent des écoulements MHD (pour *Magnéto-Hydro-Dynamique*) dans des électrolytes [YQB02]. L'utilisation de flux électroosmotiques a également été rapportée par Oddy et al. [OSM01] : l'application d'un courant électrique alternatif conduit à des étirements et des repliements

des fluides, conduisant à un mélange rapide.

Une alternative aux méthodes évoquées précédemment concerne l'utilisation de systèmes dynamiques auto-assemblés (DySA, pour *Dynamic Self-Assembly*) : l'idée est de disposer de structures auto-assemblées activables à l'aide d'une action extérieure [GW02, CG04]. Des particules polymères dopées magnétiquement sont placées dans le système microfluidique et actionnées par un aimant permanent placé à l'extérieur. D'autres systèmes basés sur l'utilisation de DySAs sont présentés dans [CG04].

La présentation des techniques de mélange en microfluidique dépassant le cadre de cette thèse, le lecteur est invité à se reporter au numéro spécial des *Philosophical Transactions Series A* de la *Royal Society of London* intitulé *Transport and mixing at the microscale* paru en 2004 [OW04] qui dresse un état de l'art particulièrement complet sur le sujet. Les travaux du groupe de Whitesides à l'Université d'Harvard constituent également une solide référence dans ce domaine [SDA⁺02].

Chapitre 3

Conception et développement de la plateforme

Sommaire

3.1	Le capteur à ondes de Love	72
3.1.1	Géométrie	72
3.1.2	Couche guidante	73
3.1.3	Techniques de mesure	74
3.1.4	Cellule pour les milieux liquides	78
3.2	Techniques de fabrication de dispositifs PDMS	79
3.2.1	Création du masque	80
3.2.2	Photolithographie	80
3.2.3	Lithographie souple	82
3.2.4	Matériaux	84
3.3	Caractérisation des dispositifs	85
3.3.1	Géométries des puces microfluidiques	86
3.3.2	Taux de réticulation du PDMS	91
3.3.3	Hauteur des cavités	92
3.3.4	Géométrie pour les milieux fortement visqueux	94
3.4	Description du banc de mesure microfluidique	96

3.1 Le capteur à ondes de Love

3.1.1 Géométrie

Le capteur à ondes de Love, dont le principe général de fonctionnement a été abordé à la section 1.3.2.4, constitue un candidat intéressant pour effectuer des mesures en microfluidique en raison de sa grande sensibilité et de sa capacité à fonctionner en milieu liquide. Son absence de parties mobiles, combinée à ses faibles dimensions grâce aux techniques de fabrication de la microélectronique sont autant d'avantages supplémentaires pour cette application.

Les capteurs utilisés au sein du laboratoire IMS durant nos travaux sont constitués de deux lignes à retard et leur géométrie est illustrée à la figure 3.1. Chaque capteur est composé d'un substrat piézoélectrique de quartz de coupe AT (angles d'Euler : $0^\circ, 121.5^\circ, 90^\circ$) de $0.5mm$ d'épaisseur sur lequel des couches de titane ($30nm$, couche d'accroche) puis d'or ($70nm$) sont déposées, puis gravées pour obtenir les plots de contacts (a) ainsi que les transducteurs interdigités (c). La réalisation technologique des lignes à retard est effectuée par le LAAS de Toulouse dans le cadre du Réseau Technologique de Base (RTB) du CNRS. Chaque transducteur est composé de 44 paires de doigts, l'organisation en doubles doigts permettant d'éviter les réflexions de Bragg pouvant intervenir entre les doigts. La longueur d'onde des transducteurs, notée λ , est de $40\mu m$, et la distance centre à centre des transducteurs, notée L_{cc} , est de 209λ . L'ouverture des transducteurs, notée W est de 40λ , chacune des électrodes faisant $\lambda/8$ (soit $5\mu m$) de large. Une couche guidante de SiO_2 recouvre l'ensemble du capteur à l'exception des plots de contact. Son épaisseur varie autour de $4\mu m$. Ces paramètres conduisent à une fréquence des dispositifs située aux environs de 117 MHz. Le chemin acoustique, qui correspond à la zone sensible du capteur est indiqué par le repère (b).

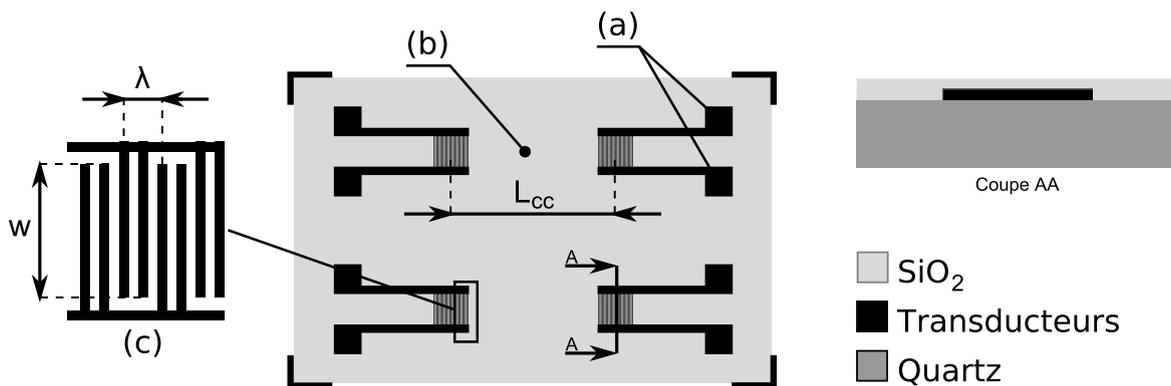


FIGURE 3.1 – Schéma de la géométrie des capteurs à ondes de Love.

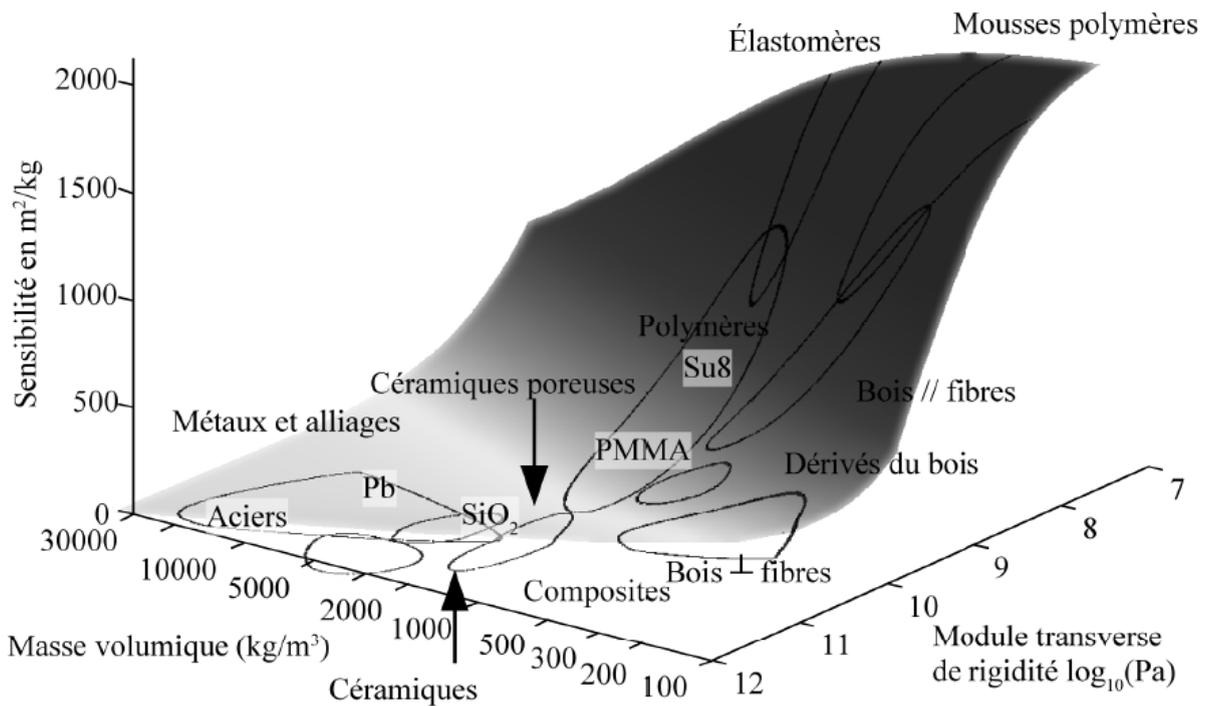


FIGURE 3.2 – Sensibilité à l’effet de masse pour différents matériaux virtuels. Les zones délimitées sur fond blanc correspondent à des cas pour lesquels les conditions de propagation d’une onde de Love ne sont pas satisfaites - Extrait de [Maz05].

3.1.2 Couche guidante

La couche guidante est un élément clé du fonctionnement d’un capteur à ondes de Love. Les dispositifs utilisés au laboratoire IMS utilisent le SiO_2 pour plusieurs raisons :

- son caractère chimiquement inerte, et sa résistance à de nombreux traitements chimiques ;
- sa compatibilité avec les milieux biologiques ;
- la possibilité de fonctionnaliser sa surface ;
- la connaissance de ses paramètres physiques à haute fréquence du fait de son utilisation massive en microélectronique ;
- sa résistance mécanique ;
- la faible dérive de ses propriétés avec le temps.

D’autres matériaux peuvent être utilisés comme couches guidantes, comme évoqué dans la section 1.3.2.4 p.35, la condition principale étant que la vitesse de propagation d’une onde de volume dans la couche guidante soit inférieure à celle dans le substrat. Durant ses travaux de thèse, Pierre Mazein [Maz05] dresse une étude comparative des sensibilités à l’effet de masse S_m^v simulées à partir de différents matériaux de couches guidantes. Cette étude est reprise ici à la figure 3.2.

L'observation de la figure 3.2 permet d'isoler les matériaux intéressants en termes de sensibilité : ce sont les matériaux possédant une faible masse volumique et étant peu rigides tels que les polymères et les élastomères. Leur utilisation se heurte cependant à certaines limitations, notamment en comparaison avec le SiO_2 :

- leur caractère fortement dissipatif apporte des pertes par propagation généralement élevées, imposant des épaisseurs de couche guidante faibles, voire très faibles (typiquement inférieures au μm) ;
- leur longévité est supposée inférieure, bien que peu de tests de vieillissements sur des couches minces de polymères aient été réalisés ;
- leur résistance chimique est moins bonne ;
- la fonctionnalisation de leur surface n'est pas toujours possible ;
- dans le cas particulier de notre application, ils n'offrent pas toujours la possibilité d'assemblage d'une puce microfluidique, dont la technique est explicitée à la section 3.2.

3.1.3 Techniques de mesure

Les variations des conditions de propagation de l'onde acoustique se matérialisent par une modification de la vitesse et une atténuation de l'onde. Pour mesurer ces grandeurs physiques, nous avons principalement deux méthodes à notre disposition :

- la mesure à l'analyseur de réseau, qui permet de mesurer les paramètres de dispersion (S_{ij}) dans le domaine fréquentiel ou temporel, et donne accès notamment à la fréquence de résonance ainsi qu'aux pertes par insertion du dispositif ;
- le fonctionnement en oscillateur, dans lequel le capteur est placé dans une boucle d'oscillation. A l'aide d'un fréquencemètre il est ainsi possible de suivre les variations de la fréquence d'oscillation, donnant ainsi une image des variations de la vitesse de propagation de l'onde dans le milieu environnant. La mesure des pertes peut s'effectuer à l'aide de coupleurs et d'un wattmètre.

Une troisième méthode, basée sur la détection synchrone, permet d'obtenir une stabilité intéressante. Elle peut notamment être implémenté par le biais d'un synthétiseur de fréquence associé à un démodulateur I/Q. Il s'agit alors de mesurer les variations de phase à une fréquence fixe. Cette méthode, utilisée entre autres par [], est facilitée par l'augmentation des performances des circuits numériques intégrés.

Ces deux méthodes de mesures sont complémentaires. La première méthode est utile pour caractériser les lignes à retard et obtenir une réponse sur l'ensemble du spectre fréquentiel. Elle fournit de précieuses informations sur la propagation de l'onde, comme par exemple l'apparition d'éventuelles réflexions. La lourdeur de cette méthode, qui nécessite

une caractérisation précise et une instrumentation lourde n'est cependant pas adaptée à un système destiné à être miniaturisé.

La seconde méthode donne accès à moins d'informations mais présente l'avantage d'être plus aisément miniaturisable. Elle offre en outre une grande précision sur la mesure de fréquence, autorise un fonctionnement en temps réel. Le capteur à ondes acoustiques est placé dans une boucle d'oscillation, schématisée par la figure 3.3. Des coupleurs sont utilisés pour prélever une partie du signal afin d'effectuer une mesure en minimisant la perturbation sur la boucle d'oscillation. La fréquence de l'oscillateur va suivre un point équiphasé, à proximité de la fréquence de synchronisme de la ligne à retard. Ainsi la mesure des variations de la fréquence donne une image des variations de la vitesse de propagation de l'onde de Love. Pour obtenir une oscillation, la boucle doit satisfaire les conditions de Barkhausen en gain :

$$G_{\text{ligne à retard}} + G_{\text{amplificateur}} + G_{\text{autres éléments}} = 0^+ dB \quad (3.1)$$

Ainsi qu'en phase :

$$2\pi f_0 \frac{L_{cc}}{V_p} + 2\phi_{IDT} + \phi_E = 2n\pi \quad (3.2)$$

Avec :

- $2\pi f_0 \frac{L_{cc}}{V_p}$: déphasage de la ligne à retard, f_0 étant la fréquence de synchronisme, L_{cc} la distance centre à centre des transducteurs interdigités et V_p la vitesse de phase de l'onde de Love ;
- ϕ_{IDT} : déphasage introduit par un transducteur interdigité ;
- ϕ_E : déphasage introduit par la chaîne amplificatrice ;
- n : entier naturel.

L'équation (3.1) impose que la somme des gains des éléments de boucle soit proche de l'unité : le gain de l'amplificateur doit donc être supérieur aux pertes apportées par la ligne à retard. L'équation (3.2) impose que la somme des déphasages introduits par les éléments de boucle soit multiple de 2π . La chaîne d'oscillation est décrite en détail dans les travaux de thèse de N. Moll [Mol07], le lecteur est donc invité à s'y reporter pour plus d'informations sur les différents éléments.

La sensibilité S_m^v du capteur à ondes de Love, définie à l'équation (1.1) page 36 exprime la variation relative de la vitesse de phase du capteur en fonction d'un ajout de masse sur sa surface active. De la même façon, l'équation (1.2) page 37 définit la variation relative de la vitesse de phase à une variation de la racine du produit (*viscosité*densité*) du milieu liquide présent sur la surface active du capteur. Ces deux sensibilités sont accessibles théoriquement. En revanche, la mesure s'effectuant en fréquence, et non directement en

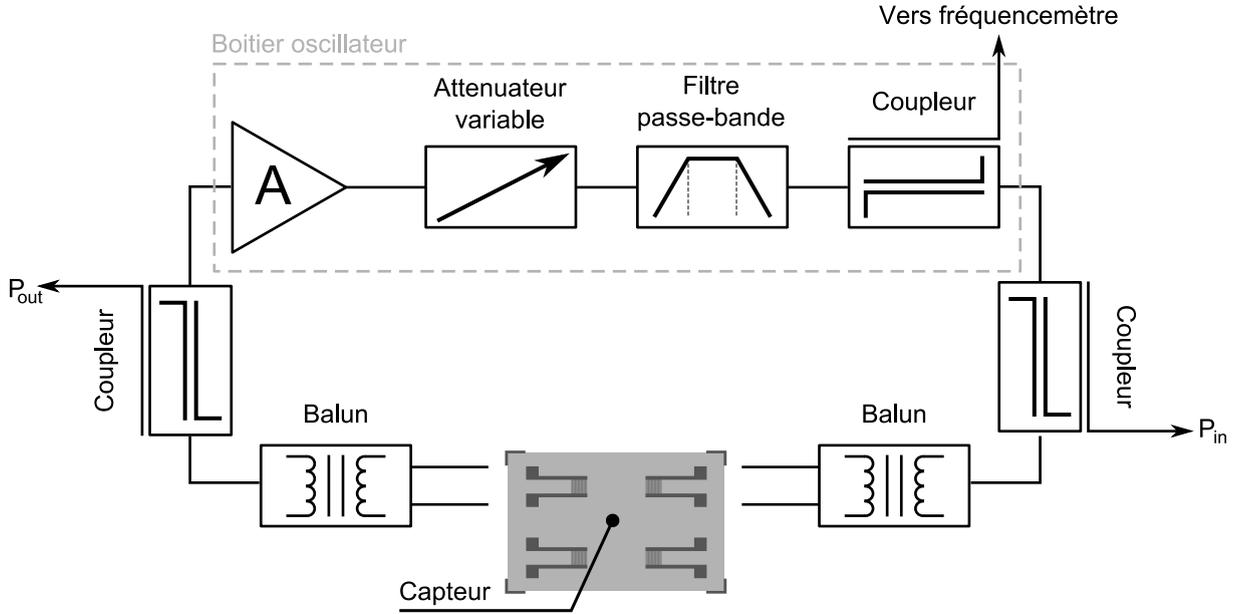


FIGURE 3.3 – Synoptique de l’architecture de la boucle d’oscillation pilotée par la ligne à retard, donnant accès à la mesure des variations de fréquence et d’atténuation de la ligne à retard considérée. Chaque dispositif à ondes de Love étant muni de deux lignes à retard, une seconde chaîne amplificatrice permet de fonctionner en mode différentiel.

vitesse de phase, il devient nécessaire de relier ces deux grandeurs si l’on souhaite pouvoir confronter les résultats théoriques aux résultats expérimentaux. Il est intéressant de noter que les sensibilités précédemment exprimées en vitesse de phase peuvent l’être en fréquence :

$$S_m^f = \frac{\Delta f}{f_0} \frac{A}{\Delta m} \quad (3.3)$$

Avec Δf [Hz] la variation relative de fréquence due à l’ajout de masse Δm [kg] sur la surface active A [m²], f_0 [Hz] représentant la fréquence du dispositif avant la perturbation.

De manière analogue, la sensibilité aux propriétés physiques du milieu liquide présent sur la zone active devient :

$$S_{\sqrt{\eta\rho}}^f = \left| \frac{\Delta f}{f_0} \frac{1}{\Delta\sqrt{\eta\rho}} \right| \quad (3.4)$$

Avec ρ [kg.m⁻³] la densité (ou masse volumique) du liquide et η [Pa.s] sa viscosité en régime newtonien.

La relation entre les sensibilités S_m^f et S_m^v a été redémontrée durant les travaux de thèse de C. Zimmermann [Zim02], et peut être calculée à partir de l’équation (3.2) régissant les conditions d’oscillation. Elle s’exprime de la manière suivante :

$$S_m^f = \frac{V_g}{V_p} S_m^v \text{ et } S_{\sqrt{\eta\rho}}^f = \frac{V_g}{V_p} S_{\sqrt{\eta\rho}}^v \quad (3.5)$$

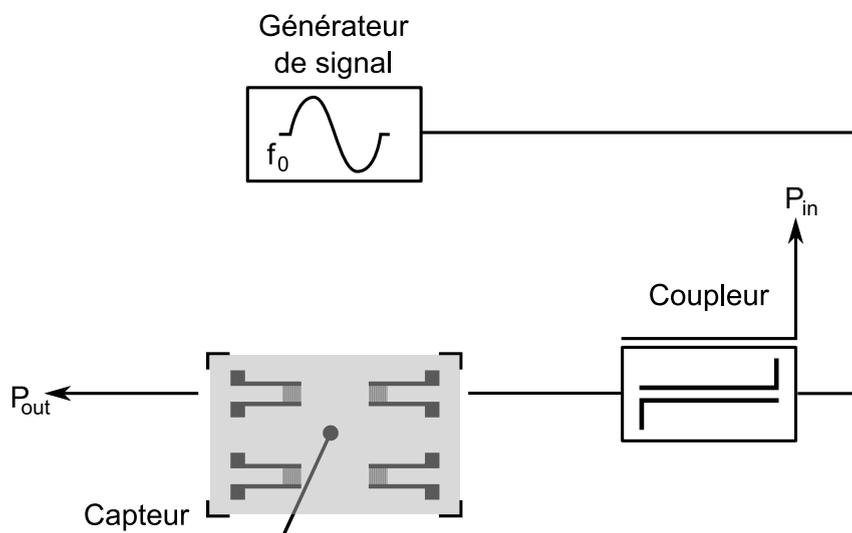


FIGURE 3.4 – Schéma du montage utilisé pour la mesure des pertes sur les solutions aqueuses de poly(éthylène glycol).

Avec V_g [m.s^{-1}] représentant la vitesse de groupe, dont le calcul est détaillé dans [Zim02]. Par extension, la variation relative de fréquence mesurée peut être reliée à la variation relative de la vitesse de phase calculée à partir de la relation :

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{V_g}{V_p} \frac{\Delta V_p}{V_{p_0}} \quad (3.6)$$

La mesure de l'atténuation de la ligne à retard est également possible en fonctionnement oscillateur. Pour ce faire, une partie du signal doit être prélevée en entrée et en sortie du capteur : il est alors possible de connaître les pertes ajoutées. Ce prélèvement est fait par le biais de coupleurs 20 dB, illustrés à la figure 3.3. Ce type de montage est rendu inadapté par les dernières générations d'oscillateurs, en raison d'une intégration des *baluns*¹, directement dans le boîtier de l'oscillateur.

Pour les mesures de pertes effectuées sur les solutions aqueuses de poly(éthylène glycol) à la section 4.4 une méthode différente a été employée. Cette méthode est représentée à la figure 3.4 : un générateur de signal *HP 8648B*, configuré pour appliquer un signal sinusoïdal à une fréquence correspondant à la fréquence d'utilisation de la ligne à retard se charge de simuler le fonctionnement de l'oscillateur. La puissance d'entrée P_{in} , constante et réglée par le biais du générateur de signal, est mesurée à l'aide d'un coupleur sur la première voie du wattmètre, la seconde voie P_{out} étant câblée directement sur la sortie de la ligne à retard. Ce câblage en direct permet d'obtenir une mesure de P_{out} moins bruitée par rapport

1. Contraction des terminologies *BALanced* et *UNbalanced* en langue anglaise : les baluns sont des transformateurs 1 :1 à point milieu et qui permettent un fonctionnement des lignes à retard en différentiel.

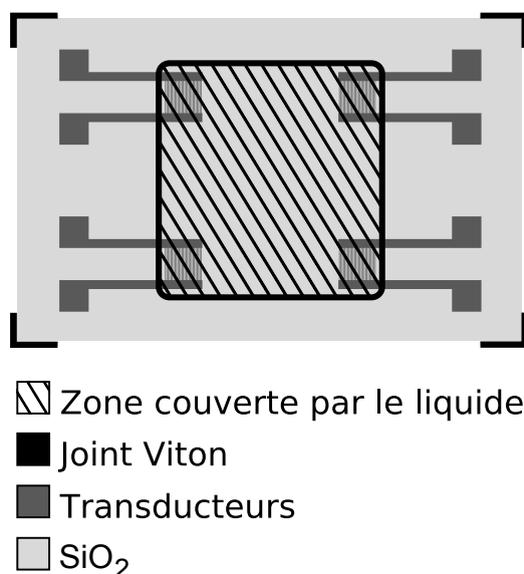


FIGURE 3.5 – Illustration de la zone couverte par le milieu avec la cellule de test classique.

à la méthode de mesure de la figure 3.3. L'amélioration de la précision amène une meilleure résolution de mesure, utile pour mesurer des variations de pertes très faibles dans le cas des solutions de poly(éthylène glycol). La mesure de pertes effectuée est faite à fréquence fixe, contrairement à la mesure intégrée dans la boucle d'oscillation. Il est cependant à noter que pour les variations de fréquences considérées (inférieures à la centaine de kHz autour de la fréquence de référence), les écarts sur les pertes sont totalement négligeables.

3.1.4 Cellule pour les milieux liquides

Le tableau de synthèse (voir 1.4 p.45) des capteurs à ondes de Love utilisés en milieu liquide présenté dans la section 1.3.2.4 a permis de voir les différentes techniques utilisées dans la littérature. Si quelques auteurs présentent des travaux réalisés en immersion, c'est-à-dire avec la totalité du capteur (chemin acoustique et IDTs compris) en contact avec le liquide, la plupart utilisent une cellule qui limite l'exposition au chemin acoustique et donc sans liquide au dessus des IDTs. La configuration ainsi que la fabrication de la cellule sont très peu détaillées dans ces divers travaux, toutefois il en ressort deux éléments :

- les cellules sont généralement réalisées en matériaux polymères type PMMA ;
- les cellules sont la plupart du temps de type « piscine » et leur volume est de l'ordre de la centaine de microlitres.

La cellule que nous utiliserons reprendra partiellement celle précédemment utilisée au laboratoire IMS, conçue d'après une géométrie développée par F. Josse et R. Cernosek des laboratoires Sandia :

- la base de la cellule, réalisée en laiton, accueille les lignes à retard, et apporte une

isolation électromagnétique qui se traduit par une amélioration de la réponse en transmission des lignes à retard. Elle permet d'éliminer le pic électromagnétique, visible sur la réponse temporelle en transmission des lignes à retard ;

- la partie connectique, également réalisé en laiton, permet de relier les plots de contact des lignes à retard vers l'extérieur par le biais de pointes de touche montées sur ressorts, isolées du corps de cellule par du Téflon® et soudées à des connecteurs SMB afin d'assurer la connexion vers les appareils de mesure ou l'électronique associée au capteur.

Par ailleurs, la cellule classique comprend une partie supérieure destinée à localiser l'échantillon de test au dessus de la double ligne à retard d'un dispositif, comme illustré à la figure 3.5. Hors, la présence de liquide sur les transducteurs interdigués entraîne des variations de vitesse et d'amplitude de l'onde acoustique qui ne sont plus dues uniquement aux propriétés mécaniques du milieu, mais également à ses propriétés électriques (conductivité, permittivité, ...). Le volume relativement important, de $500\mu L$ à $1mL$, permet de s'assurer que le milieu liquide situé au dessus du capteur peut être considéré comme semi-infini, mais également de garantir que l'ensemble de la zone active est mouillée par le liquide. Ce volume peut toutefois devenir un facteur limitant lorsque les liquides de test sont onéreux et/ou dangereux. De plus, une partie relativement importante de la surface du capteur recouverte par le liquide est non-active.

Afin de palier à ces inconvénients, et également de pouvoir réaliser des mesures en environnement visqueux, nous avons développé une cellule réalisée en matériaux polymères dont le procédé de fabrication s'inspire des techniques de la microfluidique. Nous allons ainsi aborder dans les sections suivantes les techniques de fabrication utilisées au cours de nos travaux. L'objectif est de permettre au lecteur non initié à ces techniques de pouvoir se les approprier rapidement afin d'être capable de fabriquer des dispositifs microfluidique. Nous verrons ensuite les applications ouvertes par cette nouvelle configuration regroupant un capteur à ondes de Love et une cellule microfluidique.

3.2 Techniques de fabrication de dispositifs PDMS

Nous avons abordé dans la section 1.2.1 les différents avantages que représentaient les matériaux élastomères pour la fabrication de puces microfluidiques. Le matériau le plus répandu est le poly(diméthylsiloxane). Le procédé de fabrication, connu sous le nom de *rapid prototyping* [DMSW98, QXW96] se décompose en trois étapes :

1. création d'un masque souple, à l'aide d'une imprimante commerciale à haute résolution (la résolution maximale disponible au moment de nos travaux étant de

- 20000 ppp [Pixels Par Pouces], soit environ $1,25 \mu\text{m}$);
2. fabrication d'un moule par photolithographie;
 3. fabrication de la puce microfluidique par lithographie souple.

3.2.1 Création du masque

La première étape de fabrication d'une puce microfluidique est la création d'un masque représentant la géométrie des canaux, ce masque servant ensuite à l'étape de photolithographie.

Le masque a été dessiné grâce au logiciel *Clewin 3.1* édité par la compagnie *Wie-Web Softwares* et issu de la collaboration du *MESA+ Institute for Nanotechnology* de l'Université de Twente, Pays-Bas, et de la société *Deltamask*. L'utilisation d'un logiciel spécifique au dessin de masques n'est cependant pas nécessaire, et le choix du logiciel est principalement dépendant du type de fichier pris en charge par l'imprimeur. Les fichiers générés dans notre cas sont des fichiers *Gerber RS-274X*. Le travail d'impression a été effectué par la société *Outpucity*, spécialisée dans l'impression haute définition. Des motifs de taille inférieure à la dizaine de micromètres peuvent ainsi être réalisés. Le masque créé est souple (matériaux type mylar par exemple), contrairement aux masques classiquement rencontrés dans les procédés de photolithographie en microélectronique qui sont faits sur verre.

3.2.2 Photolithographie

Après l'étape de création du masque intervient la photolithographie qui va permettre de créer le moule qui servira à la fabrication des puces microfluidiques. Pour ce faire, nous utilisons une résine photosensible de type SU8 2000 fournie par la société *Microchem*. Elle est composée de molécules d'époxy et d'un agent réticulant activable par un rayonnement ultraviolet, c'est donc une résine négative. Les résines SU8 2000 sont disponibles en différentes viscosités, chacune correspondant à une gamme d'épaisseurs. Les paramètres de dépôt varient également en fonction de l'épaisseur désirée. Nous nous intéresserons par la suite à un dépôt de résine SU8 2100 de $100\mu\text{m}$ d'épaisseur. Le protocole a été mis au point au sein du *Laboratory Of the Future (LOF)* de Rhodia situé à Pessac.

1. déshydratation : le substrat utilisé est un wafer de Silicium de trois pouces de diamètre, qui est soumis à une température de 200°C durant 20 minutes;
2. silanisation : le substrat est ensuite placé dans un flux gazeux d'hexamethyldisilazane (ou *HMDS*), puis porté à 120°C durant 2 minutes. Cette étape permet d'améliorer la mouillabilité du silicium dans le but de faciliter le dépôt ultérieur de la résine;

3. enduction : la résine est déposée sur le substrat par *spin-coating* à l'aide d'une tournette, dont les paramètres de rotation et d'accélération sont fixés en fonction de l'épaisseur de résine souhaitée. Ces paramètres sont fournis par le fabricant de la résine sous forme d'abaques. Environ 3 *ml* de résine sont déposés de manière statique sur le substrat, puis un premier cycle d'étalement à 500 $tr.min^{-1}$ avec une accélération de 100 $tr.min^{-1}.s^{-1}$ est effectué. La vitesse est stabilisée durant 10 secondes, puis une seconde accélération de 300 $tr.min^{-1}.s^{-1}$ est appliquée jusqu'à atteindre une vitesse de 3000 $tr.min^{-1}$, vitesse qui sera maintenue durant 30 secondes afin d'obtenir les 100 μm désirés ;
4. soft bake : le solvant contenu dans la résine est alors évaporé sur une plaque chauffante programmable en deux étapes : un premier palier de température à 65°C durant 2 minutes, puis un second à 95°C durant 20 minutes. Ce chauffage en deux étapes permet d'améliorer l'évaporation du solvant ainsi que l'adhésion de la résine au substrat ;
5. insolation : le substrat et sa résine sont alors placés sous une lampe à UV. Pour un moule d'un seul niveau, le masque peut être aligné manuellement par rapport au substrat. En revanche, pour les moules nécessitant l'utilisation de plusieurs étapes de masquage, l'utilisation d'un aligneur devient nécessaire. La résine est peu sensible au-dessus de 400 *nm*, en revanche elle possède une forte absorption au-dessous de 350 *nm*. La lampe utilisée possède une longueur d'onde de 365 *nm*, et le temps d'exposition est à ajuster en fonction de l'intensité d'insolation ainsi que de l'épaisseur souhaitée ;
6. post expose bake (ou *PEB*) : cette étape qui suit l'exposition est nécessaire pour assurer la réticulation de la résine exposée. Le wafer est porté à 65°C durant 1 minute puis à 95°C durant 10 minutes. Le premier palier de température est nécessaire pour assurer une montée en température progressive afin de minimiser les contraintes lors de la réticulation, sous peine de voir apparaître des craquements de la résine ou une déformation du wafer. Pour ces mêmes raisons, il est important de refroidir progressivement le wafer à la fin du *PEB* ;
7. développement : la résine SU8 utilisée possède son développeur, qui va dissoudre la résine non réticulée et libérer les motifs. Le développement se fait en immersion dans un bécher durant 10 minutes, en prenant soin d'agiter l'ensemble afin de favoriser l'action du développeur et de bien enlever la résine dans les motifs de faibles dimensions ;
8. rinçage et séchage : la dernière étape de fabrication du moule est le rinçage du développeur. Il est effectué à l'aide d'isopropanol (autrement appelé alcool isopro-

pylique, ou IPA), qui permet d'inhiber le développeur et de rincer le moule. La production d'un film blanchâtre lors de l'étape de rinçage indique généralement un sous-développement de la résine SU8. Dans ce cas il est préférable de réitérer l'étape du développement pendant un temps court, et rincer à nouveau. Une fois le rinçage effectué, le moule est séché sous flux d'azote.

Une fois le moule obtenu, il est passé au profilomètre afin d'en contrôler l'épaisseur. L'étape suivante est la fabrication des puces microfluidiques en poly(diméthylsiloxane) grâce à la technique de lithographie souple décrite dans la section suivante.

3.2.3 Lithographie souple

La technique de lithographie souple (*Soft Lithography*) est introduite en 1998 par le groupe de Whitesides [XW98] du *Department of Chemistry and Chemical Biology* de l'Université d'Harvard, USA. Elle est basée sur l'utilisation de matériaux souples pour la micro et la nano-fabrication. Nous nous limiterons à l'utilisation de poly(diméthylsiloxane) pour la fabrication des puces microfluidiques, bien qu'il existe des matériaux alternatifs dont quelques-uns sont cités à la section 3.2.4. Le PDMS utilisé est du *Sylgard 184* commercialisé par la société *Dow Corning*. Il se présente sous la forme de deux produits, du PDMS non réticulé, à l'état liquide, et un agent réticulant. L'empreinte que représente le moule, dont la fabrication a été décrite dans la section précédente, va être imprimée dans l'élastomère en quatre étapes décrites à la figure 3.6.

La première étape est de réaliser un mélange homogène constitué de PDMS et de son agent réticulant. La concentration massique d'agent réticulant dans le PDMS est de 1 :10. Ce ratio peut être ajusté pour modifier les propriétés mécaniques du matériau final, comme par exemple pour en augmenter la rigidité. L'ensemble est mélangé à l'aide d'une spatule, puis placé dans une cloche à vide pour effectuer un dégazage grossier. Le mélange est ensuite versé sur le moule (*a*), puis placé à nouveau dans une cloche sous vide afin d'obtenir un débullage plus fin. Un soin tout particulier doit être apporté à cette étape, d'autant plus lorsque les motifs du moule sont de petite taille. L'ensemble est placé sous étuve durant une heure à une température de 65°C, afin d'assurer une réticulation partielle du PDMS (la température permettant d'accélérer le phénomène).

Une fois passé à l'étuve, le PDMS est partiellement réticulé et se trouve sous la forme d'un élastomère. Les puces microfluidiques sont alors découpées puis retirées du moule (*b*). La faible tension superficielle du PDMS permet un démoulage aisé. Les trous d'alimentation sont réalisés à l'emporte pièce : ces étapes sont réalisées sous une hotte à flux laminaire afin d'éviter au maximum la contamination des puces avec des poussières.

Le substrat, un capteur à ondes de Love muni d'une couche guidante en SiO₂, est

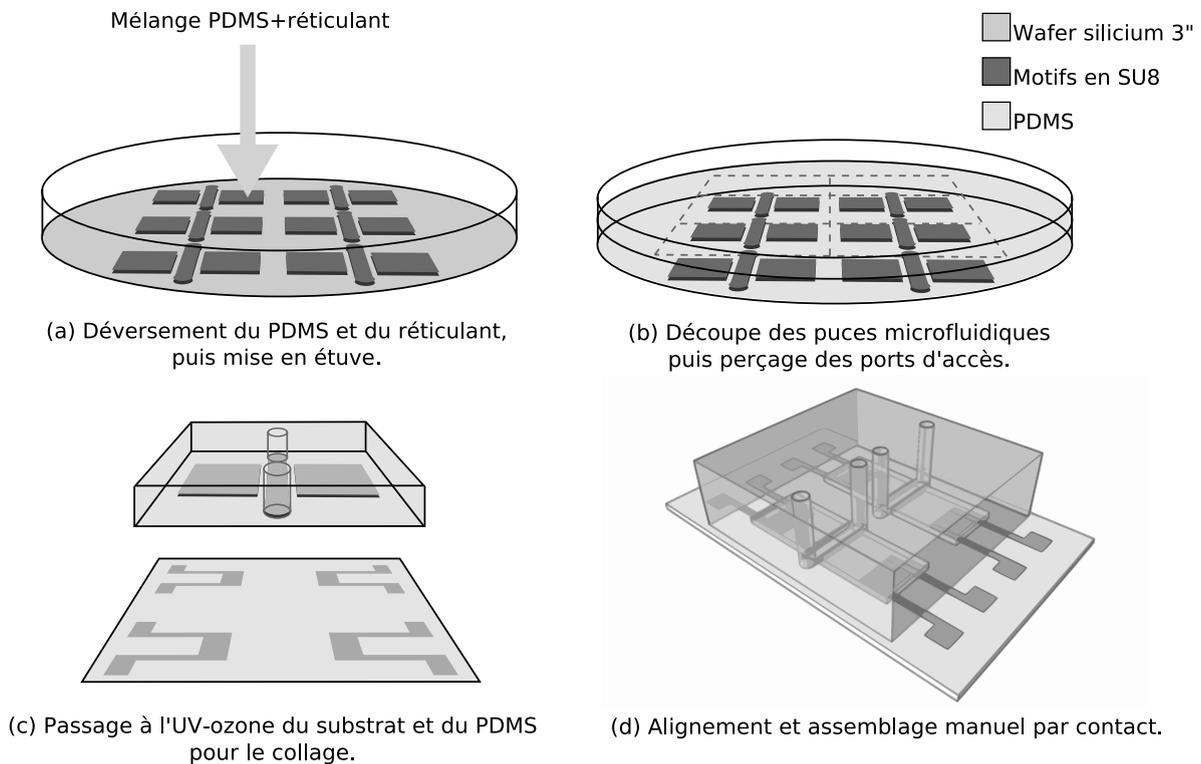


FIGURE 3.6 – Étapes de fabrication d'une puce microfluidique par lithographie souple.

placé durant 20 minutes dans un nettoyeur à UV-ozone de type *144AX*, conçu par la société *Jelight*. La puce PDMS subit le même traitement durant un temps très inférieur (30 secondes) (*c*). Ce traitement a pour but d'oxyder les surfaces et va créer une couche nanométrique de SiO_x sur le PDMS, ainsi que des fonctions silanols Si-OH , tel que décrit dans les références [DMSW98, HSKC05]. La mise en contact de la puce PDMS avec le capteur à ondes de Love muni d'une couche guidante de SiO_2 crée une liaison covalente entre les deux matériaux, garantissant ainsi une excellente étanchéité. Un collage réversible peut être obtenu simplement en mettant en contact les surfaces : des liaisons faibles de type Van Der Waals sont alors créées. Ce collage offre l'avantage d'être réversible, mais présente l'inconvénient majeur de ne pas tenir la pression, il est donc limité aux applications sur des liquides peu visqueux et à des débits faibles. Le collage d'une puce microfluidique sur un capteur à ondes de Love muni d'une couche sensible autre que du SiO_2 est possible pour un certain nombre de matériaux. La publication de D.C. Duffy du groupe de Whitesides [DMSW98] cite parmi les matériaux compatibles avec cette technologie : le verre, le quartz, le nitrure de silicium, le poly(éthylène), le poly(styrène) ou le carbone vitreux. En revanche les matériaux tels que le poly(chlorure de vinylidène) (ou *PVDC*), le poly(imide), le poly(méthacrylate de méthyle) (ou *PMMA*) ou le poly(carbonate) (vendu sous le nom de *Lexan*[®]) ne permettent pas de collage irréversible.

La dernière étape consiste à aligner la puce microfluidique avec le capteur et mettre les deux surfaces en contact (*d*). La plateforme microfluidique assemblée, elle est placée dans une étuve pour une nuit environ à une température de 65°C afin de finaliser la réticulation du PDMS et consolider le collage.

3.2.4 Matériaux

Le matériau le plus utilisé dans la fabrication de dispositifs microfluidiques est le poly(dimethylsiloxane), plus communément appelé PDMS. C'est un polymère dont la formule chimique est indiquée à la figure 3.7 :

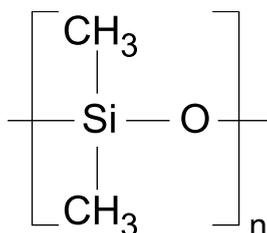


FIGURE 3.7 – Formule chimique du poly(dimethylsiloxane).

L'indice n représente le nombre de répétitions du monomère. C'est un matériau transparent, inerte, non-toxique et non-inflammable pour des viscosités supérieures à 0.65 cSt (centistokes). Une fois réticulé il se présente sous la forme d'un élastomère capable de se conformer facilement aux surfaces, assurant ainsi une bonne étanchéité. Il possède un module de rigidité transverse $G \approx 250.10^3 \text{ Pa}$ à température ambiante et une des températures de transition vitreuse les plus basses de tous les polymères ($T_g \approx -125 \text{ }^\circ\text{C}$) [LOVB97]. Son module de rigidité transverse est peu sensible aux variations de température ($1.1 \text{ kPa}^\circ\text{C}^{-1}$). Sa faible tension superficielle ($20.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$) facilite le démoulage lors de la création d'une puce microfluidique par la technique de lithographie souple. Son caractère hydrophobe (angle de contact avec de l'eau : $\Theta_a^{H_2O} = 108^\circ$) peut être modifié par une oxydation sous plasma, permettant ainsi de le rendre hydrophile. Ce traitement n'est cependant efficace que pour une courte durée (de l'ordre de trente minutes). Si les solvants aqueux ou alcoolisés ne sont pas sorbés par le PDMS, ce n'est pas le cas pour une grande partie des solvants organiques. Les solvants tels que l'acétone, les alcanes, les alcènes sont sorbés, entraînant un gonflement du matériau. Ce gonflement est plus ou moins important selon le solvant considéré, et peut être relié au paramètre de solubilité du solvant considéré. Les solvants comme l'éthanol ou le glycérol amènent un gonflement limité du PDMS et représentent donc des solvants compatibles avec ce matériau. La publication de Lee et al. [LPW03] dresse une liste assez complète des solvants compatibles avec l'utilisation de

PDMS. Une autre propriété remarquable du PDMS dans sa forme solide est sa grande perméabilité aux gaz, une des plus élevées dans la catégorie des polymères, en raison de son volume libre important. Cette propriété présente un intérêt majeur pour les applications biologiques, car elle autorise, combinée à la transparence de ce matériau, la culture de cellules ainsi que de microorganismes directement au sein de la puce microfluidique.

Bien que moins répandus, il existe d'autres matériaux susceptibles de remplacer le PDMS et présentant une meilleure compatibilité avec les solvants organiques. Parmi ces matériaux nous pouvons citer :

- le polyuréthane [STKL06], qui offre une transparence supérieure ainsi qu'une meilleure stabilité mécanique ;
- les perfluoropolyethers (PFPE), de la famille des fluoropolymères, possédant une résistance chimique élevée proche de celle du Téflon, sont compatibles avec le procédé de lithographie souple. Une comparaison avec le PDMS utilisé dans nos travaux peut être trouvée dans [RVS⁺04] ;
- la société *Liquidia* fondée en 2004 à la suite des travaux de Joseph DeSimone, a mis au point un matériau baptisé *Fluorocur* qui est également un fluoropolymère dont le procédé de mise en œuvre est semblable à celui employé pour le PDMS. Il possède globalement des propriétés identiques à ce dernier, mais y ajoute des propriétés intéressantes, comme d'être chimiquement inerte avec les acides et les bases et d'être peu sujet au gonflement lors de l'utilisation de solvants organiques ;
- le *Zeonor 1060r*, commercialisé par la société *Zeon Chemicals*, est un copolymère de la famille des polyalcènes (au même titre que le polyéthylène par exemple). Il possède d'excellentes propriétés optiques et présente une forte résistance chimique. C'est un matériau qui s'apparente à un plastique et qui est moulé par injection, il n'est donc pas compatible avec la lithographie souple. Il est utilisé notamment par *Sandia Laboratories* [MDB⁺05].

Il existe des matériaux alternatifs capables de répondre à des besoins spécifiques, tout particulièrement pour les applications en milieu biologique qui nécessitent souvent des techniques de nettoyage ou de rinçage agressives pour le PDMS.

3.3 Caractérisation des dispositifs

Nous avons au cours de ces travaux de thèse cherché dans un premier temps à explorer l'influence de l'ajout d'une puce microfluidique sur un capteur à ondes de Love. Pour ce faire, plusieurs moules, et donc plusieurs géométries de puces microfluidiques ont été réalisées en utilisant les techniques de fabrication détaillées à la section 3.2. L'influence

des paramètres suivants a ainsi été étudiée :

- taux de réticulation ;
- géométrie et motifs en PDMS ;
- hauteur des microcanaux ;
- largeur des microcanaux.

3.3.1 Géométries des puces microfluidiques

Les premières réalisations de puces microfluidiques que nous avons utilisées ont été faites par Matthieu Guirardel, Ingénieur de Recherche au *LOF* de *Rhodia*. Pour pouvoir être couplées efficacement à un capteur à ondes acoustiques, les puces microfluidiques doivent répondre à plusieurs critères :

- isoler les transducteurs interdigités du milieu liquide ;
- permettre l'écoulement du liquide sur le chemin acoustique ;
- perturber le moins possible la propagation de l'onde acoustique, aussi bien en termes d'atténuation que de réflexion.

La figure 3.8 montre la première géométrie que nous avons réalisée. La surface de PDMS présente sur le chemin acoustique est réduite à $80 \mu m$ de large (*c*). La puce est munie de quatre ports microfluidiques permettant l'injection dans la cavité (*b*) de différents liquides simultanément pour créer des réactions. Les transducteurs interdigités sont protégés du milieu liquide et sont encapsulés par le PDMS (*a*). Le polymère est en contact sur une large zone à la périphérie du chemin acoustique pour assurer une bonne étanchéité des accès fluidiques (*d*).

La première application visée par le capteur était la simulation du comportement d'émulsions dans des fibres textiles. Un masque comportant 12 motifs différents a ainsi été réalisé, dont certains contiennent des réseaux d'obstacles dont le but est de simuler des fibres textiles. Chaque capteur à ondes de Love étant constitué de deux lignes à retard, les motifs sont également au nombre de deux par puce microfluidique. Les motifs créés sont décrits ci-après sur les pages 88 et 89 :

- les motifs A1 et A2, illustrés à la figure 3.9, sont les motifs les plus simples. La cavité microfluidique A1 ne comporte aucun obstacle à l'écoulement. La cavité A2 comporte un motif en croix, servant de renfort en cas de fléchissement de la cavité. Le rapport de forme hauteur/largeur étant faible (hauteur de la cavité : $100 \mu m$, largeur de la cavité : $2000 \mu m$), le risque d'affaissement est non négligeable ;
- les motifs en étoiles B1 et B2 représentés à la figure 3.10 vont forcer les liquides à se déplacer selon une trajectoire complexe. Deux gabarits d'étoiles ont été réalisés ;
- les motifs C1 et C2 de la figure 3.11 visent à simuler des fibres longues et filiformes.

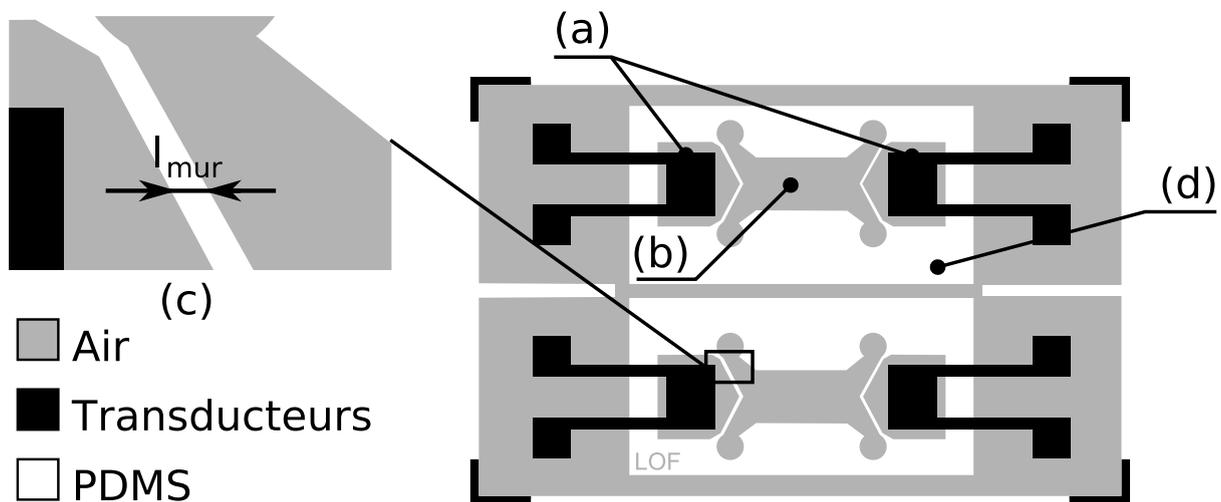


FIGURE 3.8 – Détail de la première version du masque de photolithographie. La surface de PDMS présente sur le chemin acoustique a été minimisée afin de limiter les perturbations de la propagation de l'onde acoustique de surface.

Deux orientations ont été réalisées dans le but de comparer leur influence sur la propagation de l'onde acoustique. Le motif C1 est longitudinal, orienté dans le sens de propagation de l'onde acoustique (axe x_1), tandis que le motif C2 est transversal, orienté dans le sens de polarisation (axe x_2). Les lignes ont une largeur de $30\mu m$, et un espacement de $150\mu m$ pour le motif C1 contre $100\mu m$ pour le motif C2 ;

- les motifs D1 et D2 de la figure 3.12 sont des plots circulaires de $100\mu m$ de diamètre. Leur espacement est de $80\mu m$ pour le motif D1 et de $100\mu m$ pour le motif D2 ;
- les motifs E1 et E2 de la figure 3.13 sont constitués respectivement d'un labyrinthe de lignes de $60\mu m$ de large espacées de $190\mu m$, et d'un réseau de plots de $100\mu m$ de diamètre espacés de $20\mu m$;
- les motifs F1 et F2 de la figure 3.14 sont constitués d'hexagones assemblés en nid d'abeille. Ces motifs permettent d'obtenir un parcours des fluides calibré car l'écartement entre 2 plots est constant. Le motif F1 est constitué de plots de $140\mu m$ espacés de $80\mu m$, les plots du motif F2 faisant quant à eux $180\mu m$ avec un espacement de $40\mu m$.

Ces motifs ont été reportés sur des capteurs à ondes de Love afin de caractériser leur influence sur la transmission de l'onde. Pour ce faire les caractéristiques en transmission S_{21} des capteurs ont été mesurées à l'aide d'un analyseur de réseau *Anritsu MS4623B* à vide puis avec une cavité microfluidique. Le tableau 3.1 p.90 rassemble les mesures de pertes en transmission rajoutées par chaque puce microfluidique par rapport à la réponse du capteur à ondes de Love nu muni d'un joint permettant d'absorber les réflexions. La

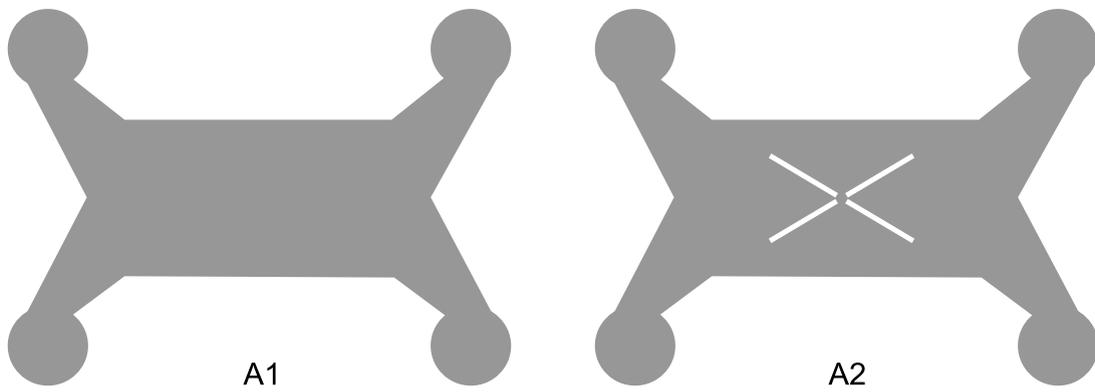


FIGURE 3.9 – Détail des cavités A1 et A2.

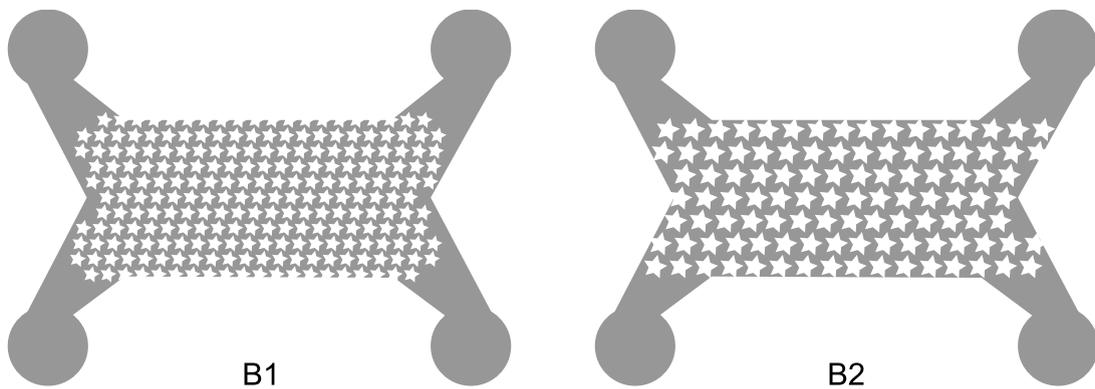


FIGURE 3.10 – Détail des cavités B1 et B2.

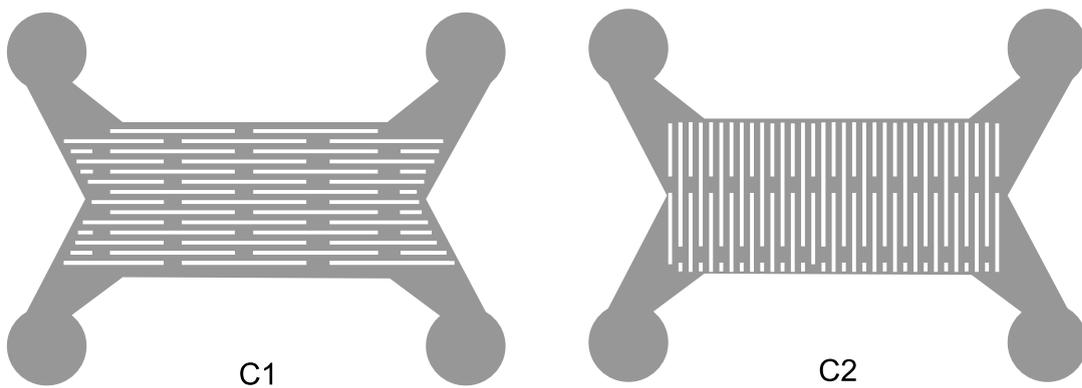


FIGURE 3.11 – Détail des cavités C1 et C2.

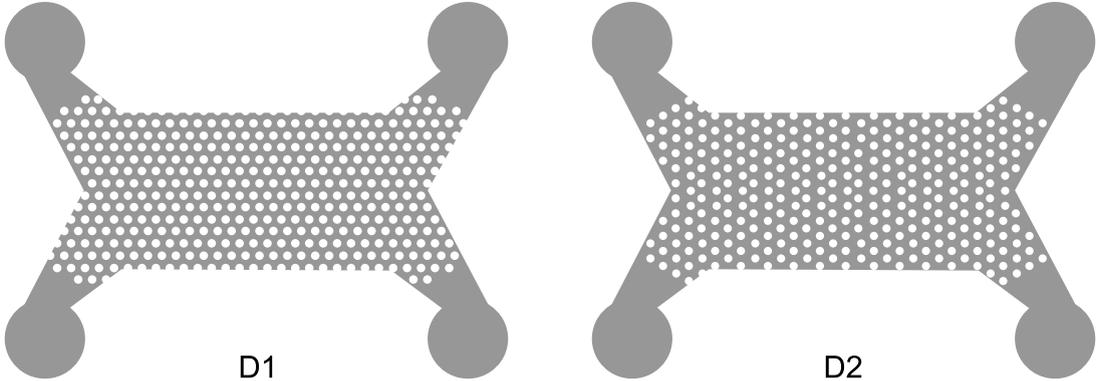


FIGURE 3.12 – Détail des cavités D1 et D2.

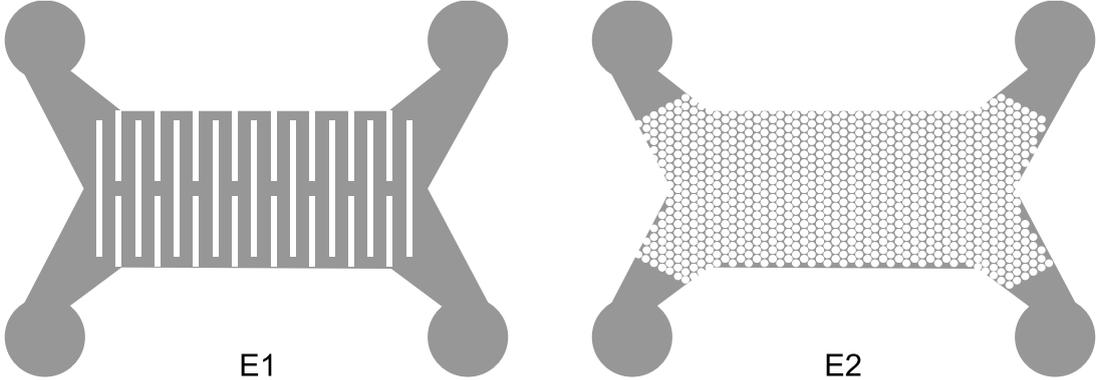


FIGURE 3.13 – Détail des cavités E1 et E2.

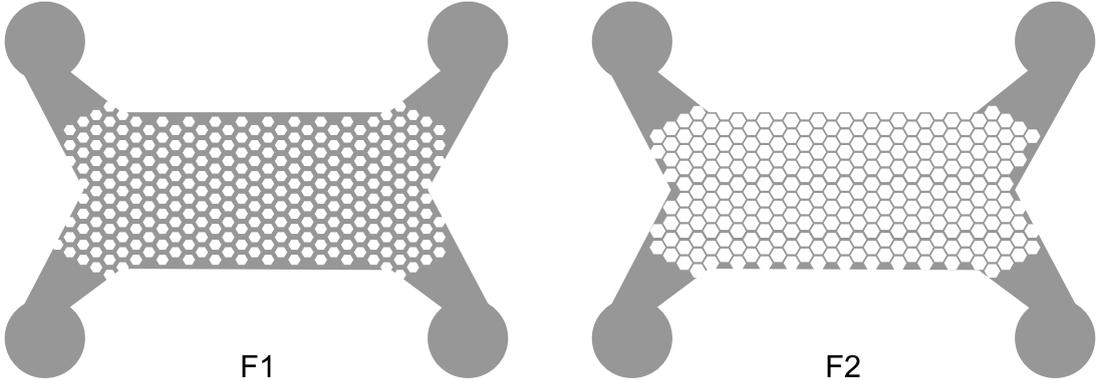


FIGURE 3.14 – Détail des cavités F1 et F2.

Motif	Capteur	Taux de recouvrement [%]	Pertes ajoutées [dB]
A1	L0B	3	1.5
A2	L0H	4.2	2.4
B1	L4H	28.7	16.2
B2	L4B	32.4	13.9
C1	L7H	13.8	9.5
C2	L7B	18.6	12.2
D1	L7H	22.8	12.6
D2	L7B	18.6	12.2
E1	L8H	14.7	11
E2	L8B	47.2	37.4
F1	L2H	31.5	19.1
F2	L2B	49.4	37.2

TABLE 3.1 – Influence du taux de recouvrement du PDMS sur les paramètres S_{21} des capteurs à ondes de Love.

dénomination des capteurs suit une appellation du type $LxPM_y$ avec :

- L : pour Love ;
- x : numéro du capteur dans la série de fabrication considérée ;
- P : position de la ligne à retard sur le capteur, H pour la ligne du haut et B pour la ligne du bas ;
- M_y : référence du motif de la puce microfluidique d'après la dénomination décrite précédemment.

La figure 3.15 p.91 montre la réponse en transmission S_{21} de la ligne à retard $L0B$ à nu et munie d'une cavité microfluidique de motif $A1$ dans le domaine fréquentiel. L'atténuation ajoutée par la puce microfluidique est faible : la finesse des murs de PDMS (voir (c) sur la figure 3.8 p.87) présents sur le chemin acoustique perturbe peu la propagation de l'onde. Le lobe principal est plus lisse que celui du capteur nu grâce au PDMS présent à la périphérie du chemin acoustique qui joue le rôle d'absorbant acoustique. La conséquence est une diminution des réflexions parasites et une amélioration de la forme du lobe.

La figure 3.16 p.92 illustre la dépendance des pertes au taux de recouvrement. Une courbe de tendance linéaire permet d'approximer l'augmentation des pertes en transmission. Les écarts entre la courbe de tendance et les points de mesure sont liés à la disparité entre le taux de recouvrement utilisé pour le tracé, qui est calculé à partir des masques, et le taux de recouvrement effectif. Ainsi pour les motifs en étoile $B1$ et $B2$, représentés à la figure 3.10, les extrémités des branches ne sont pas complètement définies dans la matrice PDMS, et ne sont donc pas en contact avec la couche guidante du capteur à ondes de Love, conduisant ainsi à un taux de recouvrement effectif inférieur à celui calculé. Inversement,

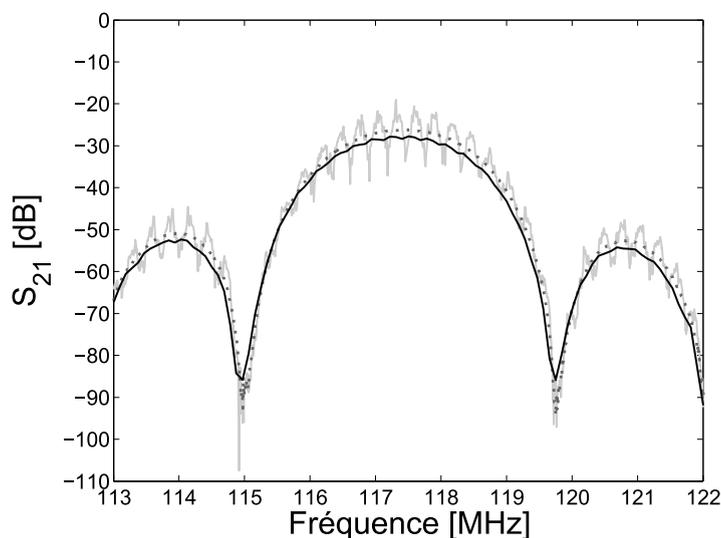


FIGURE 3.15 – Paramètres S_{21} de la ligne à retard L0B à nu sans capot, avec capot et avec la cavité microfluidique de motif $A1$.

pour les motifs très denses, tels que les motifs $E2$ (figure 3.13) et $F2$ (figure 3.14), les écarts entre les plots ne sont pas complètement dégagés. En effet, le faible écartement (de $20 \mu m$ à $40 \mu m$) conjugué à la hauteur des plots ($100 \mu m$) apporte des difficultés lors de l'étape de développement de la fabrication du masque (étape 7 de la section 3.2.2), ce qui conduit à un taux de recouvrement effectif supérieur au taux calculé.

L'utilisation d'un capteur à ondes de Love en mode oscillateur nous impose d'avoir des pertes par insertion bien inférieures à -60 dB afin de pouvoir satisfaire les conditions d'oscillation. Les pertes d'un capteur nu se situant aux alentours de -30 dB , les motifs apportant plus de 30 dB d'atténuation seront donc inutilisables en fonctionnement oscillateur.

3.3.2 Taux de réticulation du PDMS

Le PDMS utilisé pour la fabrication des puces microfluidiques se compose d'une solution de polymère non-réticulé et d'un agent réticulant (voir la section 3.2.3). Le taux de réticulant indiqué par le fabricant est de 1 :10 en masse. Il est cependant possible de jouer sur la rigidité du PDMS en augmentant le taux de réticulant. Un essai comparatif des motifs $A1$, $B1$ et $C1$ pour différents niveaux de réticulation a été mené afin d'observer le comportement du capteur à ondes de Love. La figure 3.17 montre la courbe de phase en transmission d'un même capteur à ondes de Love successivement combiné à trois puces microfluidiques :

- la première puce est constituée de PDMS ayant subit le traitement classique, 1 : 10 de réticulant et recuit d'une nuit en étuve à 65°C ;

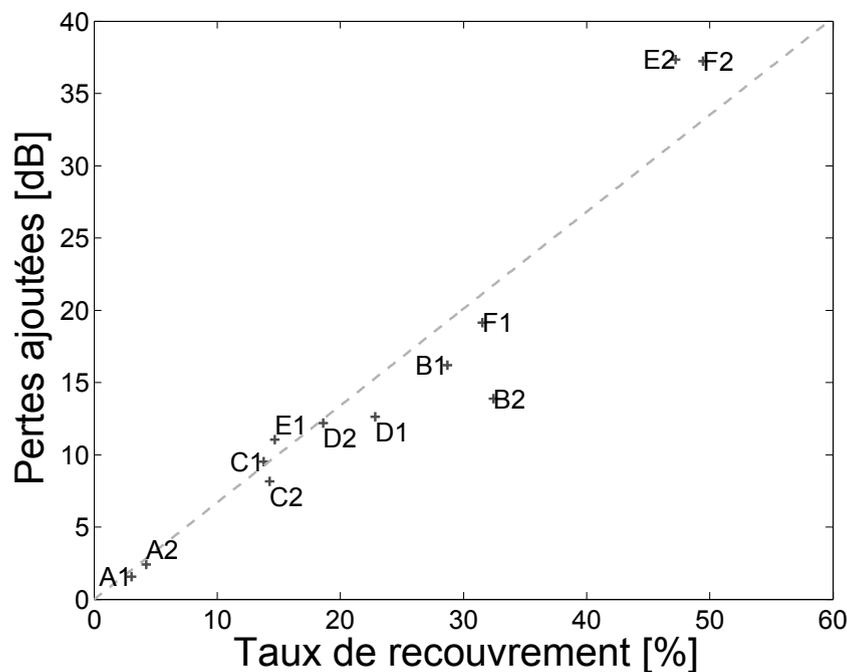


FIGURE 3.16 – Tracé des pertes ajoutées par rapport au capteur nu en fonction du taux de recouvrement du chemin acoustique par le PDMS. Chaque point de mesure est symbolisé par un marqueur (+), et (- -) correspond à une courbe de régression linéaire passant par l'origine.

- le PDMS de la seconde puce possède un taux de réticulant supérieur, de 1 : 5, mais n'a pas été recuit en étuve ;
- la troisième puce est également réalisée avec un taux de réticulant de 1 : 5, et a subi un recuit d'une nuit en étuve à 65°C.

La variation du minimum de pertes est peu significative, en revanche la fréquence du minimum de pertes est modifiée par l'augmentation du taux de réticulant : la rigidité plus élevée du PDMS pour le taux de réticulant 1 : 5 permet à l'onde de Love une vitesse de propagation plus élevée, ce qui se traduit par une augmentation de la fréquence de synchronisme f_0 de la ligne à retard. L'augmentation du taux de réticulant n'ayant pas d'influence significative sur les pertes en transmission, l'intérêt de rigidifier le PDMS apparaît faible.

3.3.3 Hauteur des cavités

Au-delà de la géométrie des canaux microfluidiques présentée dans la section 3.3.1, la hauteur de cavité est un degré de liberté supplémentaire dans l'élaboration de la puce. Dans le cas particulier d'une application sur un capteur à ondes acoustiques de surface, une attention particulière doit être portée sur la profondeur de pénétration de l'onde de

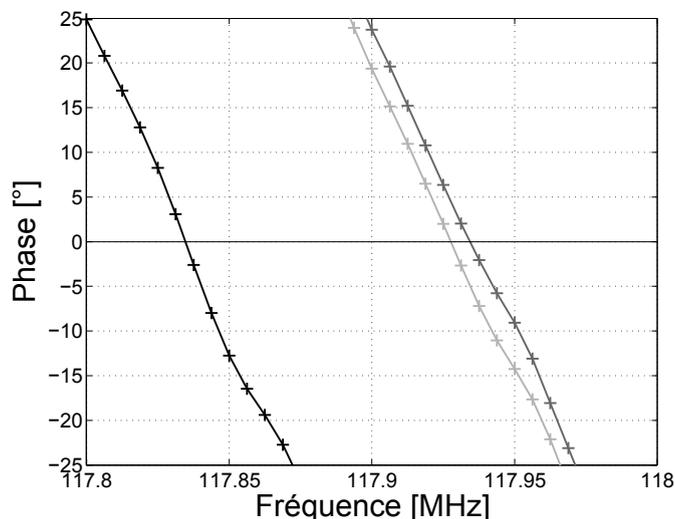


FIGURE 3.17 – Influence du niveau de réticulation sur la réponse en phase du capteur L4HB1. De gauche à droite, taux de réticulant de 1 : 10 recuit (traitement classique), taux de réticulant de 1 : 5 et réticulation à l’air libre, et taux de réticulant de 1 : 5 avec un recuit en étuve.

Love dans le liquide. En effet, si la hauteur de liquide présente sur le chemin acoustique est trop faible, l’énergie acoustique sera alors dissipée à la fois par le liquide et par le PDMS situé au dessus du chemin acoustique. La profondeur de pénétration peut être estimée à l’aide de l’équation suivante [MRNF89], [JV98] :

$$\delta = \sqrt{\frac{2\eta}{\rho\omega}} \quad (3.7)$$

Avec δ la profondeur de pénétration en [m], η la viscosité du liquide en [Pa.s], ρ la masse volumique du liquide en [kg.m⁻³] et ω la pulsation de l’onde acoustique en [rad.s⁻¹]. En se plaçant dans l’hypothèse d’une cavité remplie de glycérol pur, à une température de 20°C, la viscosité est de 1.41 Pa.s, la masse volumique de 1261 kg.m⁻³. En considérant une fréquence de fonctionnement du capteur de 118 MHz, la profondeur de pénétration calculée est de 1.7 μ m. Dans le cas d’une cavité remplie d’eau ($\eta=1.10^{-3}$ Pa.s, $\rho=1000$ kg.m⁻³), la profondeur de pénétration chute à 52 nm. La hauteur typique d’un canal microfluidique se situant autour de la centaine de microns, les déplacements de liquide dus à l’onde acoustique ne devraient pas atteindre le haut du canal.

Afin d’observer l’influence du volume d’eau sur la réponse du capteur, trois moules de hauteurs différentes ont été fabriqués (25, 50, 100 μ m). Des mesures de pertes par insertion S_{21} à l’analyseur de réseau ont permis d’aboutir à la figure 3.18. La comparaison des pertes pour un capteur et une géométrie donnée ne montre pas de dépendance des pertes avec le

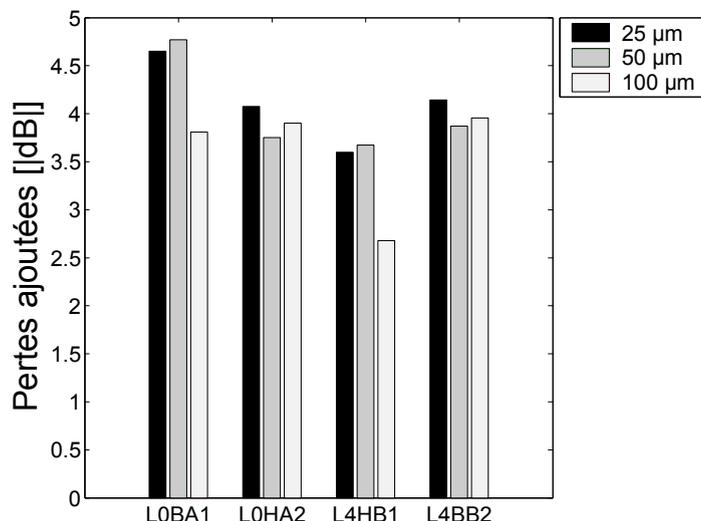


FIGURE 3.18 – Influence de la hauteur du canal sur les pertes pour les motifs *A1*, *A2*, *B1* et *B2*. Les pertes considérées correspondent à la valeur absolue de la différence entre le minimum de pertes dans le cas d’une cavité remplie d’air et une cavité remplie d’eau déionisée.

volume d’eau, montrant ainsi que la profondeur de pénétration est effectivement inférieure à la hauteur du microcanal. Durant ces travaux de thèse, O. Tamarin ([Tam02]) mesura l’influence du volume de liquide présent sur la zone active du capteur. Il avait alors montré une variation de la réponse du capteur jusqu’à un certain volume de liquide. En effet, pour des volumes trop faibles, des problèmes de tension superficielle empêchaient le liquide de mouiller la totalité de la zone active. L’augmentation du volume permettait de vaincre la tension superficielle et de mouiller alors l’ensemble de la surface active. L’observation de nos résultats montre que le problème de mouillabilité ne se pose plus, et ce malgré le caractère hydrophobe du PDMS.

3.3.4 Géométrie pour les milieux fortement visqueux

Les premières géométries de puces microfluidiques décrites à la section 3.3.1 nous ont permis de tirer plusieurs conclusions :

- l’isolation par les murs de PDMS des transducteurs interdigités du liquide est satisfaisante et n’engendre pas de perturbation importante de la propagation de l’onde ;
- la surface de PDMS en contact avec le chemin acoustique doit être maintenue à un niveau raisonnable, sans quoi les pertes par propagation deviennent trop importantes, même en l’absence de liquide ;
- la surface de liquide en contact avec le chemin acoustique demeure importante, et les pertes acoustiques augmentent rapidement pour des liquides visqueux ;

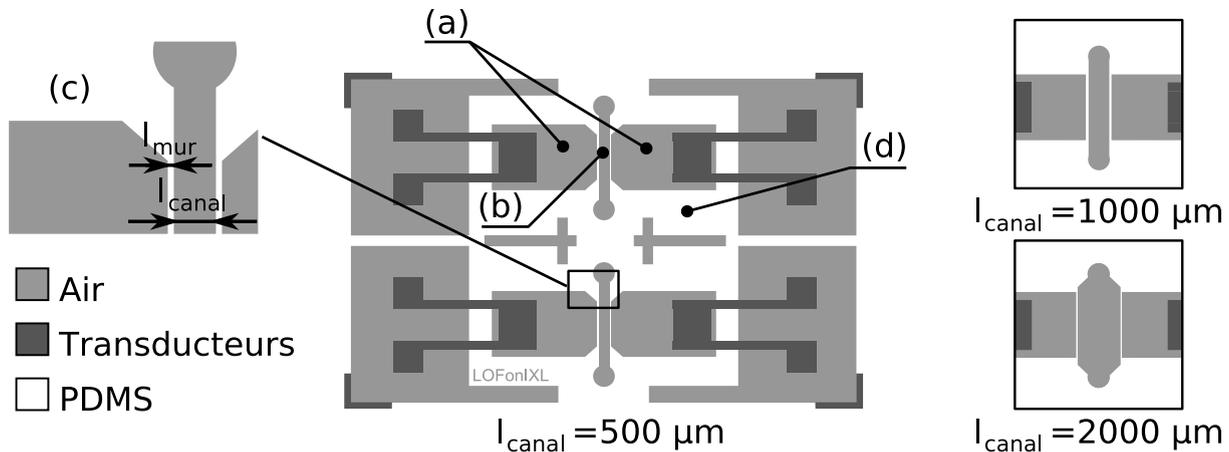


FIGURE 3.19 – Schéma de la seconde génération de puce microfluidique mise au point. La zone de perturbation du chemin acoustique par le milieu liquide a été réduite à une largeur notée l_{canal} afin de limiter les pertes dans les environnements fortement visqueux. Trois valeurs de l_{canal} , respectivement égales à 500, 1000 et 2000 μm ont été réalisées afin d'en étudier l'influence.

- afin de pouvoir comprendre le comportement du capteur en présence d'un milieu liquide, il apparaît nécessaire de simplifier au maximum la géométrie de la puce microfluidique pour isoler les variations dues uniquement au liquide.

A partir de ces constats, de nouvelles géométries de puces microfluidiques adaptées au fonctionnement en environnement liquide fortement visqueux ont été développées. L'objectif est d'étudier l'influence de la surface de chemin acoustique recouverte par le liquide, et d'une manière plus globale d'étudier des fluides complexes, étude qui sera présentée au chapitre 4.

La nouvelle architecture mise au point reprend le même principe d'isolation des IDTs, mais simplifie la géométrie de la cavité pour la réduire à sa plus simple expression, c'est-à-dire un canal microfluidique de largeur constante, comme illustré à la figure 3.19. Afin de pouvoir observer l'influence de la surface de chemin acoustique mise en contact avec le liquide, trois largeurs de canal microfluidique ont été fabriquées.

La diminution de la surface du capteur perturbée se traduit logiquement par une diminution de sa sensibilité aux variations de viscosité. La courbe 3.20 illustre ce point en représentant la variation de fréquence causée par l'injection dans la puce microfluidique, préalablement remplie d'eau déionisée, de solutions aqueuses de glycérol (une à 10% de concentration massique et la seconde à 50% de concentration massique), ce tracé étant fait en fonction de la largeur de canal. Comme l'illustrent les courbes de tendance, la variation de fréquence augmente de manière linéaire avec la largeur du canal.

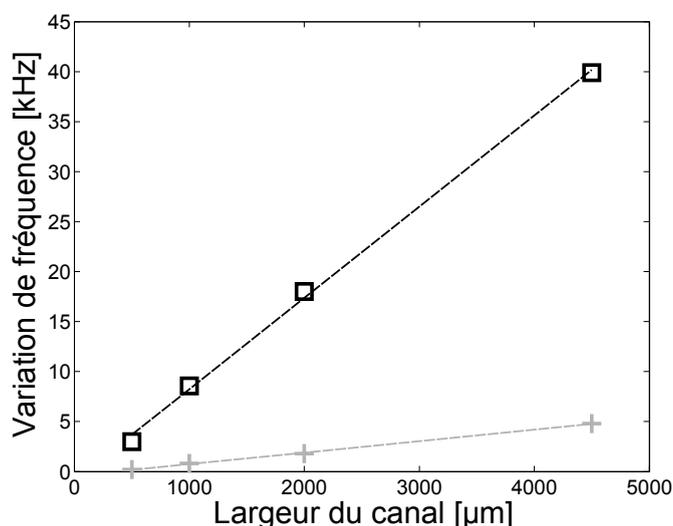


FIGURE 3.20 – Variation de fréquence du capteur à ondes de Love en fonction de la largeur du canal pour des solutions aqueuses de glycérol. (+) : concentration massique de glycérol de 10%, (□) : concentration de 50%.

3.4 Description du banc de mesure microfluidique

Le capteur muni de sa puce microfluidique est inséré dans la boucle d'oscillation décrite dans la section 3.1.3 page 74. La mesure des variations de fréquence est faite par le biais d'un coupleur qui prélève une faible partie du signal de la boucle afin de l'envoyer vers un fréquencemètre. Le principe de la mesure des propriétés d'un liquide à l'aide du capteur à ondes de Love suit le protocole suivant, illustré à la figure 3.21 :

- injection d'un liquide de référence dans la cavité microfluidique ;
- attente de la stabilisation de la fréquence d'oscillation de la boucle (1) ;
- injection du liquide de test (2) ;
- à nouveau attente de régime permanent (3) ;
- injection du liquide de référence afin de rincer la cavité et regagner la ligne de base (4).

La mesure de la variation de fréquence Δf est définie comme étant la différence entre la fréquence obtenue avec le liquide de test après stabilisation $f_{\text{liquide de test}}$ et la fréquence de la ligne de base f_0 :

$$\Delta f = f_{\text{liquide de test}} - f_0 \quad (3.8)$$

Il est fréquent de parler de la variation relative de fréquence, qui est notamment utilisée dans la définition de la sensibilité à l'effet de masse et à la viscosité du capteur à ondes

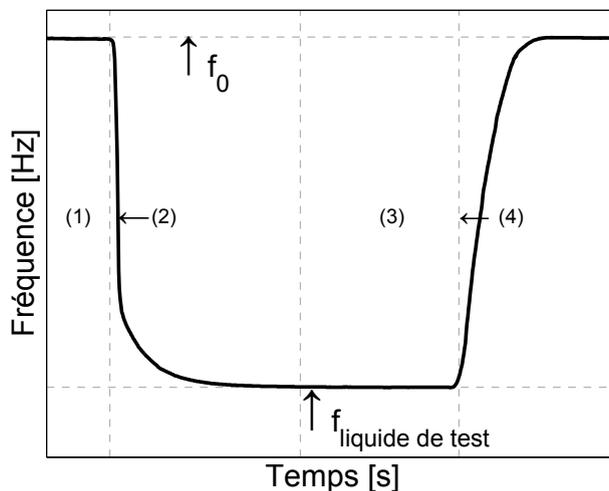


FIGURE 3.21 – Exemple de réponse en fréquence typique d'un capteur à ondes de Love, muni d'une puce microfluidique et fonctionnant en mode oscillateur à un échelon de liquide de test. La phase de remplissage de l'étape 1 n'est pas illustrée sur ce schéma.

de Love. Cette variation relative de fréquence est définie ainsi :

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \left| \frac{(f_{\text{liquide de test}} - f_0)}{f_0} \right| \quad (3.9)$$

La partie fluidique du banc de mesure est décrite à la figure 3.22. L'acheminement des liquides de test vers le capteur se fait au moyen de pousses-seringues. Ces appareils permettent un contrôle précis du débit de liquide et peuvent être asservis dans un but d'automatisation du banc de mesure. Deux pousses-seringues sont utilisés pour les mesures suivant le protocole décrit précédemment. Un premier pousse-seringue (1) est utilisé pour acheminer le liquide de référence, et un second (2) sert à injecter le liquide de test. La sélection entre les pousses-seringues se fait au moyen d'une vanne à trois voies (3). Deux types de vannes ont été utilisées au cours de nos travaux, une vanne manuelle puis une vanne électromécanique, toujours dans l'esprit d'automatisation du banc de mesure. La vanne est connectée directement à l'entrée de la puce microfluidique (4), la sortie de la puce étant reliée à un bécher (5) contenant les liquides usagés. L'ensemble des liaisons microfluidiques entre les divers éléments du banc de mesure est réalisé au moyen de tubes PTFE (pour poly(tétrafluoréthylène)).

Remarque concernant les manipulations microfluidiques : *Il est à noter un point critique pour la qualité des mesures qui est propre à beaucoup de systèmes microfluidiques, à savoir la présence de bulles d'air dans le circuit. En ayant à l'esprit les dimensions très réduites de la puce microfluidique en terme de hauteur (inférieure à la centaine de microns dans la majorité des cas de notre étude), de petites bulles d'air peuvent facilement*

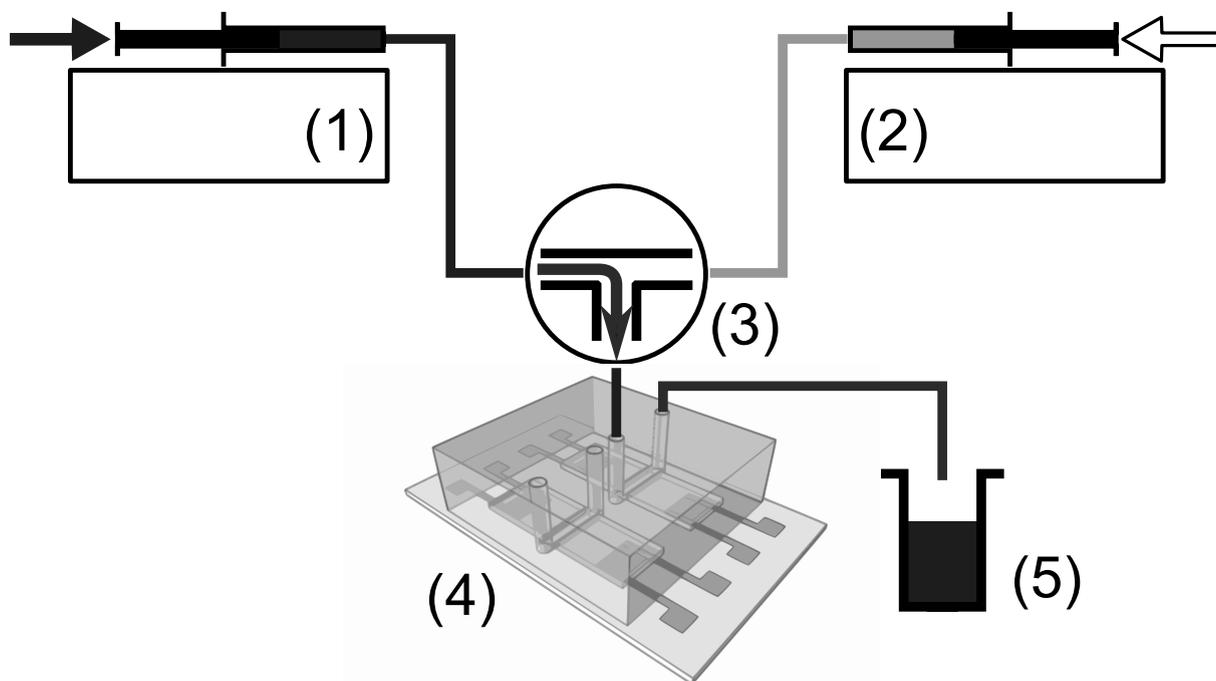


FIGURE 3.22 – Description du banc de mesure utilisé.

se retrouver piégées dans la cavité, avec pour conséquence une perturbation de la réponse du capteur qui voit son milieu environnant passer d'un liquide fortement visqueux à de l'air. De plus, la faible hauteur de la puce rend difficile l'élimination de ces éventuelles bulles d'air.

L'ensemble des appareils servant au pilotage ou à la mesure est relié à un ordinateur qui va permettre le contrôle ainsi que l'acquisition et l'enregistrement des données. Les appareils de mesures que sont le fréquencemètre et le wattmètre sont reliés par une interface GPIB. Les pousset-seringues sont reliés entre eux par un câble de type RJ11, le pousse seringue maitre est connecté à l'ordinateur par une liaison série RS-232. La vanne électromécanique est commandée par un port parallèle. L'acquisition et le pilotage se font par un seul et même logiciel développé à l'IMS sous l'environnement *Labwindows CVI*. Le remplissage des seringues mis à part, le banc de mesure peut ainsi fonctionner de manière autonome.

Chapitre 4

Application à l'étude de fluides complexes

Sommaire

4.1	Théorie des perturbations	100
4.1.1	Relations entre résultats théoriques et expérimentaux	100
4.1.2	Détermination du module de rigidité transverse complexe	104
4.2	Étude de solutions aqueuses de glycérol	105
4.2.1	Résultats expérimentaux	105
4.2.2	Prise en compte d'un module de rigidité transverse variable	110
4.3	Fonctionnement en environnement fortement visqueux	113
4.3.1	Propriétés des huiles silicones	113
4.3.2	Résultats obtenus	115
4.3.3	Modélisation et interprétation des résultats	116
4.4	Étude de l'influence de la masse moléculaire	123
4.4.1	Caractérisation des solutions aqueuses de PEG	123
4.4.2	Influence de la masse moléculaire	127
4.5	Conclusions sur l'étude des fluides complexes	131

4.1 Théorie des perturbations

4.1.1 Relations entre résultats théoriques et expérimentaux

La modélisation de la réponse du capteur peut se faire avec différentes méthodes, dont les principales ont été décrites en détail durant les travaux de thèse de P. Mazein [Maz05] :

- méthodes analytiques [Tam02, Zim02], basées sur la résolution des équations différentielles de propagation afin d'obtenir la vitesse de propagation de l'onde ;
- méthodes numériques [Maz05], qui utilisent un algorithme de recherche de la vitesse de propagation qui permet de satisfaire les équations de propagation.

Les méthodes analytiques offrent la possibilité de calculer de manière directe la vitesse de phase sous la forme d'une fonction dépendant des paramètres de la structure, et sont basées sur le modèle physique. Leur limitation réside dans la complexité des équations à mettre en œuvre. Pour qu'elle soit applicable, il est souvent nécessaire de négliger les phénomènes électriques liés à la piézoélectricité du quartz et à la conductivité électrique du liquide, ainsi que les pertes acoustiques. Un fluide viscoélastique conduira également à une modélisation très complexe, pouvant aboutir à une impossibilité de résolution. Les méthodes numériques sont basées sur le modèle analytique en y ajoutant une méthode d'analyse numérique pour déterminer la vitesse de propagation. Grâce à la puissance de calcul fournie, il devient alors possible d'envisager des calculs sur des modèles plus complexes et plus proches du système physique.

À ces deux méthodes s'ajoute une troisième méthode qui demeure très utilisée lors de l'étude des variations de vitesse de phase d'un capteur à ondes acoustiques en fonction des propriétés physiques d'un liquide adjacent : la théorie des perturbations. Appliquée à un guide d'onde multicouche, elle permet de décrire les interactions existant entre une onde acoustique se propageant dans le guide d'onde et une perturbation mécanique de surface [Aul90] de manière très simple. L'application de cette théorie au cas particulier d'une onde purement transverse horizontale telle que l'onde de Love permet d'obtenir la variation de la constante de propagation complexe γ définie telle que :

$$\gamma = \alpha + j\beta \tag{4.1}$$

Avec α représentant l'atténuation exprimée en Népers [Np] et $\beta = \frac{2\pi}{\lambda}$ le nombre d'onde [m^{-1}].

Considérons la propagation d'une onde de Love polarisée selon l'axe x_2 et se propageant selon l'axe x_1 , comme indiqué à la figure 4.1. La théorie de Auld permet d'exprimer la variation de γ à l'interface entre le guide d'onde et le milieu liquide causant la perturbation ($x_3 = 0$) sous la forme :

$$\Delta\gamma = -\frac{(\bar{V}\sigma_{\text{perturbée}})_{(x_3=0)}}{4P} \quad (4.2)$$

Avec \bar{V} [m.s⁻¹] le conjugué de la vitesse de déplacement des particules en surface en l'absence de perturbation, $\sigma_{\text{perturbée}}$ [Pa] la contrainte due à la perturbation du milieu liquide et $P \in \Re$ [W.m⁻¹] le flux de puissance moyen par unité de longueur appliqué au guide d'onde. La contrainte $\sigma_{\text{perturbée}}$ causée par la perturbation peut être exprimée par le biais d'une impédance acoustique Z , donnant ainsi $\sigma_{\text{perturbée}} = ZV_{\text{perturbée}}$. Cette relation peut être utilisée pour évaluer l'effet de la perturbation causée par le milieu liquide à condition de considérer que le champ de vitesse en surface du guide d'onde demeure inchangé par la perturbation, soit $\bar{V}_{(x_3=0)} = V_{\text{perturbée}(x_3=0)}$. L'équation (4.2) peut ainsi s'écrire de la façon suivante :

$$\Delta\gamma = -\frac{|V|^2}{4P}Z \quad (4.3)$$

Cette équation peut être réécrite en faisant apparaître la sensibilité à l'effet de masse S , conduisant à l'expression [KVH⁺94] :

$$\Delta\gamma = \frac{\Delta\alpha}{\beta} + j\frac{\Delta\beta}{\beta} = SZ \quad (4.4)$$

L'expression de l'impédance acoustique Z du milieu liquide donne la mesure de sa résistance à la propagation d'une onde acoustique, et est définie comme le rapport de la force de traction sur la vitesse de déplacement des particules. Pour déterminer Z , nous suivons le raisonnement présenté par G. McHale [MLNC00] en partant de l'équation (2.18), qui correspond à l'équation de Navier Stokes dans le cas d'un fluide newtonien incompressible. Le caractère viscoélastique des fluides pourra ensuite être introduit dans cette équation par le biais d'une viscosité complexe.

En se basant sur l'équation de Navier-Stokes dans le cas d'un fluide newtonien incompressible, il est possible de déterminer le champ de vitesse dans le fluide. Dans l'environnement microfluidique considéré, l'effet de la pesanteur est négligeable. L'équation (2.18) peut alors être écrite sous la forme :

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{v} = -\frac{1}{\rho}\vec{\nabla}p + \frac{\eta}{\rho}\vec{\nabla}^2\vec{v} \quad (4.5)$$

Le terme de convection peut être négligé dans le cas d'un écoulement de fluide incompressible dans un canal microfluidique de section invariante ($(\vec{v} \cdot \vec{\nabla})\vec{v}=0$). De même, le gradient de pression peut être considéré comme nul ($\vec{\nabla}p = 0$). En considérant une

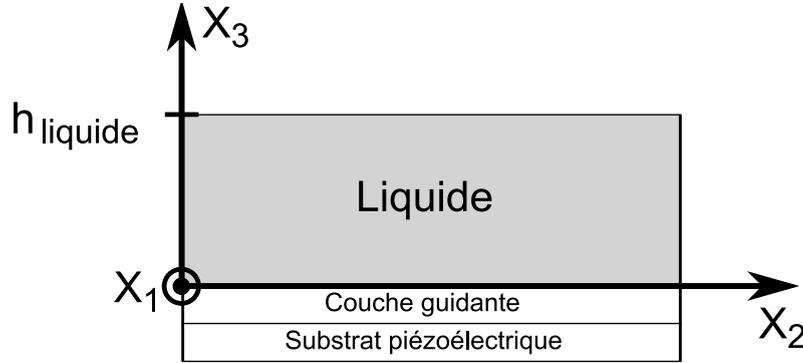


FIGURE 4.1 – Structure multicouche représentant un capteur à ondes de Love recouvert d'un milieu liquide d'épaisseur h_{liquide} .

dépendance temporelle en $e^{j\omega t}$, nous obtenons l'équation suivante :

$$j\omega \vec{v} = \frac{1}{\rho} \eta^* \vec{\nabla}^2 \vec{v} \quad (4.6)$$

La résolution de cette équation passe par la définition des conditions aux limites. Plaçons nous dans le cas d'une structure à ondes de Love, avec une polarisation selon un axe x_2 et une propagation selon un axe x_1 , de manière analogue à la figure 4.1. Le chemin acoustique est recouvert par une couche de fluide d'épaisseur finie h_{liquide} définie selon l'axe x_3 . En l'absence de glissement, la continuité de déplacement à l'interface entre la couche guidante du capteur à ondes de Love et le fluide (donc en $x_3 = 0$) est considérée comme valide :

$$v_{(x_3=0)} = v_{\text{SiO}_2} = \dot{u}_{2(x_3=0)} \quad (4.7)$$

Avec u_2 le déplacement à l'interface causé par l'onde acoustique selon l'axe x_2 et v_{SiO_2} la vitesse de l'onde en surface du SiO_2 .

L'expression de la vitesse de déplacement imposée au fluide peut s'écrire de la manière suivante :

$$\vec{v}_{\text{fluide}} = (0, v_{\text{fluide}}(x_3) e^{i(\omega t - \gamma x_1)}, 0) \quad (4.8)$$

La détermination des solutions pour $v_{\text{fluide}}(x_3)$ conduit à l'expression de l'impédance acoustique suivante :

$$Z = \sqrt{\rho G^*} \tanh(j\omega h_{\text{liquide}} \sqrt{\frac{\rho}{G^*}}) \quad (4.9)$$

La hauteur de liquide (h_{liquide}) considérée étant toujours très supérieure à la profondeur de pénétration (δ) de l'onde acoustique, le terme en \tanh tend vers l'unité [MBNK99], permettant de simplifier l'expression de l'impédance acoustique qui devient $Z = \sqrt{\rho G^*}$. En insérant l'équation (4.9) simplifiée dans l'expression (4.4), il est alors possible d'exprimer

la modification de la constante de propagation complexe en fonction des propriétés du liquide environnant [HHB99, JV98, KVH⁺94] :

$$\frac{\Delta\alpha}{\beta} + j\frac{\Delta\beta}{\beta} = S\sqrt{\rho G^*} \quad (4.10)$$

Avec S la sensibilité due à l'effet de masse, reliée à la sensibilité S_m^v définie à l'équation (1.1) par $S_m^v = S\omega$.

La relation entre les variations relatives du nombre d'onde $\Delta\beta/\beta$ et les variations relatives de fréquence mesurées expérimentalement peut être obtenue à partir de la condition d'oscillation sur la phase énoncée à la section 3.1.3 :

$$2\pi f \frac{L_{cc}}{V_p} + 2\phi_{IDT} + \phi_E = 2n\pi \quad (4.11)$$

Dans le cas d'une onde plane, les propriétés suivantes sont vérifiées :

$$\begin{aligned} \omega &= 2\pi f \\ \beta &= \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi f}{V_p} = \frac{\omega}{V_p} \\ V_g &= \frac{\partial\omega}{\partial\beta} = 2\pi \frac{\partial f}{\partial\beta} \end{aligned}$$

La relation (4.11) lie la fréquence d'oscillation f à la vitesse de phase V_p de l'onde de Love. Pour les variations de fréquences considérées, les variations de phase ϕ_{IDT} dues aux transducteurs ainsi que celles causées par l'électronique et le câblage ϕ_E sont négligeables, il vient alors :

$$\frac{2\pi f L_{cc}}{V_p} = \beta L_{cc} = \text{constante} \quad (4.12)$$

La relation entre la fréquence d'oscillation et la vitesse de propagation de l'onde de Love peut être extraite de l'équation (4.12) dans le cas d'une perturbation située sur l'ensemble du chemin acoustique et aboutit à [Zim02] :

$$\frac{\partial\beta}{\beta} = - \left(\frac{V_p}{V_g} \right) \frac{\Delta f}{f_0} \quad (4.13)$$

Avec V_g [m.s⁻¹] la vitesse de groupe, et f_0 la fréquence d'oscillation en l'absence de perturbation. La variation de fréquence relative indiquée dans le membre de droite de l'équation (4.13) est celle apportée par une perturbation sur toute la longueur du chemin acoustique. Cette variation étant directement proportionnelle à la zone perturbée (comme observé expérimentalement durant l'étude de l'influence de la largeur de canal à la section 3.3.4), il est nécessaire d'introduire un facteur de correction k_{forme} qui correspondra au

rapport de la longueur totale perturbée sur la longueur du microcanal :

$$k_{\text{forme}} = \frac{l_{\text{canal}}}{L_{cc}} \quad (4.14)$$

La relation finale sera donc :

$$\frac{\partial \beta}{\beta} = -k_{\text{forme}} \left(\frac{V_p}{V_g} \right) \frac{\Delta f}{f_0} \quad (4.15)$$

Les variations des pertes par propagation ΔIL exprimées en [dB] peuvent quant à elles être reliées à l'atténuation $\Delta\alpha/\beta$ par la relation suivante :

$$\Delta IL = \frac{40\pi \left(\frac{l}{\lambda}\right) \Delta\alpha}{\ln(10) \beta} \quad (4.16)$$

Avec l [m] représentant la longueur du chemin acoustique à considérer [KVH⁺94].

4.1.2 Détermination du module de rigidité transverse complexe

En utilisant l'équation (4.10) obtenue par la théorie des perturbations, il est possible d'obtenir l'expression des composantes du module de rigidité transverse complexe G^* :

$$G^* = G' + jG'' = \frac{1}{S^2\rho} \left[\left(\frac{\Delta\alpha}{\beta} \right)^2 - \left(\frac{\Delta\beta}{\beta} \right)^2 + 2j \frac{\Delta\alpha}{\beta} \frac{\Delta\beta}{\beta} \right] \quad (4.17)$$

L'expression de la viscosité complexe en fonction des variations de la constante de propagation complexe est obtenue en combinant les relations (2.6) et (4.17) :

$$\eta^* = \eta' - j\eta'' = \frac{1}{S^2\rho\omega} \left[2j \frac{\Delta\alpha}{\beta} \frac{\Delta\beta}{\beta} + j \left(\left(\frac{\Delta\beta}{\beta} \right)^2 - \left(\frac{\Delta\alpha}{\beta} \right)^2 \right) \right] \quad (4.18)$$

Dans le cas d'un fluide newtonien (purement visqueux), la composante imaginaire η'' tend à s'annuler, et la viscosité est alors une quantité réelle telle que $\eta' = \eta_0$. Ceci est également valable lorsque la pulsation ω tend vers zéro.

Il devient alors possible, en connaissant la masse volumique du fluide ainsi que la sensibilité à l'effet de masse du capteur, de déterminer les composantes du module de rigidité transverse complexe à partir de la mesure des variations de pertes par insertion ΔIL et de la variation de fréquence relative $\frac{\Delta f}{f}$, reliées aux composantes de la constante de propagation complexe $\frac{\Delta\beta}{\beta}$ et $\frac{\Delta\alpha}{\beta}$ par les équations (4.16) et (4.15).

4.2 Étude de solutions aqueuses de glycérol

4.2.1 Résultats expérimentaux

L'utilisation de capteurs à ondes acoustiques pour la mesure de viscosité de liquides a été présentée au chapitre 1. Cette synthèse bibliographique nous aura permis de constater que la majorité des publications sur le sujet font état de l'étude de solutions aqueuses de glycérol. Le glycérol est un produit très répandu et dont les propriétés physiques, notamment sa viscosité, sont parfaitement connues en régime newtonien. Sa solubilité dans l'eau, sa faible toxicité, sa disponibilité et son faible coût en font un produit de choix lorsqu'il s'agit de caractériser un capteur dédié à la mesure de viscosité. La formule du glycérol ($C_3H_8O_3$) est représentée par la formule développée plane de la figure 4.2.

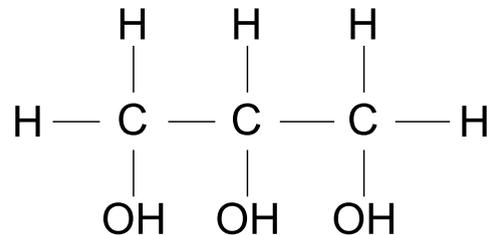


FIGURE 4.2 – Formule développée plane de la molécule de glycérol.

Afin de comparer les performances de notre capteur à ondes de Love muni de sa puce microfluidique avec les capteurs de même type présentés dans la littérature, nous avons effectué des mesures sur les solutions aqueuses de glycérol dont les propriétés sont résumées dans le tableau B.1 disponible en annexe B. L'évolution de la viscosité de solutions aqueuses à faible concentration (inférieure à 2 %) peut se faire par le biais de plusieurs formules, notamment par celle d'Einstein [Ein56] qui permet de déterminer la viscosité d'une solution contenant des particules rigides sphériques en suspension :

$$\eta_{\text{solution}} = \eta_{\text{solvant}}(1 + 2.5\phi) \quad (4.19)$$

Avec η_{solution} la viscosité de la solution, η_{solvant} la viscosité du solvant et ϕ la fraction volumique du soluté. Dans ce cas de figure, les particules du soluté sont suffisamment éloignées entre elles pour que le champ de vitesse autour de chaque particule puisse être estimé dans le cas d'un cisaillement simple [CA99]. Pour des concentrations comprises entre 2 et 10 %, un terme du second ordre doit être ajouté à l'équation (4.19). La prédiction de la viscosité de solutions à des concentrations supérieures devient beaucoup plus problématique, en raison du développement des interactions hydrodynamiques, rendant le champ de vitesse dû au cisaillement très complexe. De nombreux modèles théoriques,

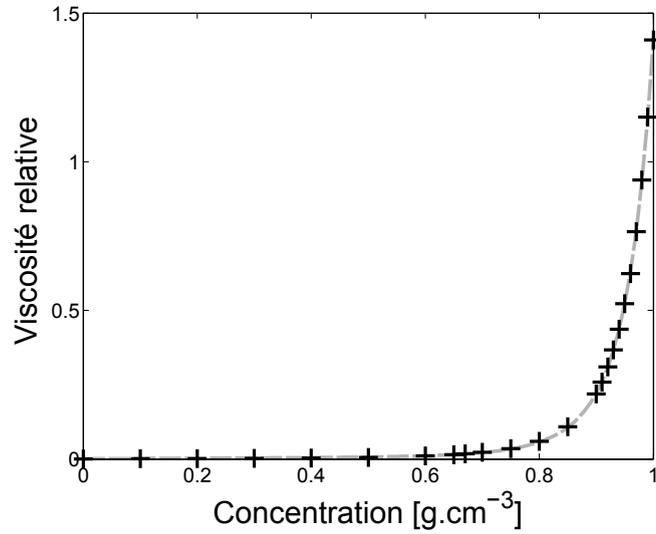


FIGURE 4.3 – Évolution de la viscosité relative η_{rel} de solutions aqueuses de glycérol en fonction de la concentration massique c_2 . Le modèle décrit à l'équation 4.20 prédit avec précision la viscosité en fonction de la concentration.

semi-empiriques ou empiriques permettant de relier la viscosité d'une solution contenant des particules en suspension ont été développés. Dans le cas des solutions aqueuses de glycérol, nous retiendrons celui mis au point par T.I. Torok [TRM93] pour des solutions aqueuses de glucose, qui relie la viscosité relative η_{rel} à la concentration par :

$$\eta_{\text{rel}} = 1 + k_1 c_2 \exp^{k_2 c_2^{k_3}} \quad (4.20)$$

La viscosité relative étant définie par $\eta_{\text{rel}} = \eta_{\text{solution}}/\eta_{\text{solvant}}$, c_2 représentant la concentration massique [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$], et k_1 , k_2 , k_3 les constantes du modèle. Ce modèle permet une excellente prédiction des viscosités, telle que l'illustre la figure 4.3. Les paramètres utilisés pour la modélisation sont indiqués dans le tableau 4.1.

Soluté	k_1 [en $\frac{1}{c_2}$]	k_2	k_3
Glycérol	9.015	5.055	4.03

TABLE 4.1 – Valeurs des constantes utilisées pour le modèle décrit à l'équation (4.20).

Il présente l'avantage de nécessiter moins de paramètres que le modèle d'Einstein, qui nécessiterait l'ajout de nombreux termes d'ordres supérieurs à deux. La présence de la concentration à la puissance k_3 dans le terme exponentiel permet de rendre compte de la brusque augmentation de la viscosité pour les concentrations supérieures à 80%. Il n'existe pas à notre connaissance de modèles permettant de relier la viscosité à la concentration au travers de paramètres correspondant à des grandeurs physiques, en raison de la trop

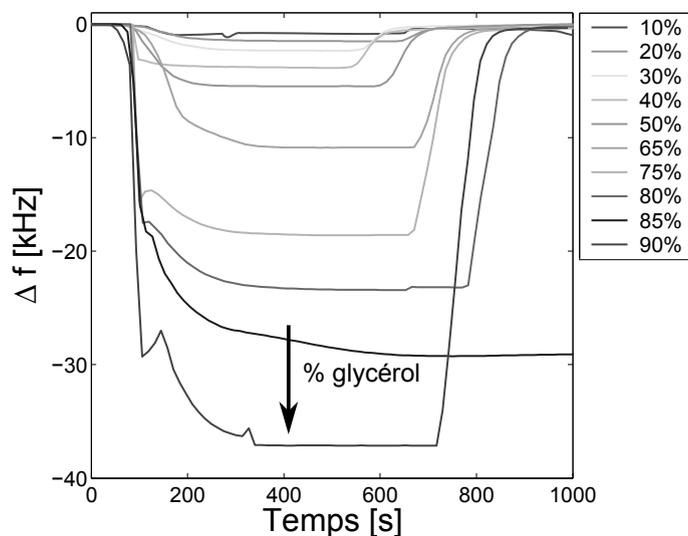


FIGURE 4.4 – Variations de fréquence en fonction du temps dues à l’injection de solutions aqueuses de glycérol obtenues en mode oscillateur, pour un capteur à ondes de Love muni d’un microcanal de $500\ \mu\text{m}$ de large. La légende correspond à la concentration massique de glycérol dans l’eau.

grande complexité du champ de vitesse et des interactions entre les différentes molécules pour les concentrations élevées.

Les réponses du capteur à ondes de Love muni d’un microcanal PDMS de $500\ \mu\text{m}$ de large aux différentes solutions aqueuses de glycérol formulées ont été obtenues à partir du protocole de mesure décrit à la section 3.4 p.96. La fréquence de référence f_0 est atteinte en injectant de l’eau déionisée dans le microcanal. Chaque cycle de rinçage/injection du liquide de test est répété trois fois afin de s’assurer de la répétabilité de la mesure, la variation de fréquence pour une solution donnée étant la moyenne obtenue à partir des trois cycles. La figure 4.4 illustre la variation de fréquence de la boucle d’oscillation due à l’injection des solutions. Il est intéressant de noter que l’eau déionisée permet de regagner efficacement la ligne de base, ce qui indique un rinçage et un nettoyage de la cavité satisfaisants.

Les zones transitoires observables sur la figure 4.4 ont plusieurs origines. Tout d’abord, lors d’un changement de liquide, opéré grâce à la vanne trois voies (voir le schéma du banc de mesure à la figure 3.22 p.98), une interface va se créer entre l’ancien liquide et le nouveau. L’écoulement dans les tuyaux étant de type Poiseuille, un gradient de concentration s’établit peu à peu à l’interface (voir figure 2.11 p.65). De plus, l’écoulement de Poiseuille impose une vitesse nulle sur les parois (voir figure 2.10 p.64) : le chemin acoustique constituant une des parois du canal microfluidique, la vitesse d’écoulement sur sa surface est donc théoriquement nulle (en négligeant les éventuelles turbulences créées

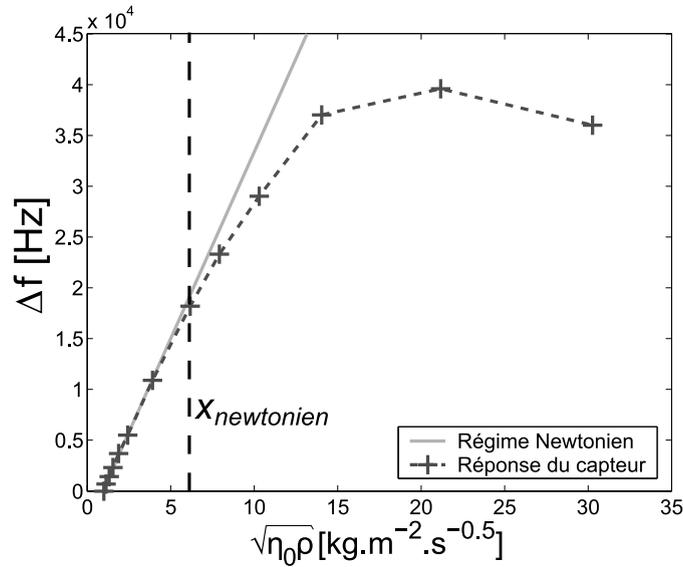


FIGURE 4.5 – Variations de fréquence (+) du capteur muni d'un canal de $500 \mu\text{m}$ de large en fonction de la racine carrée du produit (*viscosité*masse volumique*) de solutions aqueuses de glycérol.

au niveau des ports microfluidiques). Cette vitesse nulle sur la surface active du capteur fait que le ringage sera essentiellement la cause de phénomènes diffusifs, imposant donc un temps plus long que le simple temps de renouvellement du volume de liquide contenu par le canal microfluidique.

Nous ne nous sommes pas intéressés à la réduction de ce temps transitoire, cependant elle peut être faite de manière effective en augmentant le débit des fluides, ou en forçant le mélange dans le canal microfluidique en utilisant des mélangeurs intégrés, dont quelques exemples peuvent être trouvés à la section 2.3.4.

Les résultats publiés dans la littérature [RM87, MRNF89, JV98] sur le fonctionnement de capteurs à ondes acoustiques de polarisation transverse horizontale en milieu liquide montrent que la variation de fréquence est proportionnelle à la racine carrée du produit (*viscosité*masse volumique*), sous réserve que le liquide puisse être considéré newtonien. La représentation des variations de fréquences obtenues à la figure 4.4 pour chacune des solutions aqueuses de glycérol en fonction de $\sqrt{\eta_0 \rho}$ est représenté par la figure 4.5. Le comportement idéal, c'est-à-dire dans le cas d'un liquide newtonien est calculé à partir de la zone linéaire de la courbe expérimentale. Pour les abscisses inférieures à $x_{\text{newtonien}} \approx 6 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-0.5}$, les solutions aqueuses de glycérol se comportent comme des liquides purement visqueux à la fréquence de travail, proche de 118 MHz. Au dessus de $x_{\text{newtonien}}$, la réponse en fréquence du capteur bascule dans un domaine non-linéaire. Le comportement des liquides n'est alors plus purement visqueux mais viscoélastique (voir la section 2.1.4). Grâce à la présence de la puce microfluidique qui limite les pertes par inser-

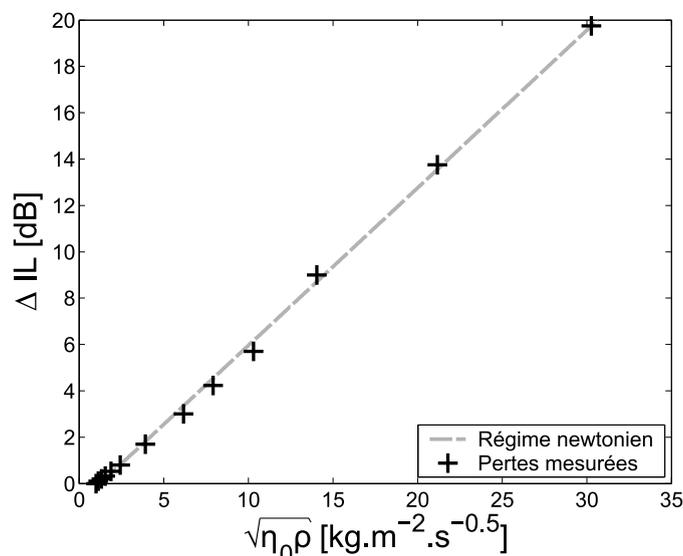


FIGURE 4.6 – Évolution des pertes par insertion ajoutées par les solutions aqueuses de glycérol (+), mesurées sur un capteur muni d'un canal de $500 \mu\text{m}$ de large en fonction de $\sqrt{\eta_0 \rho}$. La droite (–) indique le comportement théorique d'un liquide purement newtonien.

tion en modulant la sensibilité du capteur aux perturbations de surface, le fonctionnement en mode oscillateur avec des liquides de forte viscosité est toujours possible. La sensibilité aux faibles variations de viscosité demeure élevée, avec par exemple une variation de fréquence de 700 Hz pour un passage de $1 \cdot 10^{-3}$ Pa.s (eau déionisée) à $1.31 \cdot 10^{-3}$ Pa.s (solution à 10% de glycérol). La stabilité de la chaîne d'oscillation à court terme étant de l'ordre de 1 Hz.s^{-1} , il est toujours possible de discriminer des variations très faibles de viscosité, tout en ayant la capacité de fonctionner avec des liquides très visqueux.

Les variations de pertes mesurées sur la ligne à retard (ΔIL) évoluent également avec l'augmentation de la viscosité, et montrent tout comme les variations de fréquence une évolution linéaire en fonction de $\sqrt{\eta_0 \rho}$, comme illustré à la figure 4.6. La comparaison des pertes mesurées avec la réponse théorique d'un liquide purement newtonien montre que les non-linéarités apparaissant sur les variations de fréquence ne sont pas visibles sur les pertes, dans l'intervalle de viscosité mesuré. Ce résultat est intéressant, tout particulièrement dans le cas d'une utilisation du capteur en viscosimètre : en effet, la zone linéaire de la réponse est plus importante en mesure de pertes qu'en mesure de fréquence. De ce fait, la mesure des pertes permet, par rapport à une mesure fréquentielle, d'élargir le spectre de mesures vers les fortes viscosités. Il sera cependant plus difficile de discriminer des variations de viscosité faibles en raison d'un bruit de mesure plus important sur la mesure de pertes que sur la mesure de fréquence. Les pertes par insertion ΔIL les plus élevées sont mesurées dans le cas du glycérol « pur » (correspondant à une concentration massique de 98%), et se montent à environ 20 dB de pertes ajoutées, par rapport aux

perles considérées à la fréquence de référence qui se situent entre 25 et 30 dB selon les lignes à retard.

4.2.2 Prise en compte d'un module de rigidité transverse variable

Le caractère viscoélastique des solutions aqueuses de Glycérol à la fréquence de fonctionnement du capteur est pris en compte par le biais du modèle de Maxwell, décrit à l'équation (2.7). Les publications citées précédemment [HHB99, JV98, TFT⁺00, HB91] se limitent à l'utilisation d'un module de rigidité transverse à haute fréquence G_∞ unique pour l'ensemble des échantillons, indépendamment de leur concentration et donc de l'organisation des molécules et de leurs interactions. Selon ces publications, les auteurs rapportent des valeurs de G_∞ variant sur près de deux décades, allant de $7.7 \cdot 10^7$ Pa à $2.5 \cdot 10^9$ Pa. La figure 4.7 dresse un comparatif des résultats obtenus par la théorie des perturbations en variations de fréquence et de pertes avec les trois valeurs citées dans la littérature, les paramètres utilisés pour le calcul étant indiqués dans le tableau 4.2.

S_m^V [m ² kg ⁻¹]	f_0 [MHz]	V_p^{canal} [m.s ⁻¹]	V_g^{canal} [m.s ⁻¹]	V_g^{air} [m.s ⁻¹]	k_{forme}
35	118	4844	4333	4436	$6.02 \cdot 10^{-2}$

TABLE 4.2 – Paramètres utilisés pour l'application de la théorie des perturbations.

Il est aisé de constater que les deux valeurs extrêmes ne parviennent pas à représenter avec pertinence les résultats expérimentaux. Seule la valeur intermédiaire permet d'approcher l'allure des mesures, avec cependant une variation relative de fréquence surestimée en dehors de la zone linéaire. Ces observations montrent que la prise en compte d'une valeur de G_∞ par échantillon semble être une piste intéressante. En effet, l'élévation de la concentration de glycérol se traduit par l'augmentation des liaisons hydrogènes entre les différentes molécules. La densité de molécules de glycérol dans un volume donné augmentant avec la concentration, les molécules de glycérol vont peu à peu former des agglomérats qui vont influencer le temps de relaxation τ de chacune des molécules. Cette augmentation de τ , liée à la cohérence mécanique croissante du film de fluide déplacé par l'onde acoustique, fait que les molécules n'ont plus le temps de se relaxer ou de se réorienter sur l'échelle de temps d'une oscillation. Une partie de l'énergie acoustique est alors stockée dans le fluide, conduisant à une viscosité apparente mesurée par le capteur inférieure à la viscosité obtenue en régime newtonien.

La prise en compte de temps de relaxation τ dépendants de la concentration en glycérol des solutions aqueuses (et donc de différentes valeurs de G_∞) est illustrée sur la figure

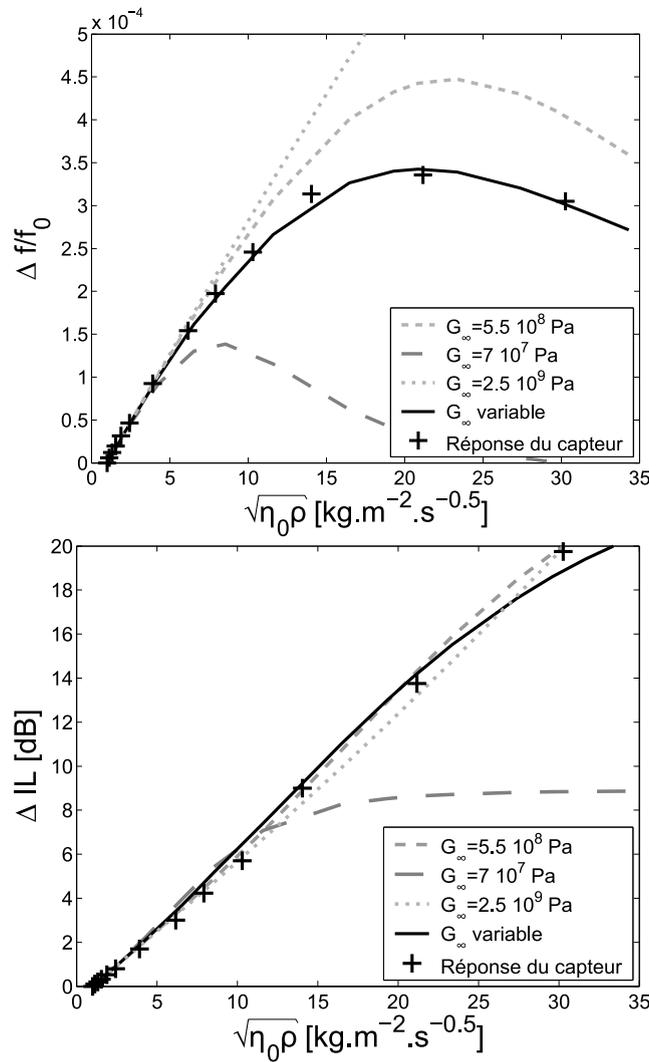


FIGURE 4.7 – Confrontation du modèle de Maxwell aux résultats expérimentaux obtenus avec le capteur à ondes de Love muni d’une microcanal de $500 \mu\text{m}$ pour différentes valeurs de modules de rigidité transverse.

4.7 par la courbe (–) : pour réaliser ce tracé, la valeur de G_∞ a été ajustée point par point par rapport aux résultats expérimentaux. Pour les points se situant dans la zone linéaire, l’ajustement de G_∞ n’est cependant pas possible, car la contribution du terme $\omega\tau$ du modèle de Maxwell est alors négligeable. Les temps de relaxation τ des différents échantillons obtenus par cette méthode montrent une dépendance croissante quasi-linéaire avec la viscosité η_0 , comme indiqué par la figure 4.8.

L’utilisation de la relation (4.17) combinée aux relations (4.15) et (4.16) permet de déterminer les composantes G' et G'' du module de rigidité transverse complexe à partir des variations de fréquence et des pertes mesurées sur le capteur, comme illustré à la figure 4.9. Les valeurs théoriques des composantes de G^* calculées à partir du modèle de

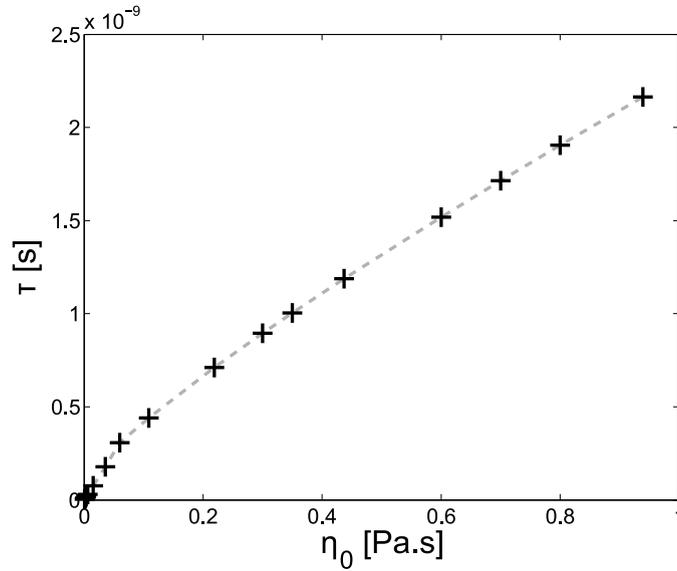


FIGURE 4.8 – Dépendance du temps de relaxation de solutions aqueuses de glycérol à la viscosité.

Maxwell alimenté par des valeurs ajustées de G_∞ sont également reportées sur cette figure. Les résultats extraits des valeurs expérimentales sont très proches des valeurs théoriques pour le module de pertes G'' , lié à la viscosité du fluide, et un peu plus éloignés pour le module de stockage G' , lié au caractère élastique du fluide.

La viscosité η mesurée par le capteur peut être extraite à partir des valeurs expérimentales de G'' par la relation 2.6 qui relie la viscosité complexe au module de rigidité transverse complexe :

$$\eta = \frac{G''}{\omega} \quad (4.21)$$

La figure 4.10 permet de comparer la viscosité qui serait déterminée par un rhéomètre rotatif (Cf. annexe A.1) à celle mesurée par le capteur à ondes de Love, et permet d'observer l'apparition d'une composante élastique pour les viscosités élevées.

Si beaucoup de travaux concernant les temps de relaxation diélectriques des solutions aqueuses de glycérol peuvent être trouvés dans la littérature, nous n'avons pas trouvé de travaux significatifs concernant l'étude des temps de relaxation au sens « mécanique » du terme. Pour des fréquences voisines de 100 MHz (fréquences de fonctionnement des capteurs à ondes acoustiques), la littérature ne fait apparaître que peu de données concernant ces temps de relaxation. Afin de donner un ordre de grandeur de temps de relaxation de solutions aqueuses à haute fréquence, le lecteur est invité à consulter la référence [MMN⁺02] qui avance des valeurs comprises entre 1.5 et 4.8 ns pour des solutions aqueuses de poly(éthylène glycol) de différentes masses moléculaires.

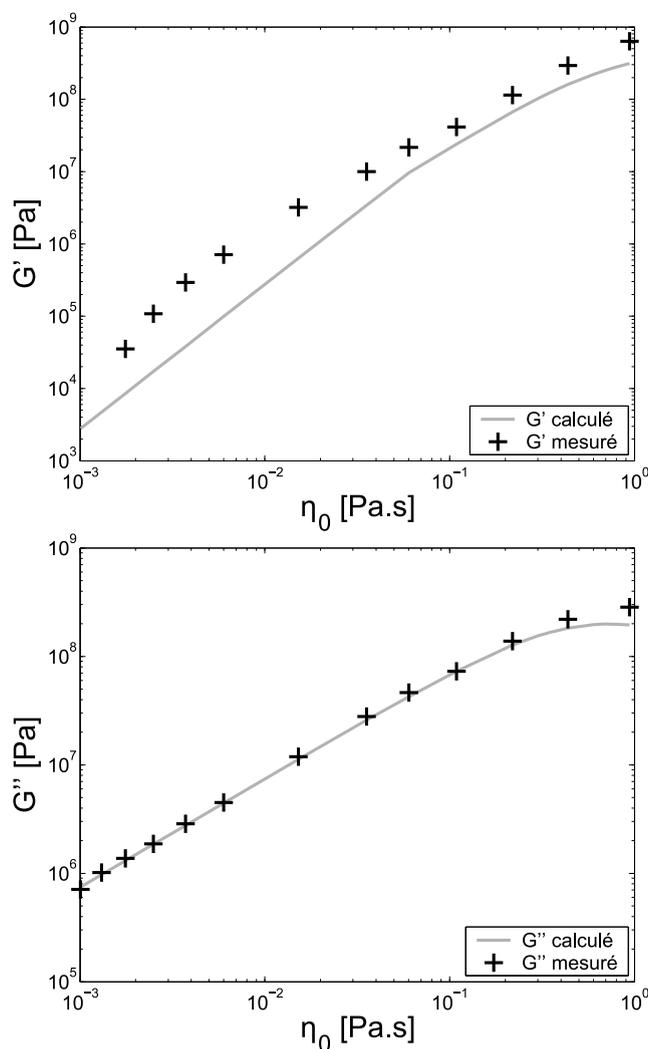


FIGURE 4.9 – Comparaison des composantes théoriques et expérimentales du module de rigidité transverse complexe pour des solutions aqueuses de glycérol, tracées en fonction de la viscosité η_0 .

4.3 Fonctionnement en environnement fortement visqueux

4.3.1 Propriétés des huiles silicones

L'étude des solutions aqueuses de glycérol a mis en évidence la capacité du capteur à ondes de Love muni d'une puce microfluidique à effectuer des mesures en environnement fortement visqueux, et ainsi pouvoir observer le comportement viscoélastique de ces fluides dans un fonctionnement en mode oscillateur. Afin d'aller plus loin dans la caractérisation, une étude des propriétés viscoélastiques d'huiles poly(diméthylsiloxane) (ou PDMS) a été réalisée. L'idée a été de disposer de fluides dont le paramètre faisant varier la viscosité est

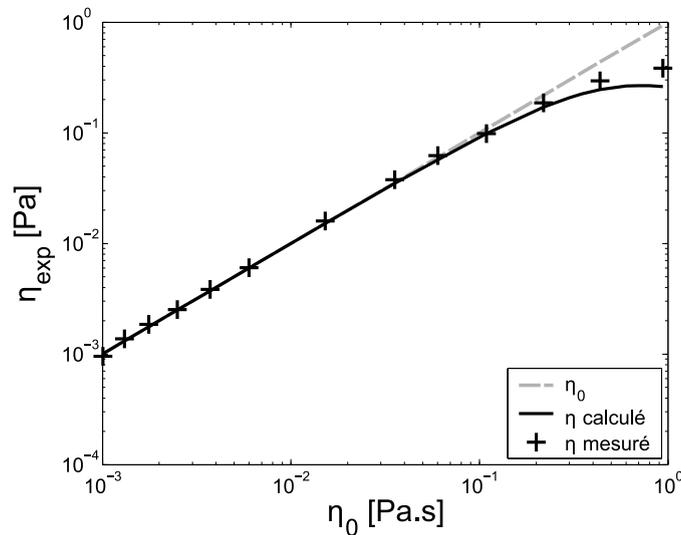


FIGURE 4.10 – Confrontation des viscosités théoriques et pratiques mesurées autour de 118 MHz tracées en fonction de la viscosité « basse fréquence » η_0 .

la longueur de chaîne moléculaire, et non la concentration de soluté dans le solvant comme précédemment. Les huiles PDMS sont des huiles polymères de la famille des silicones et dont la formule est représentée à la figure 4.11.

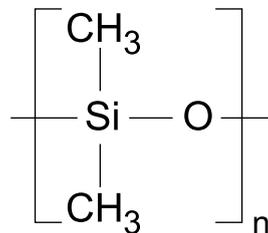


FIGURE 4.11 – Formule développée plane du monomère constituant les huiles poly(diméthylsiloxane).

Ces polymères possèdent des propriétés remarquables, à savoir :

- la gamme de viscosité couverte est très grande (de $0.4966 \cdot 10^{-3}$ Pa.s à $2.44 \cdot 10^6$ Pa.s) ;
- leur viscosité est très peu sensible aux variations de température ;
- leur masse volumique varie très peu en fonction de la masse moléculaire, la réponse du capteur à ondes de Love sera donc directement dépendante de la viscosité pour les huiles silicones pouvant être considérées comme newtoniennes ;
- leur chaîne principale (liaisons [Si-O]) est très flexible, ce qui leur confère un caractère viscoélastique prononcé ;
- leur température de transition vitreuse est particulièrement basse ($T_g \approx -125$ °C) ;
- leur mouillabilité est très bonne ;
- elles sont insolubles dans l'eau.

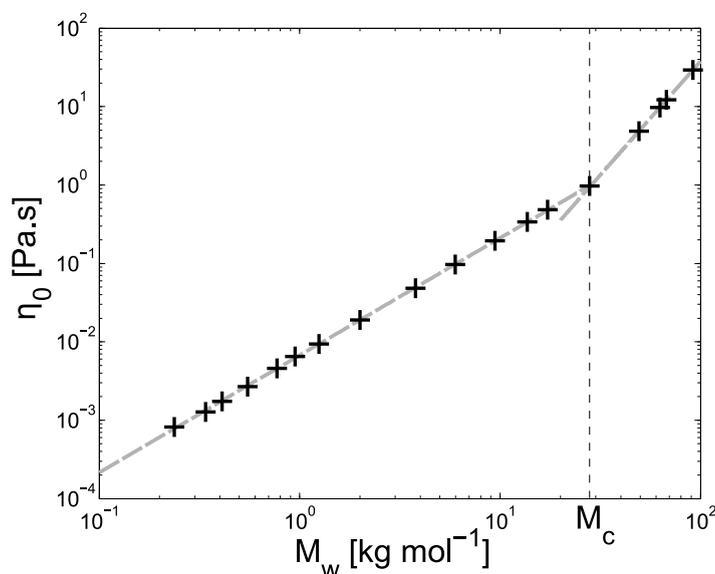


FIGURE 4.12 – Évolution de η_0 en fonction de M_w , faisant apparaître la masse critique d'enchevêtrements M_c du poly(dimethylsiloxane). La valeur de $M_c = 28000 \text{ g.mol}^{-1}$ correspond à une viscosité d'environ 1 Pa.s.

Toutes ces propriétés font de l'huile PDMS un fluide approprié à l'observation des phénomènes viscoélastiques. Contrairement aux solutions aqueuses de glycérol étudiées précédemment, les huiles PDMS ont fait l'objet d'études plus abondantes dans la littérature [BHL64], permettant ainsi d'obtenir des points de comparaison. Les caractéristiques des échantillons d'huiles PDMS utilisés sont regroupées dans le tableau B.2 fourni en annexe B p.147.

La large gamme de masses moléculaires couverte par les huiles silicones impose des longueurs de chaînes pouvant devenir importantes et conduisant à la présence d'enchevêtrements. La masse critique d'enchevêtrements, définie à la section 2.2.4 p.59, est illustrée par la figure 4.12, qui représente l'évolution de la viscosité en fonction de la masse moléculaire dans un plan logarithmique. L'apparition des enchevêtrements pour ces fluides se situe à $M_c = 28000 \text{ g.mol}^{-1}$, correspondant à une viscosité de 1 Pa.s. Cette valeur a été déterminée à partir des données de viscosité et de masses moléculaires fournies par *Sigma Aldrich*, et demeure proche des valeurs rapportées dans la littérature, regroupées dans le tableau 4.3.

4.3.2 Résultats obtenus

Le protocole de mesure utilisé est identique à celui décrit à la section 3.4. La fréquence de référence f_0 est cette fois fixée par l'huile de plus faible viscosité (l'échantillon noté 1 cSt), et non plus avec de l'eau déionisée, et ce pour des questions de rinçage : l'huile

Chercheurs	M_c [g.mol ⁻¹]
J.D. Ferry (1980)	24500
Bagley et West (1958)	29000
A.J. Barlow, G. Harrison et J. Lamb (1964)	32000
Fox, Gratch et Loshaek (1956)	35000

TABLE 4.3 – Valeurs des masses critiques d'apparition des enchevêtrements déterminées à partir de la dépendance de la viscosité à la masse moléculaire en poids M_w . Extraits de [Fer80b] et [BHL64].

n'étant pas soluble dans l'eau déionisée, le nettoyage du canal ne peut s'effectuer correctement. Il est possible d'obtenir des résultats relativement satisfaisants en utilisant d'autres solvants, en particulier l'acétone, mais des problèmes de sorption du solvant dans le PDMS constituant la puce microfluidique apparaissent alors, cette sorption se traduisant par un gonflement de la puce PDMS dans le cas de l'acétone. Ce gonflement a pour conséquence un risque de décollement des murs de PDMS isolant les transducteurs interdigités du milieu liquide. Les meilleurs résultats que nous ayons obtenus l'ont été avec un liquide de même nature que l'huile poly(dimethylsiloxane). La nature identique de la puce microfluidique avec le liquide de test associé à sa relative porosité a également posé quelques problèmes lors des manipulations. Dans certains cas, une faible quantité d'huile silicone a pu ainsi traverser la barrière de PDMS séparant le microcanal des transducteurs par perméation, sans que ce phénomène soit pour autant systématique. Une attention toute particulière a ainsi été portée à vérifier qu'il n'y avait pas d'huile silicone présente sur les transducteurs au cours des mesures.

Tout comme pour la section précédente, les variations de fréquence et d'atténuation obtenues pour les différents échantillons sont tracées en fonction de $\sqrt{\eta\rho}$ sur la figure 4.13. Dans le cas des huiles PDMS, le régime newtonien ne peut être considéré que pour des viscosités inférieures à environ $5 \cdot 10^{-3}$ Pa.s, laissant apparaître les phénomènes viscoélastiques pour des viscosités plus faibles que pour les solutions aqueuses de glycérol (Cf. figure 4.5). Au-delà, la nature fortement viscoélastique de ce fluide devient effective. Pour les viscosités supérieures à 0.1 Pa.s, la variation de fréquence mesurée devient identique pour l'ensemble des huiles PDMS, et ce jusqu'à la viscosité maximale testée qui est de 30 Pa.s.

4.3.3 Modélisation et interprétation des résultats

La théorie des perturbations décrite à la section 4.1 est mise à contribution pour analyser les réponses obtenues. Seule la viscosité complexe exprimée dans l'expression de la variation de la constante de propagation complexe (4.10) doit être déterminée pour

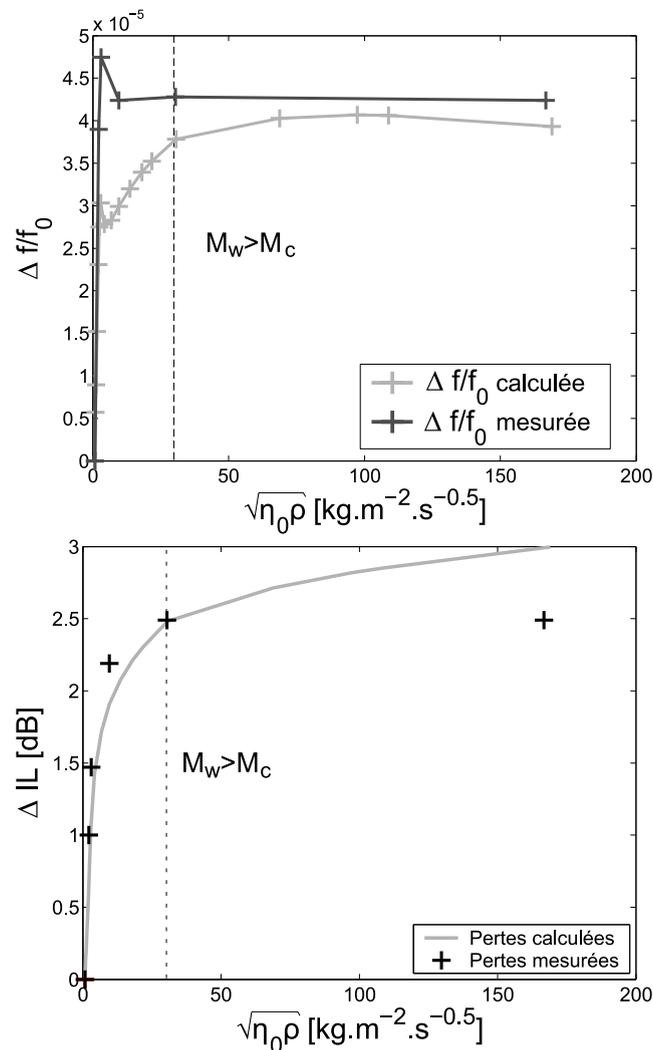


FIGURE 4.13 – Variations relatives de la fréquence d’oscillation et des pertes par insertion mesurées sur une ligne à retard munie d’un microcanal de $500 \mu\text{m}$ de large, en fonction de $\sqrt{\eta\rho}$ pour des huiles poly(diméthylsiloxane) de masses moléculaires différentes.

correspondre à celle des huiles PDMS. Dans un premier temps, un modèle de Maxwell simple (Cf. équation (2.7)), ne prenant en compte qu’un seul temps de relaxation pour tous les liquides, a été utilisé. En ajustant l’unique temps de relaxation, il est possible de modéliser la partie linéaire des courbes présentées à la figure 4.13, correspondant à un régime newtonien, ainsi que l’instant de la transition vers un régime élastique. Il est cependant impossible avec ce modèle de retrouver le comportement aux viscosités supérieures, lorsque le comportement élastique prend le pas sur le comportement visqueux. La complexité de la structure du poly(diméthylsiloxane) ne permet pas l’utilisation d’un modèle aussi simple aux fréquences considérées. La seconde étape a été de suivre la démarche adoptée pour les solutions aqueuses de glycérol, en utilisant cette fois un temps de

relaxation propre à chaque huile PDMS, ajusté pour chaque point de mesure. Bien qu'offrant de meilleurs résultats, cette méthode ne permettait pas d'ajuster à la fois la réponse en fréquence et en atténuation, indiquant que le modèle n'était pas valide. L'observation de la figure 2.6 p.56 conforte le fait que ce modèle n'est pas adapté à la description des propriétés viscoélastiques des huiles PDMS.

Pour analyser dans de bonnes conditions les réponses observées, il est nécessaire de s'intéresser directement à la structure moléculaire des huiles polymères utilisées. Pour ce faire, la théorie de P.E. Rouse [PER53], introduite à la section 2.2.3, est mise à contribution. Cette théorie considère les molécules de polymère comme des chaînes constituées de ressorts reliés par des billes (en langue anglaise *bead spring model*). Elle a été utilisée avec succès par A.J. Barlow en 1964 pour décrire les composantes du module de rigidité transverse complexe G^* en fonction de la fréquence de sollicitation pour des huiles PDMS de différentes viscosités. En plus de fournir des informations sur les valeurs de G' et G'' sur un spectre de fréquence large, allant de 1 à 100 MHz grâce à l'utilisation de l'équivalence temps/température, il présente une modification de la théorie de Rouse permettant de prendre en compte la présence d'enchevêtrements, illustrés à la figure 4.12. Afin d'effectuer le calcul de G' et G'' d'après les expressions (2.10) et (2.12), il est nécessaire de calculer les temps de relaxation pour chacune des huiles PDMS. Ce calcul est effectué à partir de l'équation (2.13). La longueur bout-à-bout d'un monomère a [m] utilisée est celle déterminée par Barlow, les deux autres paramètres à déterminer étant le nombre de monomères par sous-molécule q ainsi que le coefficient de friction monomérique ζ_0 [kg.s⁻¹]. Le nombre de monomères par sous-molécule va tout simplement être déduit du nombre de sous-molécules à considérer par la relation suivante :

$$q = \frac{M_n}{M_0} \frac{1}{N} \quad (4.22)$$

Il nous reste donc à déterminer le nombre de sous-molécules à considérer pour chacune des huiles PDMS. La longueur de persistance, notée a_2 , permet de représenter la rigidité d'une chaîne polymère. Elle est définie comme étant la distance moyenne durant laquelle le squelette du polymère conserve sa direction initiale, avant de changer d'orientation. D'un point de vue mathématique, a_2 peut être définie comme la projection moyenne de tous les vecteurs de jonction consécutives sur une jonction du squelette, moyennée sur toutes les jonctions entre les deux extrémités de la chaîne. Lors de leurs travaux, T.M. Madkour et ses collègues [MMB02] ont mesuré la dépendance de la longueur de persistance pour différents polymères, dont le PDMS, en fonction de leur degré de polymérisation. Le degré de polymérisation, noté Z_n , correspond au nombre de monomères par molécule, et peut

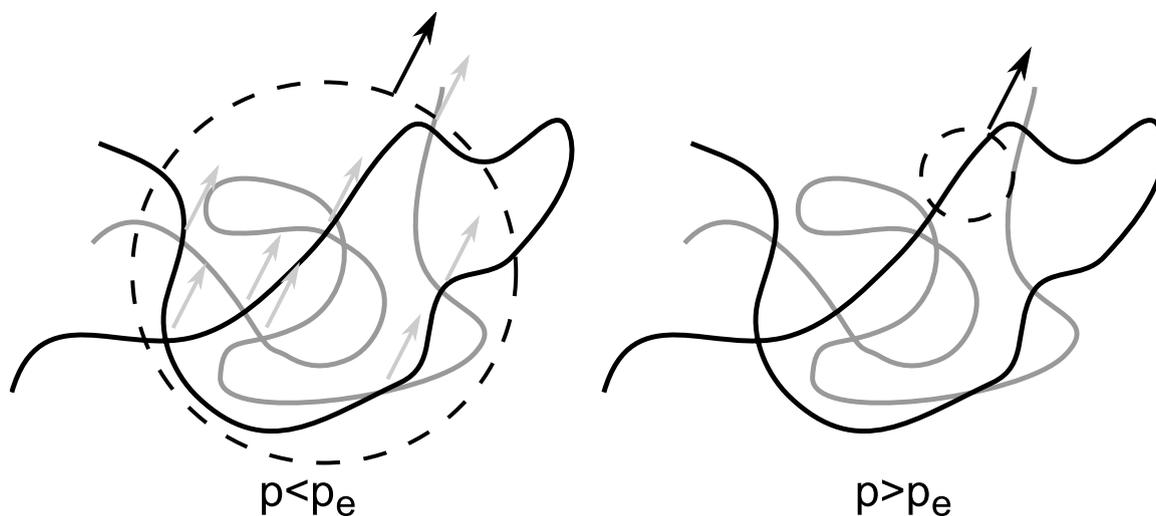


FIGURE 4.14 – Prise en compte de la présence d’enchevêtrements par la théorie de Rouse.

être déterminé à partir de la relation suivante :

$$Z_n = \frac{M_n}{M_0} \quad (4.23)$$

Nous avons extrapolé à partir de leurs résultats l’évolution de la longueur de persistance a_2 en fonction de Z_n , qui suit une évolution linéaire :

$$a_2 = 7.410^{-13} Z_n + 2.6410^{-10} \quad (4.24)$$

Le nombre de sous-molécules pour chacune des huiles PDMS utilisées est alors défini comme l’arrondi à l’entier le plus proche du rapport de la longueur d’une molécule sur la longueur de persistance :

$$N = \frac{Z_n a}{a_2} \quad (4.25)$$

L’apparition des enchevêtrements pour $M_w > M_c$, illustré à la figure 4.12, se traduit par une augmentation du coefficient de friction. En effet, la présence des enchevêtrements rend plus difficile le déplacement des chaînes les unes par rapport aux autres. Cette observation est valable pour les déplacements de larges portions de la chaîne moléculaire, correspondant à des modes de la théorie de Rouse d’ordres faibles. Pour ces modes de déplacement d’ordres faibles, les chaînes constituant le polymère se déplacent par blocs, comme illustré à la figure 4.14 (figure de gauche).

En revanche, pour les modes de déplacement d’ordres plus élevés, les mouvements sont plus localisés : les déplacements interviennent sur des dimensions inférieures à l’espace entre les enchevêtrements. Dans ce cas les déplacements interviennent sur de courts

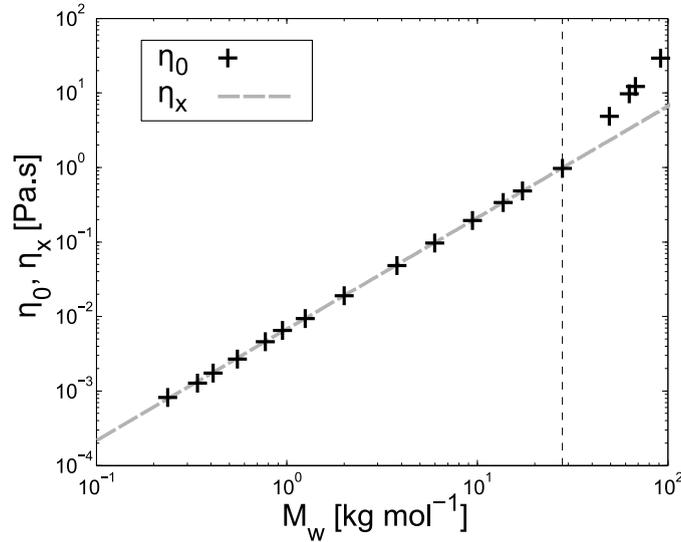


FIGURE 4.15 – Détermination de la viscosité en l'absence d'enchevêtrements η_x : son tracé est obtenu en prolongeant le tracé de la viscosité η_0 en l'absence d'enchevêtrements y compris pour les masses moléculaires supérieures à M_c .

segments, comme illustré à la figure 4.14 (figure de droite). Le coefficient de friction n'est alors plus influencé par la présence des enchevêtrements : il convient donc de considérer le coefficient de friction monomérique du polymère considéré, qui serait obtenu en l'absence d'enchevêtrements.

Les modes de déplacement sont ainsi séparés en deux zones, caractérisées par des coefficients de friction distincts, et délimitées par un mode de déplacement limite noté p_e au-delà duquel les amplitudes de déplacement sont inférieures à l'espacement entre deux nœuds d'enchevêtrement :

- de $p = 1$ à $p = p_e$: le temps de relaxation est calculé à partir du coefficient de friction tenant compte de la présence des enchevêtrements, noté ζ , et dont le calcul est celui défini à l'équation (2.14) ;
- pour les modes supérieurs à $p = p_e$, le temps de relaxation est calculé à partir du coefficient de friction monomérique, qui serait obtenu en l'absence d'enchevêtrements.

Le calcul de ζ_0 en l'absence d'enchevêtrements peut se faire à partir de ζ selon l'expression [BHL64] :

$$\frac{\zeta}{\zeta_0} = \frac{\eta_0}{\eta_x} \quad (4.26)$$

Avec η_x correspondant à la viscosité qui serait obtenue en l'absence d'enchevêtrements pour des masses moléculaires supérieures à M_c . La viscosité η_x est obtenue par prolongement du tracé de la viscosité η_0 obtenue en l'absence d'enchevêtrements pour $M_w > M_c$, tel qu'illustré à la figure 4.15.

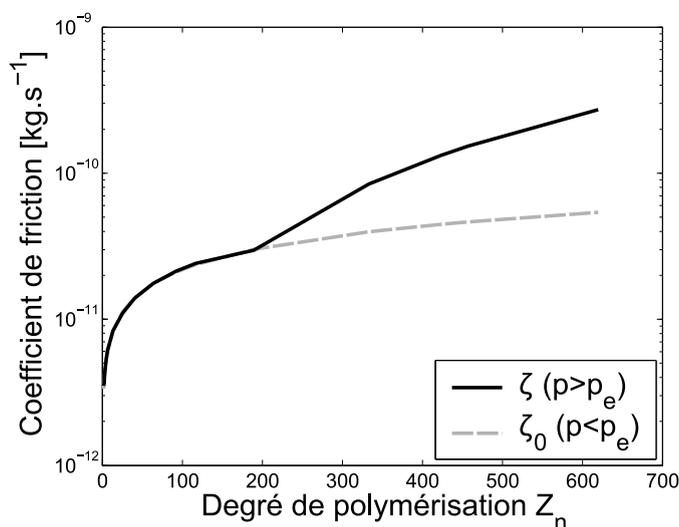


FIGURE 4.16 – Évolution des coefficients de friction ζ et ζ_0 en fonction du degré de polymérisation Z_n .

Les coefficients de friction ainsi calculés sont représentés à la figure 4.16.

La combinaison de ces équations permet de calculer les valeurs de G^* pour chacun des échantillons, et de réinjecter sa valeur dans la théorie des perturbations pour calculer la variation relative de la constante de propagation complexe. Les équations (4.15) et (4.16) sont alors mises à contribution pour réaliser le tracé théorique sur la même échelle que les valeurs expérimentales de la figure 4.13. Plusieurs commentaires peuvent être formulés sur la corrélation entre théorie et pratique. Tout d'abord, les pertes par insertion sont relativement bien prédites pour l'ensemble des échantillons, à l'exception des quatre possédant les plus fortes viscosités. Ces quatre échantillons sont ceux dont la masse moléculaire est supérieure à M_c , et pour lesquels les enchevêtrements sont prononcés. Concernant la courbe représentant la variation relative de fréquence, l'allure de la réponse correspond à celle prédite par la théorie de Rouse. Il subsiste cependant des disparités pour les viscosités intermédiaires autour de la zone de transition entre le régime newtonien et le régime non-newtonien. Les écarts constatés ont plusieurs causes :

- la prise en compte de deux zones parfaitement distinctes séparant les échantillons avec et sans enchevêtrements pour le calcul des temps de relaxation ne reflète pas la réalité physique. Il serait en effet nécessaire de faire apparaître graduellement les enchevêtrements ;
- l'hypothèse selon laquelle les masses moléculaires des échantillons suivent la distribution la plus probable implique que la polymolécularité, autrement dit la distribution des masses moléculaires, n'a pas été prise en compte ;
- la longueur de persistance utilisée pour l'ensemble des échantillons ne tient pas

Équipe	Viscosité	G' [Pa]	G'' [Pa]
A.J. Barlow <i>et al.</i> [BHL64]	1000 cSt	$4 \cdot 10^6$	$8 \cdot 10^6$
C. Verdier <i>et al.</i> [VLP98]	60000 cSt	$3 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^6$

TABLE 4.4 – Valeurs de G' et G'' d'huiles poly(diméthylsiloxane) parues dans la littérature pour une fréquence de l'ordre de 100 MHz.

compte de l'apparition des enchevêtrements. De plus sa valeur a été extrapolée à partir de mesures effectuées sur des masses moléculaires inférieures à la plupart des échantillons ;

- la longueur a , utilisée pour le calcul des coefficients de friction, a été extraite des résultats de A.J. Barlow [BHL64], qui donne une valeur de 6.27 \AA , valeur supérieure à la longueur de la liaison [Si-O] qui constitue le squelette du poly(diméthylsiloxane), et qui vaut 1.65 \AA [FMKS52].

Les écarts entre les valeurs estimées à partir du modèle de Rouse modifié et celles extraites à partir des résultats expérimentaux sont illustrés sur la figure 4.17, représentant les composantes du module de rigidité transverse complexe en fonction de la viscosité.

Remarque : Il est à noter que la représentation de G' et G'' est faite ici en fonction de la viscosité, et non de la fréquence ou de la pulsation comme c'est habituellement le cas pour ces grandeurs. Le lecteur devra donc être vigilant si il souhaite faire d'éventuelles comparaisons avec des résultats publiés dans la littérature, car les valeurs mesurées ne sont valables qu'à la fréquence de travail f_0 située autour de 118 MHz.

Les écarts observés sur la figure 4.13 entre la théorie de Rouse modifiée et les pertes par insertion du capteur se retrouvent sur la figure 4.17. Ces écarts sont principalement visibles sur les valeurs du module de perte G'' , qui est une représentation de la quantité d'énergie dissipée par le fluide : une surévaluation de G'' conduit donc logiquement à une prédiction des pertes par insertion plus élevée. Concernant les valeurs des composantes de G^* calculées et mesurées, elles se trouvent à des niveaux proches des résultats donnés dans la littérature, reportés dans le tableau 4.4.

Les valeurs obtenues par C. Verdier [VLP98] sont certainement plus proches de la réalité, en raison des techniques de mesures plus récentes utilisées. Les valeurs déterminées par le capteur pour l'huile PDMS la plus visqueuse (correspondant à une viscosité cinématique de 30000 cSt) en sont relativement proches, avec des valeurs de $G' = 5 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ et $G'' = 4 \cdot 10^6 \text{ Pa}$. L'obtention de valeurs plus précises passera notamment par une mesure de la sensibilité réelle à l'effet de masse du capteur à ondes de Love utilisé, qui a été ici fixée à une valeur typique de $S_m^f = 35 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$.

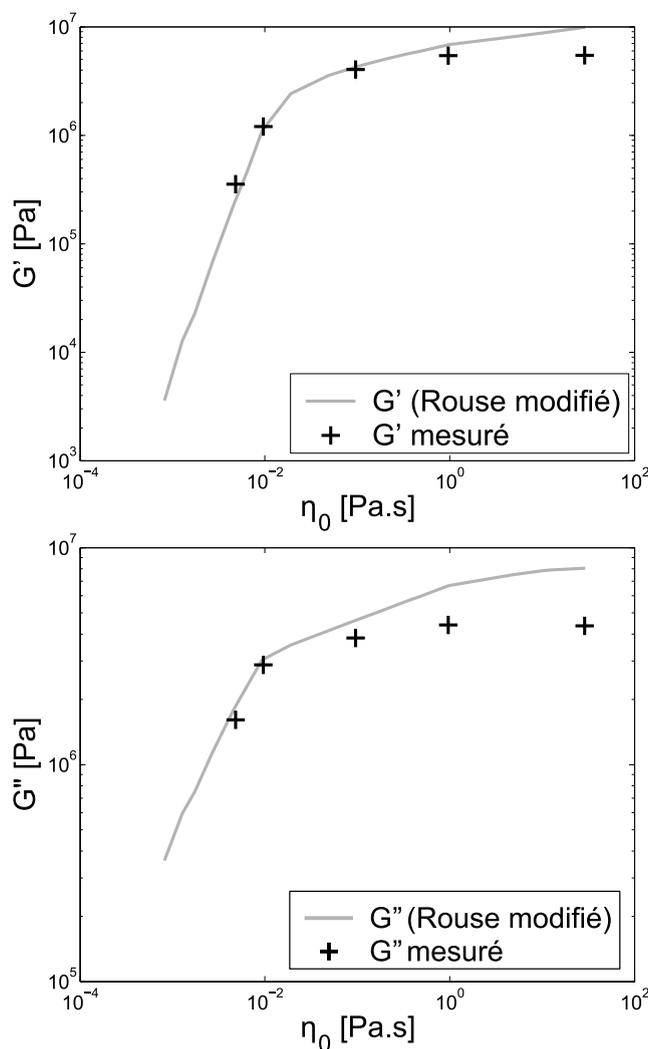


FIGURE 4.17 – Comparaison des valeurs mesurées et calculées des modules de stockage et de perte, notés respectivement G' et G'' , autour de la fréquence de fonctionnement $f_0 = 118$ MHz.

4.4 Étude de l'influence de la masse moléculaire

4.4.1 Caractérisation des solutions aqueuses de PEG

Le poly(éthylène glycol), également connu sous le nom de PEG, est un polymère linéaire très utilisé dans l'industrie pharmaceutique. Il est obtenu à partir de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène, et sa formule développée est représentée en figure 4.18.

Le degré de polymérisation, qui détermine le nombre d'unités de répétition n du monomère, permet d'obtenir une gamme très large de masses moléculaires. Ajouté à son excellente solubilité dans l'eau, le PEG apparaît comme étant un fluide intéressant pour

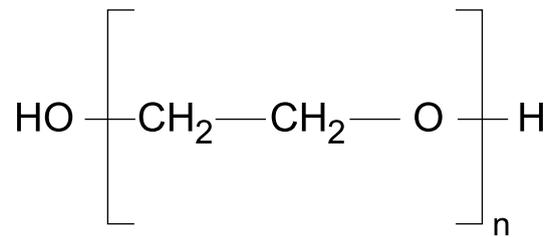


FIGURE 4.18 – Formule développée plane d'un monomère de poly(éthylène glycol).

l'étude de la réponse du capteur à ondes de Love à un fluide complexe. En faisant varier à la fois la concentration de PEG en masse dans l'eau, ainsi que la masse moléculaire du PEG utilisé, il est possible de réaliser des solutions aqueuses qui posséderont une même viscosité newtonienne, mais des masses moléculaires différentes. Grâce à cette observation, l'influence de la masse moléculaire sur la réponse du capteur va pouvoir être étudiée de manière approfondie.

Des échantillons de poly(éthylène glycol) de masses moléculaires comprises entre 200 et 35000 g.mol⁻¹ et provenant de la société Sigma-Aldrich ont été utilisés. Ces échantillons seront nommés PEG x par la suite, x représentant la masse moléculaire en poids M_w . Les PEG de masse moléculaire inférieure à 600 se présentent sous une forme liquide, ceux de masses moléculaire supérieures étant livrés sous la forme de copeaux. Pour chacun des échantillons, des solutions aqueuses de PEG de différentes concentrations massiques ont été réalisées, selon des proportions indiquées en annexe B.3 p.150. La concentration massique a été augmentée pour chacun des PEG jusqu'à atteindre la limite de solubilité à température ambiante afin de garantir l'homogénéité des solutions.

Contrairement aux solutions aqueuses de glycérol, pour lesquelles il existe des abaques reliant la viscosité à la concentration massique, de telles abaques n'existent pas pour les solutions aqueuses de PEG. C'est pourquoi leur viscosité newtonienne a été caractérisée à l'aide d'un rhéomètre cône/plan *Carri-Med* CS 1000. Le lecteur pourra se référer à l'annexe A p.137 pour obtenir des informations relatives au fonctionnement de ce type de rhéomètre.

La figure 4.19 montre une courbe d'écoulement typique, représentant l'évolution de la viscosité d'une solution aqueuse de PEG 200 à 85% de concentration massique en fonction du taux de cisaillement. Aux taux de cisaillement très faibles, la viscosité mesurée est importante. À l'état initial, l'ordonnement des chaînes moléculaires constituant le fluide est aléatoire, en forme de pelottes. Le cisaillement est alors trop faible pour ordonner les chaînes dans le sens de l'écoulement. L'augmentation progressive du cisaillement permet peu à peu d'ordonner les chaînes dans le sens de l'écoulement, conduisant à une diminution de la résistance à l'écoulement et donc de la viscosité mesurée. La viscosité devient

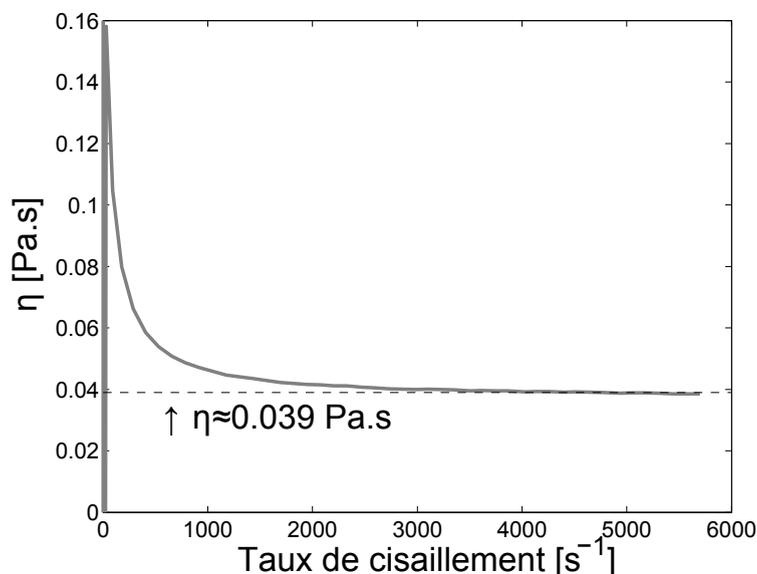


FIGURE 4.19 – Courbe d'écoulement obtenue avec le rhéomètre cône/plan pour une solution aqueuse de PEG 200 concentrée à 85% en masse. Le plateau observable pour les taux de cisaillement élevés indique la viscosité newtonienne du fluide.

alors peu à peu indépendante du taux de cisaillement, ce qui est caractéristique d'un fluide newtonien. C'est donc la valeur de la viscosité à ce plateau qui définit la viscosité en régime newtonien, symbolisée par η_0 . L'extrapolation de la viscosité en régime newtonien est effectuée de cette manière pour l'ensemble des solutions réalisées. Les valeurs expérimentales de viscosité sont représentées par les symboles correspondant aux masses moléculaires indiqués par la légende sur la figure 4.20.

La dépendance de la viscosité η_0 à la concentration peut être calculée à partir de l'équation de Huggins modifiée [KK99] :

$$\frac{\eta_{sp}}{c_2} = [\eta] + k_1 [\eta]^2 c_2 + k_2 [\eta]^3 c_2^2 \quad (4.27)$$

Avec η_{sp} [sans dimension] la viscosité spécifique et c_2 la concentration de PEG en masse dans l'eau déionisée [$g \cdot cm^{-3}$]. La grandeur $[\eta]$ [$cm^3 \cdot g^{-1}$] représentant la viscosité intrinsèque, et k_1 et k_2 des constantes dépendantes de la masse moléculaire moyenne en poids M_w . Les valeurs des constantes k_1 et k_2 ont été ajustées par rapport aux mesures du rhéomètre, les valeurs de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ ayant été extraites de la référence [KK99].

La viscosité spécifique relie la viscosité du solvant (dans notre cas de l'eau déionisée) avec la viscosité de la solution notée η_0 , et permet d'apprécier l'apport de viscosité dû au

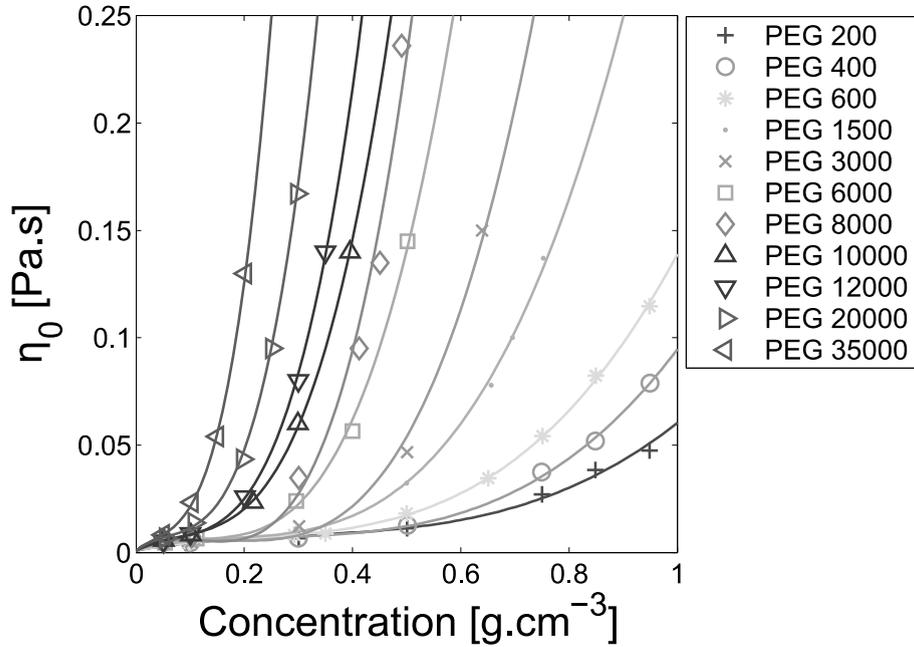


FIGURE 4.20 – Représentation de la viscosité des solutions aqueuses de PEG en fonction de la concentration massique pour l'ensemble des masses moléculaires mesurées. Les symboles représentent les points de mesures expérimentaux, les traits pleins représentant le modèle de Huggins modifié.

polymère :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{\text{solvant}} - \eta_0}{\eta_0} \quad (4.28)$$

L'équation (4.27) permet de retrouver avec une bonne précision les valeurs de viscosité obtenues expérimentalement à l'aide du rhéomètre cône/plan. Cette bonne adéquation permet également de valider la cohérence des mesures effectuées.

Le poly(éthylène glycol), tout comme les autres polymères, est constitué d'un ensemble de chaînes moléculaires de longueurs variables, la longueur des chaînes étant déterminée par le taux de polymérisation. Au-delà d'une certaine longueur, les chaînes moléculaires constituant le polymère vont avoir une tendance à s'entremêler et à créer des enchevêtrements (voir le paragraphe 2.2.4 p.59). L'apparition des enchevêtrements se produit à une masse moléculaire critique $M_c \approx 3000 \text{ g.mol}^{-1}$, illustrée à la figure 4.21. Ce résultat est conforme aux valeurs observées dans la littérature [VK03]. Comme le montrent les résultats, l'apparition des enchevêtrements se fait à une valeur identique quelle que soit la concentration massique de PEG dans la solution, et se traduit par une croissance de la viscosité en fonction de la masse moléculaire plus rapide.

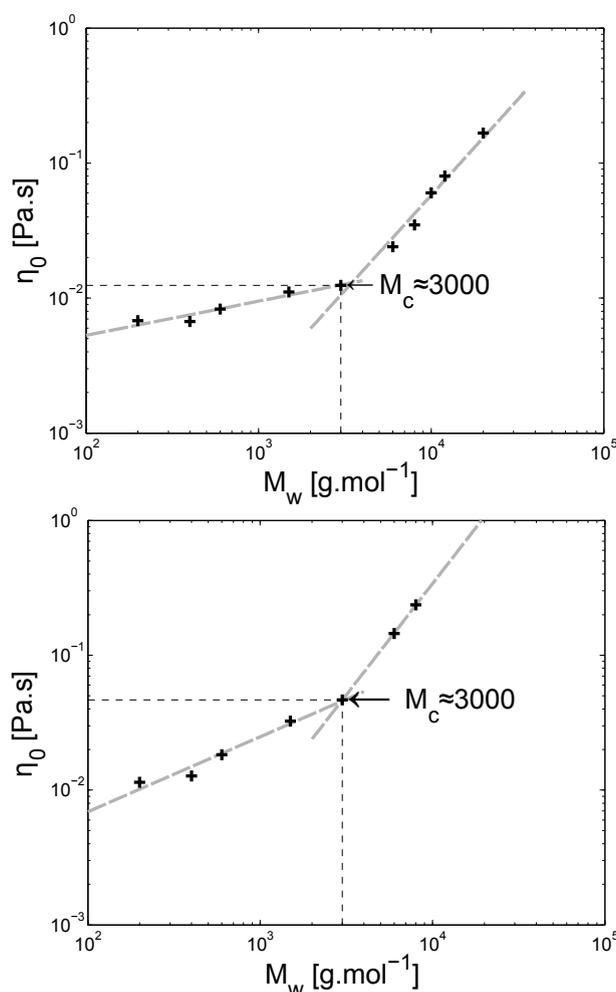


FIGURE 4.21 – Illustration de l'apparition d'enchevêtrements dans des solutions aqueuses de glycérol pour des concentrations massiques de 30% (en haut) et 50% (en bas).

4.4.2 Influence de la masse moléculaire

Les solutions aqueuses de poly(éthylène glycol) ont été mesurées en mode oscillateur à l'aide du capteur à ondes de Love L4H (série 5 1C) muni d'un microcanal de $2000 \mu\text{m}$ de large et de $50 \mu\text{m}$ de haut selon le protocole décrit à la section 3.4. Le choix d'un microcanal de largeur supérieure à celui utilisé lors des manipulations sur les solutions aqueuses de glycérol et sur les huiles poly(diméthylsiloxane) est dicté par la viscosité comparative-ment plus faible des solutions de PEG. Cette augmentation de largeur se traduit par une amplitude des variations en fréquence et en pertes d'autant plus importante, permettant d'améliorer la sensibilité aux faibles variations de viscosité.

Le rinçage permettant de regagner la fréquence de référence f_0 est effectué avec de l'eau déionisée (identique à celle utilisée pour formuler les échantillons de PEG). Les variations de fréquence Δf dues à l'injection des échantillons par rapport à f_0 sont re-

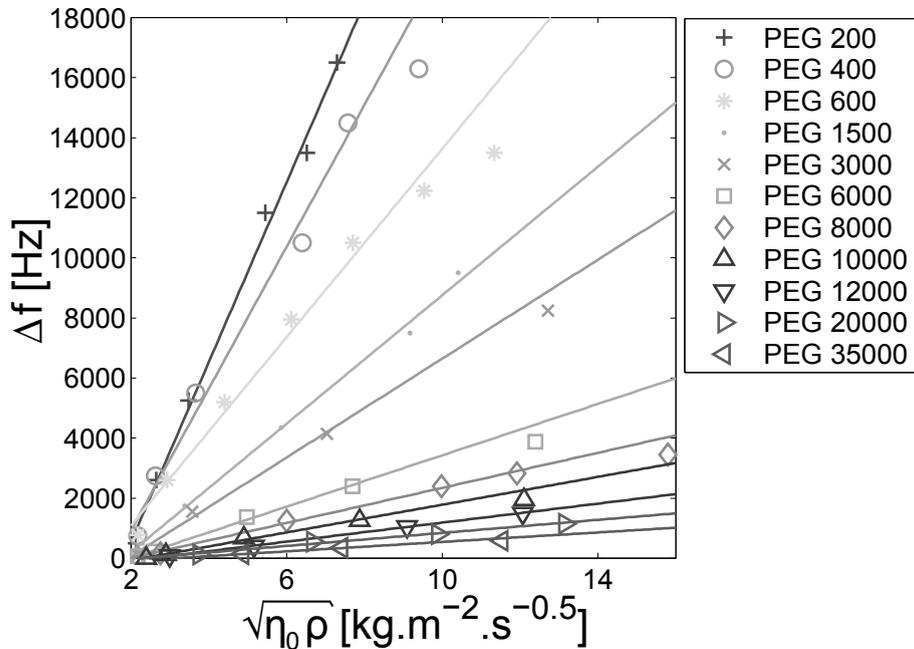


FIGURE 4.22 – Variations de fréquence obtenues en mode oscillateur avec le capteur à ondes de Love L4H (série 5 1C) muni d'un microcanal de $2000 \mu\text{m}$ de large et de $50 \mu\text{m}$ de haut pour l'ensemble des solutions aqueuses de PEG, en fonction de $\sqrt{\eta_0 \rho}$. Les symboles représentent les points expérimentaux pour chaque masse moléculaire M_w , les traits représentant la régression linéaire pour chacune des séries.

présentées respectivement sur la figure 4.22 en fonction de $\sqrt{\eta_0 \rho}$. La variation de fréquence est linéaire dans ce repère, ce qui indique que les solutions aqueuses de PEG se comportent comme des liquides newtoniens. Les échantillons de concentrations les plus élevées laissent apparaître le début d'un comportement non-newtonien, identique à celui observé lors des manipulations sur les solutions aqueuses de glycérol et sur les huiles silicones poly(diméthysiloxane). Il ne nous a cependant pas été possible de pousser plus loin en concentration, car le poly(éthylène glycol) se retrouve alors en limite de solubilité, rendant l'obtention de solutions diluées homogènes impossible.

L'observation de la figure 4.22 apporte une remarque intéressante sur les variations de fréquences à viscosité newtonienne η_0 donnée (ce qui revient à observer Δf à abscisse fixe, les variations de masse volumique étant très faibles devant les variations de viscosité). En effet, pour une même valeur de η_0 , la réponse du capteur montre une forte dépendance à la masse moléculaire du PEG présent dans l'échantillon. Le Δf obtenu à iso-viscosité diminue avec M_w , correspondant à l'allongement des chaînes moléculaires constitutives du PEG.

Ces mesures soulignent le fait que la réponse du capteur est non seulement influencée par la viscosité, mais également par la structure moléculaire du liquide environnant. Pour

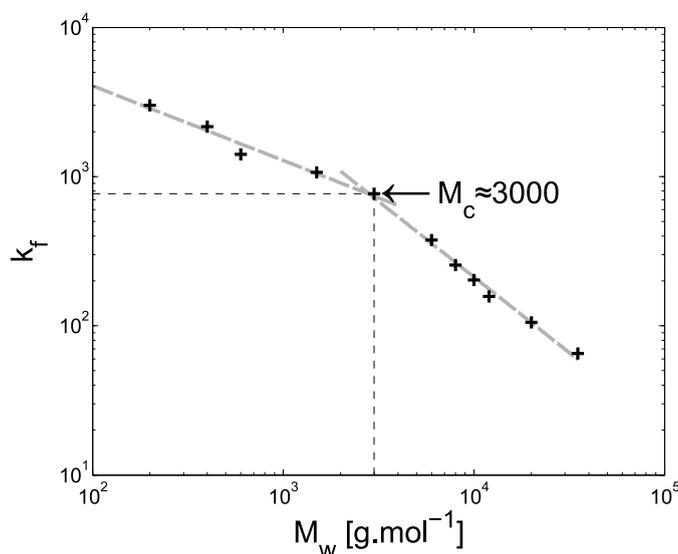


FIGURE 4.23 – Mise en évidence de la dépendance de la réponse du capteur à ondes de Love à la masse moléculaire de solutions aqueuses de poly(éthylène glycol).

pouvoir utiliser le capteur à ondes de Love comme un viscosimètre, il apparaît donc nécessaire d'effectuer au préalable une caractérisation correspondant à une masse moléculaire donnée. Cette caractérisation correspond alors à une seule pente dans la caractéristique $[\sqrt{\eta_0\rho}; \Delta f]$, et permet de faire correspondre à une variation de fréquence une seule valeur du couple viscosité/masse volumique. Ce mode d'utilisation peut être satisfaisant dans le cas d'applications pour lesquelles le type de liquide est connu. Il est en revanche peu adapté à la mesure de viscosité de liquides de masses ou de structures moléculaires différentes.

En se basant sur les réponses observées à la figure 4.22, la variation de fréquence du capteur pour des liquides de masses moléculaires identiques et de concentrations variables peut être représentée par l'équation suivante :

$$\Delta f = k_f \sqrt{\eta_0 \rho} + \text{constante} \quad (4.29)$$

Il existe donc un coefficient directeur k_f différent pour chacune des masses moléculaires de PEG considérées. L'utilisation de la pente des réponses va nous permettre de refléter les variations de fréquence à iso-viscosité newtonienne. Afin d'illustrer la dépendance entre k_f et M_w , nous effectuons le tracé de ces deux grandeurs dans un plan logarithmique sur la figure 4.23. Il apparaît que k_f diminue avec l'allongement des chaînes moléculaires. Cette évolution est physiquement cohérente : l'augmentation de M_w , et donc l'allongement des chaînes, augmente la rigidité de la couche de fluide déplacée par l'onde de Love. La propagation se retrouve donc moins perturbée et la variation de fréquence est moins

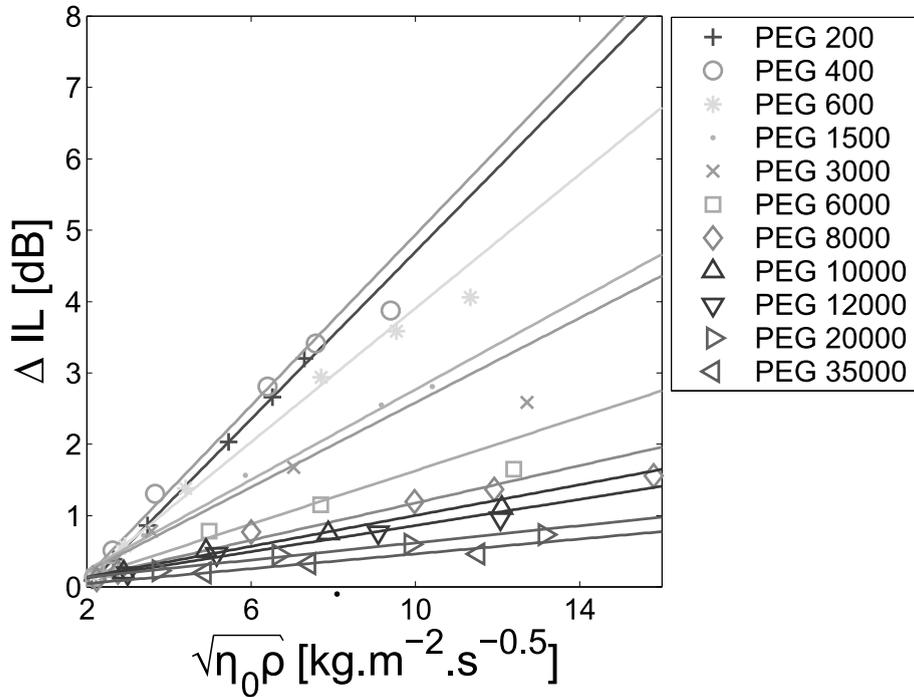


FIGURE 4.24 – Variations des pertes par insertions pour l'ensemble des solutions aqueuses de PEG.

importante. De plus, l'évolution du paramètre k_f subit une rupture à une masse moléculaire située autour de $M_w = 3000 \text{ g.mol}^{-1}$, qui correspond à la masse moléculaire critique d'apparition des enchevêtrements M_c déterminée à la section 4.4.1. En effet, l'apparition des enchevêtrements augmente la cohérence mécanique de la structure du fluide, accroissant encore la rigidité et diminuant d'autant plus la perturbation de la propagation de l'onde acoustique.

La variation des pertes par insertion ΔIL en fonction de $\sqrt{\eta_0 \rho}$ est représentée à la figure 4.24. Tout comme pour les variations de fréquence observées à la figure 4.22, la réponse du capteur est linéaire dans le repère considéré, confirmant au passage le comportement newtonien des solutions aqueuses de poly(éthylène glycol) à la fréquence de travail. Le même raisonnement que celui appliqué à Δf peut être étendu aux pertes par le biais de l'équation suivante :

$$\Delta IL = k_{IL} \sqrt{\eta_0 \rho} + \text{constante} \quad (4.30)$$

Avec k_{IL} la pente de la réponse en pertes du capteur. Là encore la pente montre une dépendance avec la masse moléculaire des échantillons. Le tracé dans un plan logarithmique de k_{IL} en fonction de M_w à la figure 4.25 montre le même mécanisme à deux pentes que celui de la figure 4.23, indiquant la sensibilité du capteur à la masse moléculaire pour des solutions de viscosités newtoniennes identiques.

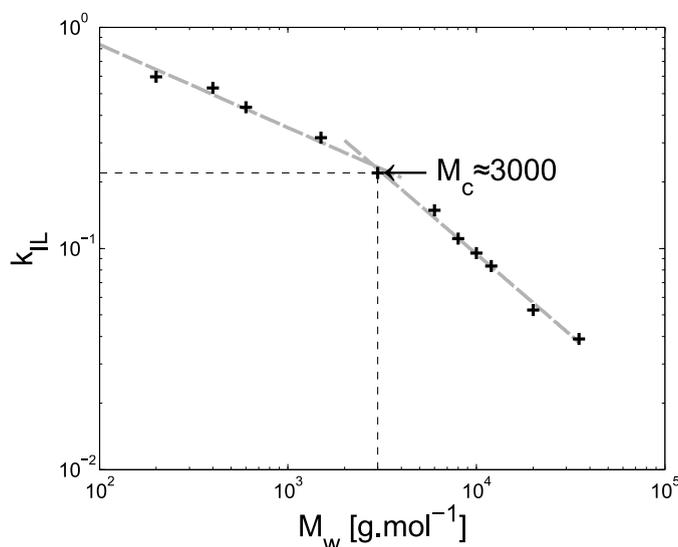


FIGURE 4.25 – Dépendance des pertes par insertion mesurées sur le capteur en fonction de la masse moléculaire des solutions aqueuses de poly(éthylène glycol).

4.5 Conclusions sur l'étude des fluides complexes

L'étude successive de fluides de natures et de structures moléculaires différentes a mis en évidence la richesse de la réponse du dispositif à ondes de Love. La première étape, basée sur l'étude de solutions aqueuses de glycérol, nous a été utile afin de valider le couplage d'un capteur à ondes acoustiques avec une puce microfluidique. Elle a fourni une base de comparaison avec les résultats obtenus dans la littérature, prouvant la capacité du dispositif à fonctionner en mode oscillateur dans un environnement visqueux. Grâce à l'élargissement de la plage de fonctionnement du capteur, la transition d'un comportement newtonien vers un comportement non-newtonien a pu être observée, mettant ainsi en évidence les phénomènes viscoélastiques. La modélisation de la réponse a mis en évidence l'importance de considérer des temps de relaxation, et donc des modules de rigidité transverse, différents selon les concentrations. Ces premiers résultats encourageants nous ont poussés à approfondir l'étude sur des liquides polymères.

Les mesures effectuées sur les huiles silicones poly(diméthylsiloxane) ont démontré, grâce à l'utilisation d'un microcanal de dimensions réduites, la possibilité de moduler la sensibilité du capteur à ondes de Love afin de pouvoir effectuer des mesures en mode oscillateur sur des fluides de fortes viscosités égales à 30 Pa.s (30000 cP). Des viscosités supérieures seraient mesurables à condition de reconsidérer la géométrie du microcanal pour l'adapter aux pressions qui deviendraient alors extrêmement élevées, entraînant certainement des problèmes d'ordre « fluidiques », que ce soit pour le rinçage ou pour l'acheminement de l'échantillon. L'analyse de la réponse du capteur a révélé le caractère

très fortement viscoélastique des huiles PDMS à la fréquence considérée. La manifestation d'un comportement non-newtonien apparaît ainsi pour des viscosités très inférieures à celle constatée pour les solutions aqueuses de glycérol, montrant ainsi le caractère singulier de la réponse du capteur, notamment face aux outils classiques de la rhéologie. En effet, des fluides traditionnellement considérés comme newtoniens montrent un comportement tout autre lorsqu'ils sont sollicités à hautes fréquences avec des déplacements proches des dimensions moléculaires. Une approche théorique basée sur la théorie de Rouse permet d'approcher les temps de relaxation observés. Des manipulations supplémentaires sur des mélanges d'huiles de viscosités newtoniennes identiques, mais obtenus à partir de masses moléculaires différentes, permettraient de pousser l'analyse à une échelle plus moléculaire afin de comprendre l'influence de la taille des chaînes.

C'est dans ce contexte qu'ont été entreprises les mesures sur les solutions aqueuses de poly(éthylène glycol). L'étude de fluides de concentrations et de masses moléculaires différentes a mis en évidence la richesse de la réponse du capteur à ondes de Love, qui montre une sensibilité à la viscosité, à la masse volumique, mais également à la masse moléculaire. L'apparition d'enchevêtrements a ainsi pu être mesurée à l'aide du dispositif acoustique à ondes de Love.

Conclusion générale

Ces travaux ont eu pour objectif principal l'étude dans une structure multicouche des mécanismes d'interaction d'une onde acoustique de surface (onde de Love) avec un milieu liquide. Les intérêts sont multiples, et ont été soulignés durant l'état de l'art : le développement de la microfluidique a créé un besoin croissant en capteurs intégrables et suffisamment sensibles sur les faibles volumes manipulés. La première étape a été l'intégration d'une puce microfluidique au dispositif à ondes de Love déjà existant au sein du laboratoire IMS. Des puces microfluidiques en poly(diméthylsiloxane) (PDMS) ont été réalisées par lithographie souple, puis collées sur la couche guidante de SiO_2 du capteur à ondes de Love par un traitement UV-ozone, processus analogue à celui utilisé classiquement lors d'un collage sur plaque de verre. La caractérisation des premières puces PDMS combinées aux capteurs à ondes de Love a débouché sur plusieurs considérations :

- une géométrie de puce correctement étudiée permet de ne perturber que faiblement la propagation de l'onde de Love en comparaison avec un dispositif nu ;
- l'isolation des transducteurs interdigités par rapport au liquide permet de s'affranchir des phénomènes électriques parasites classiquement observés avec des solutions conductrices, la conséquence étant que seules les caractéristiques viscoélastiques des fluides sont à prendre en compte dans l'analyse de la réponse ;
- le volume de fluide nécessaire à une mesure est de l'ordre du microlitre, et peut être diminué en abaissant la hauteur du canal microfluidique sans influence sur la réponse du capteur.

À partir de ces premiers résultats, la géométrie des premières puces a été repensée pour s'adapter à l'étude des propriétés de liquides de fortes viscosités.

Dans un premier temps, des solutions aqueuses de glycérol ont été analysées, ce qui nous a permis de valider le fonctionnement du capteur en fournissant un point de comparaison avec les résultats précédemment publiés dans la littérature. L'adjonction de la puce microfluidique, en limitant les pertes par propagation, a ainsi rendu possible le fonctionnement en mode oscillateur du capteur à ondes de Love avec du glycérol pur (d'une viscosité d'environ 0.939 Pa.s à 25°C), contre à peine 0.01 Pa.s auparavant. Les variations

de fréquence et d'atténuation observées ont montré une dépendance linéaire avec la racine du produit viscosité-masse volumique pour les viscosités faibles, comme le prévoit la théorie dans le cas de liquides newtoniens. Pour des viscosité élevées, l'apparition d'un comportement viscoélastique a été observée, le liquide ne se comportant alors plus comme un simple liquide visqueux mais comme un liquide capable de stocker de l'énergie, c'est-à-dire possédant une élasticité. Nous nous sommes efforcés alors de relier cette réponse au modèle physique, en utilisant un modèle de Maxwell alimenté par des temps de relaxation différents en fonction de la concentration en glycérol, ce qui nous a permis de décrire avec une bonne précision les résultats expérimentaux.

En réduisant la surface du chemin acoustique perturbée par le liquide, et en jouant par conséquent sur la sensibilité du capteur, des huiles poly(diméthylsiloxane) de viscosités atteignant environ 30 Pa.s ont pu être analysées en fonctionnement oscillateur. La structure de ce polymère, constitué de longues chaînes moléculaires et d'un squelette très souple, le rend fortement viscoélastique. Cette singularité nous a conduit à pousser plus loin le modèle mis en œuvre pour l'analyse des réponses du capteur à ondes de Love, en utilisant la théorie de Rouse et en prenant en compte la présence d'enchevêtrements. Malgré quelques imprécisions sur certains paramètres, un modèle physiquement cohérent et qui permet d'obtenir une bonne concordance avec les résultats expérimentaux de variations de fréquence et de pertes a été obtenu.

Une étude de l'influence de la masse moléculaire sur la réponse du capteur à l'aide de solutions aqueuses de poly(éthylène glycol) (PEG) a enfin été menée, et nous a permis de mettre en avant la sensibilité du capteur à la structure moléculaire des liquides utilisés. À la dépendance à la viscosité et la masse volumique, vient s'ajouter une dépendance supplémentaire à la masse moléculaire. L'existence de cette dépendance a été utilisée pour déterminer avec succès l'apparition d'enchevêtrements des chaînes moléculaires de PEG, prouvant par là même la capacité du capteur à analyser les propriétés structurales de fluides complexes.

La théorie des perturbations a été utilisée pour modéliser les réponses des capteurs, et son application a été étendue à la mesure des composantes du module de rigidité transverse complexe. En mesurant conjointement la variation de fréquence et la variation de l'atténuation sur une ligne à retard, il est en effet possible de déterminer le module de stockage G' et le module de pertes G'' d'un fluide, en ne connaissant que sa masse volumique. Cette technique montre une potentialité intéressante pour caractériser les propriétés rhéologiques d'un fluide à hautes fréquences (centaine de MHz), qui sont rarement connues.

De ces résultats, il est possible de dégager quelques perspectives intéressantes dans le développement de microsystèmes de détection et de caractérisation.

Sur le plan microfluidique, l'ensemble de nos réalisations nous permet aujourd'hui d'apporter une contribution significative dans le développement d'architectures originales de biocapteurs à ondes acoustiques (intégration de mélangeurs, techniques de séparation, ...). À cela s'ajoutent les avantages inhérents à la microfluidique : réduction des volumes, temps d'analyse, parallélisation, ...

Par ailleurs, les connaissances acquises sur les fluides complexes peuvent non seulement apporter des éléments de réponse dans la compréhension des mécanismes de détection (immunocapteurs), mais peuvent aussi conduire à une amélioration de la sensibilité par l'utilisation de fluides possédant des propriétés viscoélastiques adaptées.

Plus généralement, dans le cadre des micro-nanotechnologies, notre système offre un moyen approprié pour extraire, sous certaines conditions, les propriétés mécaniques de matériaux variés (solides, fluides).

Annexe A

Étude des propriétés physiques des fluides

Sommaire

A.1 Panorama des techniques de mesure industrielles	138
A.1.1 Viscosimètres	138
A.1.2 Rhéomètres	139

A.1 Panorama des techniques de mesure industrielles

La mesure de viscosité, et par extension la mesure des propriétés viscoélastiques d'un liquide, possède des outils largement utilisés à l'échelle industrielle. Ces outils peuvent être séparés en deux familles :

- les viscosimètres qui permettent, comme leur nom le suggère, de mesurer la viscosité d'un fluide ;
- les rhéomètres qui permettent quant à eux l'étude du comportement rhéologique (voir 2.1) du fluide. Ce type d'appareil est tout particulièrement adapté aux fluides viscoélastiques dont le comportement change avec les conditions d'écoulement.

A.1.1 Viscosimètres

Les viscosimètres commercialisés peuvent se regrouper en trois catégories : les viscosimètres à tube, les viscosimètres vibrants et les viscosimètres rotatifs. Le viscosimètre d'Ostwald est un exemple de viscosimètre à tube. Il est constitué d'un tube de verre en forme de U maintenu à la verticale. Ce tube est généralement placé dans un bain thermostaté afin d'en contrôler la température. Le schéma A.1 illustre le principe d'un tel viscosimètre : un tube en verre de diamètre calibré est surmonté d'une première chambre (A). Une seconde chambre (B), est située dans l'autre branche du tube à un niveau plus bas. Le principe de la mesure consiste à remplir la branche (B) par le liquide que l'on souhaite mesurer, puis aspirer le liquide par la branche (A) afin de remplir la chambre la plus haute. Après l'arrêt de l'aspiration, le liquide va redescendre de la chambre (A) vers la chambre (B). La mesure du temps de parcours du liquide entre les deux marques R_1 et R_2 situées de part et d'autre de la chambre (A) est utilisée pour déterminer la viscosité cinématique du liquide, à l'aide d'un facteur de conversion généralement fourni par le constructeur du viscosimètre, mais qui peut être déterminé à partir de liquides de calibration. Cette mesure impose que l'écoulement dans le tube soit laminaire.

Le viscosimètre de Höppler fait également partie de la famille des viscosimètres à tube, mais son principe diffère du viscosimètre d'Ostwald. Il est constitué d'un tube rempli par le liquide à mesurer. Une bille, de taille et de masse volumique connues, est introduite dans le tube. Si la bille est correctement dimensionnée, elle atteint au bout de quelques instants une vitesse de chute constante. La mesure du temps de parcours à vitesse constante de la bille mesurée entre deux repères présents sur le tube permet, à partir de la loi de Stokes, de remonter à la viscosité cinématique du liquide.

Le viscosimètre vibrant est quant à lui considéré comme un des systèmes les plus efficaces pour la mesure de viscosité en milieu industriel. Il est constitué d'une tige vi-

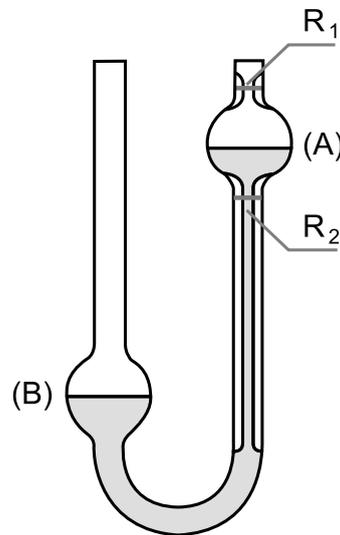


FIGURE A.1 – Exemple de viscosimètre à tube : le viscosimètre capillaire, également appelé viscosimètre d'Ostwald.

brante qui constitue sa partie active. L'immersion de cette tige vibrante dans un liquide a pour conséquence d'en modifier ses caractéristiques vibratoires (en fréquence et en amplitude), qui sont directement liées à la viscosité du milieu. Cet appareil de mesure est particulièrement adapté à la mesure de liquides fortement visqueux. Il présente cependant l'inconvénient de nécessiter une immersion totale de sa partie active dans le liquide, et impose donc un volume de liquide relativement important.

Les viscosimètres rotatifs constituent la troisième famille d'appareils dédiés à la mesure de viscosité. Ils sont basés sur le principe que le couple requis pour faire tourner un solide reposant sur un fluide visqueux permet d'en déterminer la viscosité. Il existe plusieurs configurations, selon que la partie mobile est constituée d'un cylindre ou d'un cône, comme illustré par la figure A.3 p.142. Ces viscosimètres sont très efficaces, leur principal inconvénient étant la nécessité de faire un prélèvement d'échantillon, rendant impossible un fonctionnement en continu. Leur fonctionnement sera décrit de façon détaillée dans la section suivante.

A.1.2 Rhéomètres

L'appellation *rhéomètre* trouve son origine dans le mot *rhéologie* qui peut être défini comme étant la science de la matière en écoulement. Par rapport à un viscosimètre, le rhéomètre permet une étude plus poussée des fluides en introduisant la mesure à différents taux de cisaillement, permettant ainsi d'explorer le comportement d'un fluide dans des conditions d'écoulement différentes. Cette étude est d'autant plus importante pour les fluides viscoélastiques dont le comportement peut changer fortement en fonction des

sollicitations qui lui sont appliquées.

La rhéologie possède ses outils de mesures, permettant de déterminer les propriétés d'écoulement des fluides. Il existe plusieurs types de rhéomètres, utilisant les mêmes principes que les viscosimètres en y ajoutant la possibilité de faire varier le taux de cisaillement. Les deux dispositifs majeurs utilisés dans l'industrie sont :

- les rhéomètres capillaires ;
- les rhéomètres rotatifs.

A.1.2.1 Rhéomètres capillaires

Le principe d'un rhéomètre capillaire, également appelé rhéomètre de type Poiseuille, est basé sur la mesure de la pression et du débit d'un fluide s'écoulant dans un capillaire (de section rectangulaire ou circulaire), sous réserve d'une section de faible diamètre, et d'un écoulement laminaire permanent et isotherme. L'établissement de la relation entre ces deux grandeurs physiques mesurables permet de remonter à la viscosité d'un fluide.

La mesure à l'aide d'un rhéomètre capillaire peut s'effectuer soit à débit imposé et en mesurant la chute de pression aux extrémités, soit en imposant une surpression en entrée et en mesurant le débit. Dans les deux cas, le mouvement est freiné par le frottement entre la paroi du capillaire et la couche de fluide directement en contact avec celle-ci. Sous l'action du frottement, le fluide se décompose alors en couches de même axe que le tube, chacune des couches étant muée à une vitesse différente : la couche directement en contact avec la paroi est immobile, et la couche centrale se déplace à la vitesse maximale de l'écoulement, comme dans l'écoulement de Poiseuille illustré à la figure A.2.

Si le fluide est en régime newtonien, et que les dimensions du capillaire sont suffisamment petites, alors les effets inertiels sont négligeables devant les effets visqueux. Le fluide est alors en écoulement de Stokes, dont le modèle est basé sur l'équation de Navier-Stokes privé de ses termes inertiels. La relation entre débit et pression est alors régie par les équations (A.1) pour un capillaire de section rectangulaire, et (A.2) pour un capillaire de section circulaire.

$$Q = \int_0^{l_z} dz \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} v_x(y) dy = \frac{l_z a^3}{12\eta} \frac{\Delta p}{l_x} \quad (\text{A.1})$$

$$Q = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8\eta l_x} \quad (\text{A.2})$$

La précision d'une mesure utilisant un rhéomètre capillaire est dégradée par les effets parasites apparaissant aux extrémités :

- le profil de vitesse de l'écoulement ne s'établit pas instantanément à l'entrée du

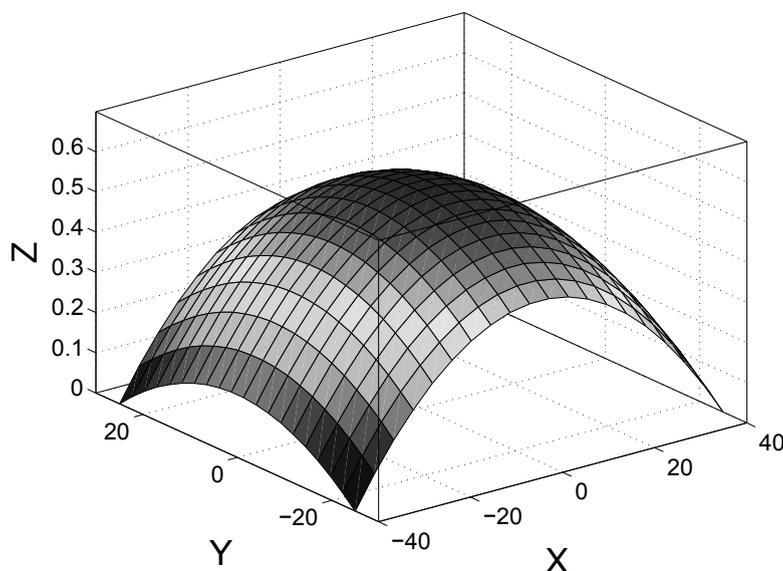


FIGURE A.2 – Écoulement de poiseuille selon l'axe Z dans un canal de section rectangulaire. Le profil de vitesse trouve son maximum au centre du canal, la vitesse sur les parois étant nulle.

capillaire, le profil parabolique n'étant atteint qu'après une certaine distance. Cet effet peut être pris en compte en appliquant la correction de Bagley [Bag57], qui consiste à extrapoler à partir de mesures sur des capillaires de différentes sections la contribution à longueur nulle des effets d'entrée ;

- les frottements et les éventuelles turbulences en sortie du capillaire dissipent une partie de l'énergie cinétique fournie par la pression : c'est l'effet de sortie, qui peut être pris en compte en effectuant une correction de Hagenbach.

Les rhéomètres capillaires, simples à mettre en œuvre, restent cependant plus adaptés à la mesure de viscosité de fluides newtoniens qu'à l'obtention de la courbe d'écoulement d'un fluide. Pour ce type de mesures, les rhéomètres rotatifs sont beaucoup plus adaptés.

A.1.2.2 Rhéomètres rotatifs

Il existe deux principaux types de rhéomètres rotatifs, qui sont les rhéomètres cylindriques (ou à cellule de Couette) et les rhéomètres cône/plan (ou plan/plan), comme illustré à la figure A.3.

Les rhéomètres à cellule de Couette sont les plus répandus. Ils permettent de mesurer une large gamme de viscosités (de 10^{-3} Pa.s à 10^7 Pa.s), mais souffrent cependant d'inconvénients majeurs pour les applications de la chimie fine :

- le volume d'échantillon nécessaire à la mesure est important ;
- les échantillons de viscosité supérieure à 10^7 Pa.s ne peuvent être étudiés ;

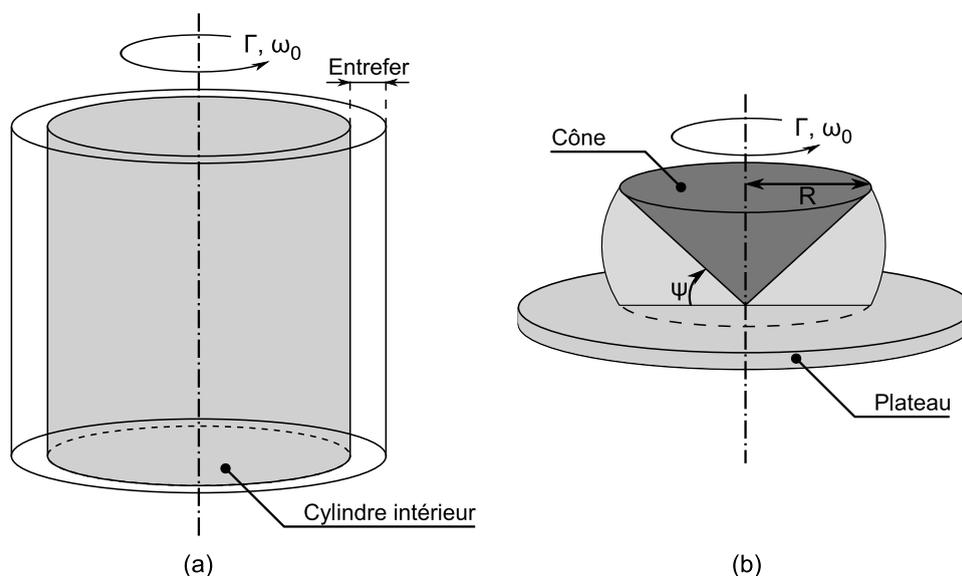


FIGURE A.3 – Géométries des deux principaux types de rhéomètres rotatifs : le rhéomètre à cellule de Couette (a), dans lequel l'échantillon est placé dans l'entrefer de deux cylindres, et le rhéomètre à cône/plateau (b), dans lequel l'échantillon est cisailé entre un cône mobile et un plateau fixe.

- la précision est moindre par rapport à un rhéomètre de type cône/plateau.

La précision du rhéomètre cylindrique est directement liée à la taille de l'entrefer. Il pourrait en théorie égaler la précision d'un rhéomètre cône/plateau si l'entrefer était suffisamment petit, mais cette condition est difficile à satisfaire en raison de contraintes de fabrication inhérentes à la création d'un entrefer constant et de faibles dimensions.

Nous allons examiner en détail le fonctionnement du rhéomètre à cône/plateau, car c'est ce type de rhéomètre qui sera utilisé afin de déterminer les viscosités des solutions utilisées durant ces travaux de thèse. L'échantillon à tester est confiné entre un plateau fixe (stator) et un cône mobile (rotor) de rayon R , dont l'axe est perpendiculaire au plan du plateau. L'angle Ψ formé entre le cône et le plateau est faible, inférieur à 5° et pouvant descendre jusqu'à $0,3^\circ$. Le cône est mis en rotation à une vitesse ω_0 , appliquant alors un mouvement de cisaillement sur l'échantillon, qui se décompose alors en couches successives dont la vitesse de rotation varie de ω_0 pour la couche en contact avec le cône à 0 pour la couche en contact avec le plateau. Le mouvement relatif des couches fait apparaître en tout point de l'échantillon une vitesse de cisaillement $\dot{\epsilon}$ et une contrainte de cisaillement τ .

La figure A.4 représente les grandeurs et les points définissant le système. L'échantillon est cisailé entre le cône et le plateau, sa surface libre étant supposée sphérique et centrée

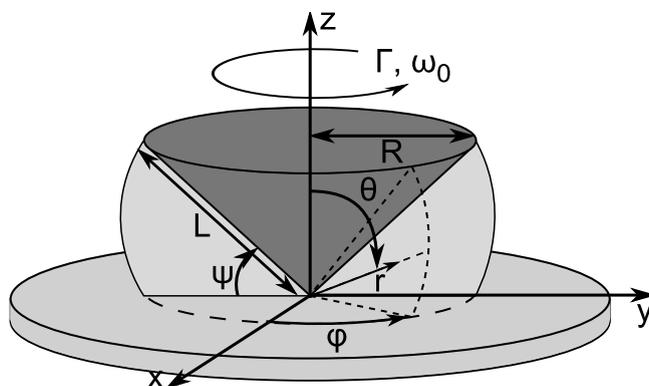


FIGURE A.4 – Schéma d'un rhéomètre cône/plateau : définition des grandeurs utilisées.

sur l'origine. Son rayon est défini par :

$$L = \frac{R}{\cos \Psi} \quad (\text{A.3})$$

En considérant un angle Ψ suffisamment petit ($\leq 5^\circ$), le cisaillement est donné par la relation :

$$\dot{\epsilon} = -\frac{d\omega}{d\theta} \quad (\text{A.4})$$

$d\omega$ étant la variation de vitesse angulaire lors du passage de la couche d'échantillon θ à la couche d'échantillon $\theta + d\theta$. Le taux de cisaillement $\dot{\epsilon}$ ainsi que la contrainte de cisaillement τ sont considérés constants en tout point d'une même couche d'échantillon, mais varient en revanche d'une couche à l'autre : ils seront donc notés par la suite $\tau(\theta)$ et $\dot{\epsilon}(\theta)$.

Considérons une surface infinitésimale dS sur la couche θ , comprise entre r et $r + dr$, ϕ et $\phi + d\phi$. Cette surface est alors soumise à la contrainte de cisaillement $\tau(\theta)$, qui crée un couple de rotation par rapport à l'axe Oz dont le moment est défini par :

$$\delta\Gamma = \tau(\theta)dSr \sin \theta = \tau(\theta)r^2 \sin^2 \theta dr d\phi \quad (\text{A.5})$$

En réalisant l'intégrale de cette expression sur la surface de la couche est obtenue l'expression du moment résultant :

$$\Gamma = \tau(\theta) \sin^2 \theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^L r^2 dr \quad (\text{A.6})$$

$$\Gamma = \frac{2\pi}{3} \tau(\theta) \sin^2 \theta L^3 \quad (\text{A.7})$$

Un volume infinitésimal compris entre θ et $\theta + d\theta$ est soumis à un couple total dont le

moment résultant est défini par :

$$d\Gamma = \frac{2\pi}{3} L^3 \frac{\delta}{\delta\theta} [\tau(\theta) \sin^2 \theta] d\theta \quad (\text{A.8})$$

$$d\Gamma = \frac{2\pi}{3} L^3 \sin^2 \theta d\theta \left[\frac{\delta\tau}{\delta\theta} + 2\tau \frac{1}{\tan \theta} \right] \quad (\text{A.9})$$

En régime permanent, le moment résultant $d\Gamma$ est nul, ce qui équivaut à :

$$\frac{\delta\tau}{\delta\theta} + 2\tau \frac{1}{\tan \theta} \quad (\text{A.10})$$

L'angle θ étant toujours proche de $\pi/2$ de par l'angle du cône $\Psi \leq 5^\circ$, et dans l'hypothèse de faibles contraintes, le second terme de l'équation (A.10) est négligeable. Il est alors possible d'écrire :

$$\frac{\delta\tau}{\delta\theta} = 0 \quad (\text{A.11})$$

La contrainte τ peut donc être considérée comme constante dans l'entrefer. En combinant les expressions (A.3) et (A.7), le couple de rotation Γ peut s'écrire de la forme suivante :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{3} R^3 \tau \frac{\sin^2 \theta}{\cos^3 \Psi} \quad (\text{A.12})$$

Soit en considérant des angles Ψ de faibles valeurs :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{3} R^3 \tau \quad (\text{A.13})$$

La constance du couple Γ entraîne la constance de la vitesse de cisaillement $\dot{\epsilon}$, l'expression (A.4) devenant ainsi :

$$\dot{\epsilon} = -\frac{d\omega}{d\theta} = K \quad (\text{A.14})$$

$$d\omega = -K d\theta \quad (\text{A.15})$$

En intégrant cette dernière équation entre la surface du cône, repérée par l'angle $\delta = (\pi/2) - \Psi$, et la surface du plateau, repérée par l'angle $\theta = \pi/2$, vient le résultat suivant :

$$\int_{\omega_0}^0 d\omega = -K \int_{\frac{\pi}{2}-\Psi}^{\frac{\pi}{2}} d\theta \quad (\text{A.16})$$

$$\omega_0 = K\Psi \quad (\text{A.17})$$

La vitesse de cisaillement peut être décrite à partir de la vitesse de rotation ainsi que

de l'angle du cône par la relation suivante :

$$\dot{\epsilon} = \frac{\omega_0}{\Psi} \quad (\text{A.18})$$

La viscosité dynamique étant définie comme le rapport entre contrainte de cisaillement et taux de cisaillement (se reporter à l'équation (2.1)), il est possible de l'obtenir à partir des expressions (A.13) et (A.18) :

$$\mu = \tau \dot{\epsilon} = \frac{3\Gamma}{2\pi R^3} \frac{\omega_0}{\Psi} \quad (\text{A.19})$$

Il existe donc deux procédures expérimentales utilisables avec un rhéomètre cône/plan :

- le couple Γ étant imposé, la vitesse de rotation angulaire ω_0 est mesurée ;
- la vitesse de rotation angulaire ω_0 est imposée, et le couple de rotation Γ est mesuré.

Annexe B

Récapitulatif des échantillons utilisés

Sommaire

B.1	Solutions aqueuses de glycérol	148
B.2	Huiles silicones poly(diméthylsiloxane)	149
B.3	Solutions aqueuses de poly(éthylène glycol)	150

B.1 Solutions aqueuses de glycérol

Les solutions aqueuses de glycérol ont été réalisées à partir de glycérol pur (98%) fourni par Dow Corning, et d'eau déionisée. Les viscosités et les masses volumiques sont celles fournies par le constructeur pour une température de 20°C. Il est à noter l'apparition de champignons dans les solutions lorsque le temps de stockage devient important (quelques semaines). Il convient donc de vérifier la qualité de l'échantillon avant toute mesure, et de ne les conserver que sur une période réduite.

Échantillon	Viscosité [Pa.s]	Masse volumique [kg.m ⁻³]
Eau déionisée	1.00 10 ⁻³	1000
Glycérol 10%	1.31 10 ⁻³	1022.1
Glycérol 20%	1.76 10 ⁻³	1046.9
Glycérol 30%	2.50 10 ⁻³	1072.7
Glycérol 40%	3.72 10 ⁻³	1099.3
Glycérol 50%	6.00 10 ⁻³	1126.3
Glycérol 65%	1.52 10 ⁻²	1167.5
Glycérol 75%	3.55 10 ⁻²	1194.8
Glycérol 80%	6.01 10 ⁻²	1208.5
Glycérol 85%	0.109	1221.8
Glycérol 90%	0.219	1235.1
Glycérol 94%	0.437	1245.6
Glycérol 98%	0.939	1254.8

TABLE B.1 – Propriétés des solutions aqueuses de glycérol utilisées pour les manipulations. Les valeurs fournies sont données pour une température de 20°C. Le nom de l'échantillon indique la concentration massique de glycérol pur dans l'eau déionisée.

B.2 Huiles silicones poly(diméthylsiloxane)

Les huiles poly(diméthylsiloxane) employées ont été fournies par Sigma Aldrich. Les viscosités dynamiques ont été calculées à partir des viscosités cinématiques et des masses volumiques fournies par le constructeur. Les échantillons intermédiaires ont été réalisés à partir d'huiles pures encadrant la viscosité ciblée. Pour exemple, l'échantillon 6 cSt a été réalisé à partir des échantillons 5 cSt et 10 cSt.

Échantillon	Viscosité [Pa.s]	Masse volumique [kg.m ⁻³]	M_w [g.mol ⁻¹]
1 cSt	$0.82 \cdot 10^{-3}$	818	237
5 cSt	$4.815 \cdot 10^{-3}$	918	770
6 cSt*	$5.778 \cdot 10^{-3}$	925	860
7 cSt*	$6.741 \cdot 10^{-3}$	930	950
10 cSt	$9.63 \cdot 10^{-3}$	963	935
15 cSt*	$14.445 \cdot 10^{-3}$	940	1620
20 cSt	$19.26 \cdot 10^{-3}$	950	2000
35 cSt*	$33.705 \cdot 10^{-3}$	955	2900
50 cSt	$48.15 \cdot 10^{-3}$	960	3780
75 cSt*	$72.225 \cdot 10^{-3}$	963	4900
100 cSt	$96.3 \cdot 10^{-3}$	966	5970
200 cSt*	$192.6 \cdot 10^{-3}$	968	9430
1000 cSt	0.963	971	28000
10000 cSt	9.63	974	62700
30000 cSt	28.89	976	91700

TABLE B.2 – Propriétés des huiles silicone PDMS utilisées pour les manipulations. Les valeurs fournies sont données pour une température de 20°C.

* Solutions intermédiaires réalisées à partir d'huiles pures.

B.3 Solutions aqueuses de poly(éthylène glycol)

Les solutions aqueuses de poly(éthylène glycol) ont été réalisées à partir de PEG pur provenant de chez Sigma Aldrich. Le PEG a été dilué dans de l'eau déionisée, à l'aide d'un agitateur magnétique.

M_w [g.mol ⁻¹]	Concentration massique [%]	Masse volumique [kg.m ⁻³]	Viscosité [10 ⁻³ Pa.s]
200	9.2	1010.5	4.5
	30.1	1035.1	6.8
	50.1	1059.8	11.44
	75.0	1092.3	27.2
	84.9	1105.8	38.5
	94.9	1119.7	47.6
400	10.1	1011.4	4.7
	30.0	1034.7	6.7
	50.1	1059.4	12.7
	75.0	1091.6	37.5
	84.9	1104.9	51.9
	95.0	1118.9	79.0
600	9.9	1011.4	4.7
	29.2	1034.3	8.3
	35.0	1041.4	8.8
	50.0	1060.2	18.3
	65.1	1079.7	34.7
	75.1	1093.1	54.3
	84.9	1106.6	82.3
	94.9	1120.6	114.7
1500	10.4	1011.8	5.2
	29.6	1034.5	11.1
	50.0	1059.7	32.4
	65.7	1079.9	78.0
	69.6	1085.1	100.0
	75.3	1092.7	137.0
3000	5.0	1005.6	4.7
	10.2	1011.6	5.1
	30.1	1035.2	12.4
	50.1	1059.8	46.7
	64.0	1077.7	150.0

TABLE B.3 – Propriétés des solutions aqueuses de poly(éthylène glycol) utilisées.

M_w [g.mol ⁻¹]	Concentration massique [%]	Masse volumique [kg.m ⁻³]	Viscosité [10 ⁻³ Pa.s]
6000	5.4	1006.1	4.7
	11.2	1012.8	6.6
	29.6	1034.5	24.0
	40.0	1047.2	56.6
	50.2	1059.9	145.0
8000	5.1	1005.8	5.0
	10.3	1011.7	7.5
	30.1	1035.1	34.8
	41.2	1048.7	95.0
	45.0	1053.5	135.0
10000	49.1	1058.6	236.0
	5.1	1005.8	5.7
	10.2	1011.6	8.3
	21.6	1024.9	23.5
	29.9	1034.9	60.0
12000	39.6	1046.7	140.0
	5.1	1005.7	5.3
	10.0	1011.4	8.9
	20.2	1023.2	26.0
	30.0	1034.9	80.0
20000	35.0	1041.0	140.0
	5.4	1006.1	6.8
	10.7	1012.2	13.9
	19.6	1022.6	43.5
	25.0	1029.0	95.0
35000	29.6	1034.6	167.0
	5.0	1005.7	8.3
	10.4	1011.8	23.5
	15.0	1017.2	54.0
	20.2	1023.3	130.0

TABLE B.4 – Propriétés des solutions aqueuses de poly(éthylène glycol) utilisées.

Index

- l_{canal} , 95
- G'' , 55
- G' , 55
- G^* , 54
- G_∞ , 55
- L_{cc} , 72
- M_0 , 58
- M_η , 52
- M_n , 52
- M_w , 52
- N , 57
- N_0 , 58
- R , 58
- S , 103
- S_m^f , 40
- S_m^v , 36, 73
- S_{ij} , 74
- S_{km} , 50
- T , 61
- T_g , 59
- T_{ij} , 50
- V_g , 77
- V_p , 75
- W , 72
- α , 100
- β , 100
- δ , 93
- $\dot{\gamma}$, 50
- η , 37, 50
- η^* , 55
- γ , 100
- λ , 72
- ω , 55
- ρ , 37
- σ , 50
- τ , 55
- τ_p , 58
- ζ_0 , 58
- a , 58
- c_{ijklm} , 50
- f_0 , 75
- k_B , 61
- n , 57
- q , 57
- Kn, 61
- Pe, 66
- Re, 61

Glossaire

T_{ij} Tenseur des contraintes

c_{ijkl} Tenseur des rigidités

S_{km} Tenseur des déformations

σ Contrainte

S_m^v Sensibilité de la vitesse à l'effet de masse

ρ Masse volumique

η Viscosité dynamique

S_m^f Sensibilité de la fréquence à l'effet de masse

σ Contrainte

$\dot{\gamma}$ Taux de cisaillement

Kn Nombre de Knudsen

k_B Constante de Boltzmann

T Température

Re Nombre de Reynolds

Pe Nombre de Péclet

M_n Masse moléculaire moyenne en nombre

M_w Masse moléculaire moyenne en poids

M_η Masse moléculaire moyenne en viscosité

T_g Température de transition vitreuse

G^* Module de rigidité transverse complexe

G' Module de stockage

G'' Module de perte

η^* Viscosité complexe

ω Pulsation

- G_∞ Module de rigidité transverse limite en hautes fréquences
- τ Temps de relaxation
- n
- N Nombre d'éléments du modèle de Rouse
- q Nombre de monomères par éléments du modèle de Rouse
- R Constante des gaz parfaits
- τ_p Temps de relaxation du mode de déplacement d'ordre p
- ζ_0 Coefficient de friction monomérique
- a Longueur bout à bout d'un monomère
- M_0 Masse moléculaire d'un monomère
- N_0 Nombre d'Avogadro
- λ Longueur d'onde
- L_{cc} Distance centre à centre entre les transducteurs interdigités
- W Ouverture des transducteurs
- S_{ij} Paramètres de dispersion
- f_0 Fréquence de référence
- V_p Vitesse de phase
- V_g Vitesse de groupe
- δ Profondeur de pénétration
- l_{canal} Largeur du canal microfluidique
- γ Constante de propagation complexe
- α Atténuation
- β Nombre d'onde
- S Sensibilité à l'effet de masse normalisée par rapport à la pulsation

Bibliographie

- [AK04] J. ANDLE et D. KORSLUND : Hear this : Acoustic sampling. *InTech*, 51(9):38–41, 2004.
- [AKJ05] A. AGOSTON, F. KEPLINGER et B. JAKOBY : Evaluation of a vibrating micromachined cantilever sensor for measuring the viscosity of complex organic liquids. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 123-124:82–86, 2005.
- [AOJ05] A. AGOSTON, C. ÖTSCH et B. JAKOBY : Viscosity sensors for engine oil condition monitoring - application and interpretation of results. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 121:327–332, 2005.
- [Aul90] B.A. AULD : *Acoustic fields and waves in solids*, volume II, chapitre 12, page 271. Krieger, 1990.
- [Bag57] E. B. BAGLEY : End corrections in the capillary flow of polyethylene. *Journal of Applied Physics*, 28(5):624–627, 1957.
- [BCWA03] K. L. BEERS, J. T. CABRAL, H. J. WALLS et E. J. AMIS : High throughput measurements of polymer fluids for formulations. 804:267–274, 2003.
- [BHL64] A. J. BARLOW, G. HARRISON et J. LAMB : Viscoelastic relaxation of polydimethylsiloxane liquids. *Royal Society of London Proceedings Series A*, 282:228–251, novembre 1964.
- [CA99] P. COUSSOT et C. ANCEY : *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*, chapitre 2, pages 51–53. EDP Sciences, 1999.
- [CG04] C.J. CAMPBELL et B.A. GRZYBOWSKI : Microfluidic mixers : from microfabricated to self-assembling devices. *Royal Society of London Philosophical Transactions Series A*, 362:1069–1086, may 2004.
- [CJB⁺98] Scott D. CURTIN, B. JAKOBY, A. BERTHOLD, V.K. VARADAN, V.V. VARADAN et M.J. VELLEKOOP : Micromachined wet cell for a love-wave liquid sensor. *Smart Structures and Materials 1998 : Smart Electronics and MEMS*, 3328(1):194–200, 1998.

- [CM04a] H. CHEN et J.C. MEINERS : Topologic mixing on a microfluidic chip. *Applied Physics Letters*, 84(12):2193–2195, 2004.
- [CM04b] C. CLASEN et G. H. MCKINLEY : Gap-dependent microrheometry of complex liquids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 124(1-3 SPEC. ISS.):1–10, 2004.
- [Dej94] C. DEJOURS : *Capteurs acoustiques à modes de plaque transverses horizontaux - Application à la détection en milieux liquides et gazeux*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 1994.
- [DMSW98] D. C. DUFFY, J. C. McDONALD, O. J. A. SCHUELLER et G. M. WHITESIDES : Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Analytical Chemistry*, 70(23):4974–4984, 1998.
- [DR74] E. DIEULESAINT et D. ROYER : *Ondes élastiques dans les solides*, chapitre 3.3, page 84. Masson et Cie, 1974.
- [Ein56] A. EINSTEIN : *Investigation of the Brownian movement*. Dover publication, 1956.
- [Fer80a] J.D. FERRY : *Viscoelastic properties of polymers*, page 244. Wiley, 1980.
- [Fer80b] J.D. FERRY : *Viscoelastic properties of polymers*, chapitre 13, page 378. Wiley, 1980.
- [FMKS52] P. J. FLORY, L. MANDELKERN, J. B. KINSINGER et W. B. SHULTZ : Molecular dimensions of polydimethylsiloxanes. *Journal of the American Chemical Society*, 74(13):3364–3367, 1952.
- [GF98] P. GALAMBOS et F. FORSTER : An optical micro-fluidic viscometer. *ASME Micro-Electro-Mechanical Systems*, 66:187–191, 1998.
- [GH94] S. GRANICK et H. . HU : Nanorheology of confined polymer melts. 1. linear shear response at strongly adsorbing surfaces. *Langmuir*, 10(10):3857–3866, 1994.
- [GHC94] S. GRANICK, H. . HU et G. A. CARSON : Nanorheology of confined polymer melts. 2. nonlinear shear response at strongly adsorbing surfaces. *Langmuir*, 10(10):3867–3873, 1994.
- [GLL95] Electra GIZELI, Martha LILEY et Christopher R. LOWE : Detection of supported lipid layers by utilising the acoustic love waveguide device : application to biosensors. *International Conference on Solid-State Sensors and Actuators*, 2:521–523, 1995.

- [Gui06] P. GUILLOT : *Écoulement de fluides immiscibles dans un canal submillimétrique : stabilité et application à la rhéologie*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2006.
- [GW02] B. A. GRZYBOWSKI et G. M. WHITESIDES : Three-dimensional dynamic self-assembly of spinning magnetic disks : Vortex crystals. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(6):1188–1194, 2002.
- [HB91] M. HOUMMADY et F. BASTIEN : Acoustic wave viscometer. *Review of Scientific Instruments*, 62(8):1999–2003, 1991.
- [HHB99] F. HERRMANN, D. HAHN et S. BÜTTGENBACH : Separate determination of liquid density and viscosity with sagittally corrugated love-mode sensors. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 78(2):99–107, 1999.
- [HSKC05] P. HOLGERSON, D. S. SUTHERLAND, B. KASEMO et D. CHAKAROV : Patterning and modification of pdms surface through laser micromachining of silicon masters and molding. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 81(1):51–56, 2005.
- [JKS05] B. JAKOBY, F.P. KLINGER et P. SVASEK : A novel microacoustic viscosity sensor providing integrated sample temperature control. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 123-124:274–280, 2005.
- [JV98] Bernhard JAKOBY et Michael J. VELLEKOOP : Viscosity sensing using a love-wave device. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 68:275–281, 1998.
- [JVV97] B. JAKOBY, A. VENEMA et M.J. VELLEKOOP : Design of love wave sensor devices for the operation in liquid environments. *Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium*, 1:375–379, 1997.
- [Kim92] J.O. KIM : The effect of a viscous fluid on love waves in a layered medium. *Journal of the Acoustical Society of America*, 91:3099–3103, 1992.
- [Kin64] W.H. KING : Piezoelectric sorption detector. *Analytical Chemistry*, 36(9):1735–1739, 1964.
- [KK99] S. KIRINČIČ et C. KLOFUTAR : Viscosity of aqueous solutions of poly(ethylene glycol)s at 298.15 k. *Fluid Phase Equilibria*, 155(2):311–325, 1999.
- [KLVV92] G. KOVACS, G.W. LUBKING, M.J. VELLEKOOP et A. VENEMA : Love waves for (bio)chemical sensing in liquids. *IEEE Ultrasonics symposium*, 1:281–285, 1992.
- [Knu46] M. KNUDSEN : *The Kinetic Theory of Gases*. Methuen, 1946.

- [KV92] G. KOVACS et A. VENEMA : Theoretical comparison of sensitivities of acoustic shear wave modes for (bio)chemical sensing in liquids. *Applied Physics Letters*, 61(6):639–641, 1992.
- [KVH⁺94] G. KOVACS, M. J. VELLEKOOP, R. HAUEIS, G. W. LUBKING et A. VENEMA : Love wave sensor for (bio)chemical sensing in liquids. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 43(1-3):38–43, 1994.
- [LOVB97] J. C. LÖTTTERS, W. OLTHUIS, P. H. VELTINK et P. BERGVELD : The mechanical properties of the rubber elastic polymer polydimethylsiloxane for sensor applications. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 7(3):145–147, 1997.
- [LPW03] J.N. LEE, C. PARK et G.M. WHITESIDES : Solvent compatibility of pdms based microfluidic devices. *Analytical Chemistry*, 75(23):6544–6554, 2003.
- [LRL02] L. LU, K. S. RYU et C. LIU : A magnetic microstirrer and array for microfluidic mixing. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 11(5):462–469, 2002.
- [Maz05] P. MAZEIN : *Étude de dispositifs à ondes de Love par modélisation numérique de la propagation d'ondes acoustiques. Application à l'optimisation de structures et à la caractérisation de matériaux en vue de la réalisation de capteurs chimiques*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2005.
- [MBNK99] G. MCHALE, M. K. BANERJEE, M. I. NEWTON et V. V. KRYLOV : Surface acoustic wave resonances in the spreading of viscous fluids. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 59(12):8262–8270, 1999.
- [MDB⁺05] G. J. MCGRAW, R. V. DAVALOS, J. D. BRAZZLE, J. HACHMAN, M. C. HUNTER, J. CHAMES, G. J. FIECHTNER, E. B. CUMMINGS, Y. FINTSCHENKO et B. A. SIMMONS : Polymeric microfluidic devices for the monitoring and separation of water-borne pathogens utilizing insulative dielectrophoresis. *Micromachining and Microfabrication Process Technology X*, 5715:59–68, 2005.
- [MFRS93] S. J. MARTIN, G. C. FRYE, A. J. RICCO et S. D. SENTURIA : Effect of surface roughness on the response of thickness-shear mode resonators in liquids. *Analytical Chemistry*, 65(20):2910–2922, 1993.
- [MLH⁺02] B. MORRAY, S. LI, J. HOSSENLOPP, R. CERNOSEK et F. JOSSE : Pmma polymer film characterization using thickness-shear mode (tsm) quartz resonator. *Frequency Control Symposium and PDA Exhibition*, pages 294–300, 2002.

- [MLNC00] G. MCHALE, R. LÜCKLUM, M. I. NEWTON et J. A. COWEN : Influence of viscoelasticity and interfacial slip on acoustic wave sensors. *Journal of Applied Physics*, 88(12):7304–7312, 2000.
- [MMB02] T.M. MADKOUR, S.K. MOHAMED et A.M. BARAKAT : Interplay of the polymer stiffness and the permeability behavior of silane and siloxane polymers. *Polymer*, 43:533–539, 2002.
- [MMGL00] C. McMULLAN, H. MEHTA, E GIZELI et C.R. LOWE : Modelling of the mass sensitivity of the love wave device in the presence of a viscous liquid. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 33:3053–3059, 2000.
- [MMJ+90] A. MANZ, Y. MIYAHARA, Miura J., Y. WATANABE, H. MIYAGI et K. SATO : Design of an open-tubular column liquid chromatograph using silicon chip technology. *Sensors and Actuators, B :Chemical*, 1(1-6):249–255, 1990.
- [MMN+02] Kathryn A. MELZAK, Fabrice MARTIN, Michael I. NEWTON, Glen MCHALE et Electra GIZELI : Acoustic determination of polymer molecular weights and rotation times. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 40:1490–1495, 2002.
- [MMN04] F. MARTIN, G. MCHALE et M. I. NEWTON : Experimental study of love wave sensor response by phase and group velocity measurement. *IEEE Sensors Journal*, 4(2):216–220, 2004.
- [Mol07] 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 doctorat, Université Bordeaux 1, 2007.
- [MRNF89] S. J. MARTIN, A. J. RICCO, T. M. NIEMCZYK et G. C. FRYE : Characterization of SH acoustic plate mode liquid sensors. *Sensors and actuators*, 20(3):253–268, 1989.
- [NMM03] M. I. NEWTON, G. MCHALE et F. MARTIN : Experimental study of love wave devices with thick guiding layers. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 109(3):180–185, 2003.
- [Nye57] J.F. NYE : *Physical Properties of Crystals : Their Representation by Tensors and Matrices*. Clarendon Press, Oxford, 1957.
- [OSM01] M. H. ODDY, J. G. SANTIAGO et J. C. MIKKELSEN : Electrokinetic instability micromixing. *Analytical Chemistry*, 73(24):5822–5832, 2001.
- [OW04] J. M. OTTINO et S. WIGGINS : Introduction : Mixing in microfluidics. *Philosophical Transactions : Mathematical, Physical and Engineering Sciences (Series A)*, 362(1818):923–935, 2004.

- [PCGK94] J. PEANASKY, L. L. CAI, S. GRANICK et C. R. KESSEL : Nanorheology of confined polymer melts. 3. weakly adsorbing surfaces. *Langmuir*, 10(10):3874–3879, 1994.
- [PER53] Jr. PRINCE E. ROUSE : A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 21(7):1272–1280, 1953.
- [QS00] S. R. QUAKE et A. SCHERER : From micro- to nanofabrication with soft materials. *Science*, 290(5496):1536–1540, 2000.
- [QXW96] D. QIN, Y. XIA et G.M. WHITESIDES : Rapid prototyping of complex structures with feature sizes larger than $20\mu\text{m}$. *Advanced Materials*, 8:917–919, 1996.
- [Raz05] F. RAZAN : *Étude de microcapteurs à ondes acoustiques dédiés à la détection fine de produits chimiques à l'échelle laboratoire et industrielle. Application à la détection de monomères résiduels et à la mesure de cinétique en réacteurs*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2005.
- [Reb92] D. REBIÈRE : *Capteurs à ondes acoustiques de surface - Application à la détection des gaz*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 1992.
- [RM87] A.J. RICCO et S.J. MARTIN : Acoustic wave viscosity sensor. *Applied Physics Letters*, 50(21):1474–1476, 1987.
- [RMFN88] A.J. RICCO, S.J. MARTIN, G.C. FRYE et T.M. NIEMCZYK : Acoustic plate mode devices as liquid phase sensors. pages 23–26, 1988.
- [RST02] R. S. ROSENSON, S. SHOTT et C. C. TANGNEY : Hypertriglyceridemia is associated with an elevated blood viscosity roenson : Triglycerides and blood viscosity. *Atherosclerosis*, 161(2):433–439, 2002.
- [RVS+04] J. P. ROLLAND, R. M. VANDAM, D. A. SCHORZMAN, S. R. QUAKE et J. M. DESIMONE : Solvent-resistant photocurable "liquid teflon" for microfluidic device fabrication. *Journal of the American Chemical Society*, 126(8):2322–2323, 2004.
- [SAMV96] M.G. SCHWEYER, J.C. ANDLE, D.J. MCALLISTER et J.F. VETELINO : An acoustic plate mode sensor for aqueous mercury. *Sensors and Actuators, B : Chemical*, 35:170–175, 1996.
- [Sau59] G. SAUERBREY : Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 155(2):206–222, 1959.

- [SB06] N. SRIVASTAVA et M. A. BURNS : Analysis of non-newtonian liquids using a microfluidic capillary viscometer. *Analytical Chemistry*, 78(5):1690–1696, 2006.
- [SDA⁺02] A.D. STROOCK, S.K.W. DERTINGER, A. AJDARI, I. MEZIĆ, H.A. STONE et G.M. WHITESIDES : Chaotic mixer for microchannels. *Science*, 295:647–651, janvier 2002.
- [SDB05] N. SRIVASTAVA, R.D. DAVENPORT et M.A. BURNS : Nanoliter viscometer for analyzing blood plasma and other liquid samples. *Analytical Chemistry*, 77(2):383–392, 2005.
- [SK01] H.A. STONE et S. KIM : Microfluidics : Basic issues, applications, and challenges. *AIChE Journal*, 47(6):1250–1254, 2001.
- [SRW⁺02] C.J. STROBL, A. RATHGEBER, A. WIXFORTH, C. GAUER et J. SCRIBA : Planar microfluidic processors. *IEEE Ultrasonics Symposium*, 1:255–258, 2002.
- [STKL06] I. STOYANOV, M. TEWES, M. KOCH et M. LÖHNDORF : Microfluidic devices with integrated active valves based on thermoplastic elastomers. *Microelectronic Engineering*, 83(4-9 SPEC. ISS.):1681–1683, 2006.
- [Sto45] G. G. STOKES : On the theories of the internal friction of fluids in motion, and of the equilibrium and motion of elastic solids. *Trans. Cambridge Philos. Soc.*, 8:287–305, 1845.
- [Tam02] O. TAMARIN : *Étude de capteurs à ondes de Love pour applications en milieu liquide. Cas de la détection de bactériophages en temps réel.* Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2002.
- [Tay53] G.I. TAYLOR : Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Royal Society of London Proceedings Series A*, 219:186–203, 1953.
- [TBW06] A. TURTON, D. BHATTACHARYYA et D. WOOD : Liquid density analysis of sucrose and alcoholic beverages using polyimide guided love-mode acoustic wave sensors. *Measurement Science And Technology*, 17:257–263, 2006.
- [TCD⁺04] P. TABELING, M. CHABERT, A. DODGE, C. JULLIEN et F. OKKELS : Chaotic mixing in cross-channel micromixers. *Philosophical Transactions : Mathematical, Physical and Engineering Sciences (Series A)*, 362(1818):987–1000, 2004.
- [TFT⁺00] F. TESTON, G. FEUILLARD, L. TESSIER, L.P. TRAN HU HUE et M. LE-THIECQ : Analysis of the coupling between shear horizontal plate waves and liquids : Application to the measurement of the shear rigidity modulus of glycerol solutions. *Journal of Applied Physics*, 87(2):689–694, 2000.

- [TFTL98] F. TESTON, G. FEUILLARD, L. TESSIER et M. LETHIECQ : Mass sensitivity of acoustic plate mode in liquids. *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, 45(5):1266–1272, 1998.
- [TRM93] Tamas I. TOROK, Joseph A. RARD et Donald G. MILLER : Viscosities, electrolytic conductivities, and volumetric properties of hcl-mclx-h2o as a function of temperature up to high molal ionic strengths. *Fluid Phase Equilibria*, 88(pt 5):263–275, 1993.
- [VK03] D.W. VAN KREVELEN : *Properties of polymers*, chapitre 15, page 465. Elsevier Science B.V., 2003.
- [VLP98] C. VERDIER, P.Y. LONGIN et M. PIAU : Dynamic shear and compressional behavior of polydimethylsiloxanes : Ultrasonic and low frequency characterization. *Rheologica Acta*, 37(3):234–244, 1998.
- [VLSV94] M.J. VELLEKOOP, G.W. LUBKING, P.M. SARRO et A. VENEMA : Evaluation of liquid properties using a silicon lamb wave sensor. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 43:175–180, 1994.
- [WD79] Henry WOHLTJEN et Raymond DESSY : Surface acoustic wave probe for chemical analysis. *Analytical Chemistry*, 51(9):1458–1464, 1979.
- [Whi06] G.M. WHITESIDES : The origins and the future of microfluidics. *Nature*, 442:368–373, 2006.
- [WO04] S. WIGGINS et J. M. OTTINO : Foundations of chaotic mixing. *Philosophical Transactions : Mathematical, Physical and Engineering Sciences (Series A)*, 362(1818):937–970, 2004.
- [WV65] R. M. WHITE et F. W VOLMER : Direct piezoelectric coupling to surface elastic waves. *Applied Physics Letters*, 7(12):314–316, 1965.
- [XW98] Y. XIA et G. M. WHITESIDES : Soft lithography. *Annual Review of Materials Science*, 28(1):153–184, 1998.
- [YQB02] M. YI, S. QIAN et H. H. BAU : A magnetohydrodynamic chaotic stirrer. *Journal of Fluid Mechanics*, 468:153–177, 2002.
- [Zim02] C. ZIMMERMANN : *Conception, réalisation et étude de micro-capteurs à ondes de Love pour application en milieu gazeux. Cas de la détection de composés organophosphorés*. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2002.

Liste des publications relatives à ces travaux

Articles de revues avec comité de lecture

- [RRD⁺07] V. Raimbault, D. Rebière, C. Dejous, M. Guirardel, V. Conedera, and J. Pistré. High viscosity sensing using a love wave acoustic platform combined with a pdms microfluidic chip. *ECS Transactions*, 4(1) :73–81, 2007.
- [RRD08a] V. Raimbault, D. Rebiere, and C. Dejous. A microfluidic surface acoustic wave sensor platform : Application to high viscosity measurements. *Materials Science and Engineering : C*, 28 :759–764, 2008.
- [RRD⁺08b] V. Raimbault, D. Rebière, C. Dejous, M. Guirardel, and V. Conedera. Acoustic love wave platform with pdms microfluidic chip. *Sensors and Actuators, A : Physical*, 142(1) :160–165, 2008.

Communication dans des congrès avec actes publiés

- [RRD⁺06] V. Raimbault, D. Rebière, C. Dejous, M. Guirardel, and V. Conedera. Acoustic love wave platform with pdms microfluidic chip. In *Proceedings of Eurosensors XX*, pages 188–189, 2006.

Communication dans des congrès sans actes

- [RRD⁺07] V. Raimbault, D. Rebière, C. Dejous, M. Guirardel, and J.L. Lachaud. Microfluidic love wave sensor for highly viscous environments. In *MRS 2007 Spring Meeting*, San Francisco, USA, 2007.

Étude et développement d'un système microfluidique à ondes de Love dédié à la caractérisation de fluides complexes

Le développement important de la chimie haut-débit, rendu possible par l'avènement de la microfluidique, apporte des besoins croissants en méthodes de caractérisation rapides et ne nécessitant que des volumes d'échantillons réduits. Ces travaux de thèse ont permis de développer un dispositif à ondes acoustiques de surface associé à une puce microfluidique dans le but de caractériser les propriétés rhéologiques de fluides complexes. À partir de volumes de l'ordre du microlitre, des phénomènes tels que l'apparition d'enchevêtrements dans des polymères en solution ont pu être observés. Une méthode de caractérisation du module de rigidité transverse complexe a également été développée, permettant d'envisager la conception d'un micro-rhéomètre à ondes acoustiques.

Mots clefs Onde de Love Microfluidique Viscoélasticité
Enchevêtrements Poly(diméthylsiloxane) Poly(éthylèneglycol)

Microfluidic Love wave platform dedicated to complex fluids characterization

The recent development of high-speed chemistry, helped by microfluidics, brings a huge demand of high-speed characterization tools able to work with small samples volumes. Through this work, we report the study of a microfluidic Love wave platform dedicated to complex fluids characterization. Effects of entanglement coupling in dilute polymer solutions and complex shear modulus measurements have been successfully performed on liquid samples volumes on the microliter order. From the results obtained, a micro-rheometer application can be considered.

Keywords Love wave Microfluidic Viscoelasticity
Entanglement coupling Poly(dimethylsiloxane) Poly(ethyleneglycol)

Discipline : électronique