



**HAL**  
open science

# Développement et modélisation de plateformes à ondes acoustiques de surface guidées : caractérisation des propriétés mécaniques de films minces mésoporeux

Laurianne Blanc

► **To cite this version:**

Laurianne Blanc. Développement et modélisation de plateformes à ondes acoustiques de surface guidées : caractérisation des propriétés mécaniques de films minces mésoporeux. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2011. Français. NNT : . tel-00668870

**HAL Id: tel-00668870**

**<https://theses.hal.science/tel-00668870>**

Submitted on 10 Feb 2012

**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 **Laurianne Blanc**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPECIALITÉ : ÉLECTRONIQUE

---

**Développement et modélisation de plateformes à ondes  
acoustiques de surface guidées : caractérisation des  
propriétés mécaniques de films minces mésoporeux**

---

**Soutenu le : 01 Juillet 2011**

**Après avis des rapporteurs :**

M.	Khalifa AGUIR	.....	Professeur, Université Paul Cezanne	.....	Rapporteur
M.	Jean François MANCEAU		Professeur, Université de Franche-Comté	.....	Rapporteur

**Devant la commission d'examen composée de :**

M.	Khalifa AGUIR	.....	Professeur, Université Paul Cezanne	.....	Rapporteur
M.	Cédric BOISSIÈRE	.....	Chargé de Recherche, CNRS	.....	Examinateur
M <sup>me</sup>	Corinne DEJOURS	.....	Professeur, IPB/ENSEIRB MATMECA	.....	Examinatrice
M.	Lionel HAIRAULT	.....	Ingénieur de Recherche, CEA DAM, Le Ripault		Invité
M.	Jean François MANCEAU		Professeur, Université de Franche-Comté	.....	Rapporteur
M.	Jacques PISTRÉ	.....	Professeur Emérite, IPB/ENSEIRB MATMECA		Invité
M.	Dominique REBIÈRE	....	Professeur, Université Bordeaux 1	.....	Directeur de thèse
M.	Pierre TEMPLE BOYER	.	Chargé de Recherche, Université Paul Sabatier	.	Examinateur
M <sup>me</sup>	Angélique TETELIN	.....	Maître de Conférence, Université Bordeaux 1	...	Codirectrice de thèse



# THÈSE

présentée à

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

**ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR**

par **Laurianne Blanc**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPECIALITÉ : ÉLECTRONIQUE

---

**Développement et modélisation de plateformes à ondes  
acoustiques de surface guidées : caractérisation des  
propriétés mécaniques de films minces mésoporeux**

---

**Soutenu le : 01 Juillet 2011**

**Après avis des rapporteurs :**

M.	Khalifa AGUIR	.....	Professeur, Université Paul Cezanne	.....	Rapporteur
M.	Jean François MANCEAU		Professeur, Université de Franche-Comté	.....	Rapporteur

**Devant la commission d'examen composée de :**

M.	Khalifa AGUIR	.....	Professeur, Université Paul Cezanne	.....	Rapporteur
M.	Cédric BOISSIÈRE	.....	Chargé de Recherche, CNRS	.....	Examinateur
M <sup>me</sup>	Corinne DEJOURS	.....	Professeur, IPB/ENSEIRB MATMECA	.....	Examinatrice
M.	Lionel HAIRAUT	.....	Ingénieur de Recherche, CEA DAM, Le Ripault		Invité
M.	Jean François MANCEAU		Professeur, Université de Franche-Comté	.....	Rapporteur
M.	Jacques PISTRÉ	.....	Professeur Emérite, IPB/ENSEIRB MATMECA		Invité
M.	Dominique REBIÈRE	....	Professeur, Université Bordeaux 1	.....	Directeur de thèse
M.	Pierre TEMPLE BOYER	.	Chargé de Recherche, Université Paul Sabatier	.	Examinateur
M <sup>me</sup>	Angélique TETELIN	.....	Maître de Conférence, Université Bordeaux 1	...	Codirectrice de thèse



*À Papi et Mamie*



# Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire se sont déroulés au sein du Laboratoire de l'Intégration du Matériau au Système de l'Université Bordeaux 1. Je souhaite ici remercier les nombreuses personnes qui ont contribué à ces travaux.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur Pascal FOUILLAT, Directeur du Laboratoire IMS, pour m'avoir accepté au sein du Laboratoire IMS.

Je tiens à remercier Monsieur Khalifa AGUIR, Professeur à l'Université Paul Cézanne de Marseille, ainsi que Monsieur Jean François MANCEAU, Professeur à l'Université de Franche-Comté, d'avoir accepté la charge de rapporteur et de l'honneur qu'ils m'ont fait en apportant leur expertise à ce travail, ainsi qu'en participant à ce jury.

Je remercie Monsieur Jacques PISTRE, Professeur à l'Institut Polytechnique de Bordeaux, pour son implication dans l'activité Microsystèmes et pour sa présence parmi les membres du jury. Monsieur Lionel HAIRAULT, Ingénieur de Recherche au CEA DAM, Le Ripault, m'a fait l'honneur de participer à ce jury. Je l'en remercie vivement.

Je remercie vivement Monsieur Dominique REBIERE, Professeur à l'Université Bordeaux 1, qui m'a permis de réaliser et mener à bien ces travaux par ses conseils et son investissement dans l'encadrement de cette thèse. J'adresse mes remerciements à Madame Angélique TETELIN, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux 1, pour son aide irremplaçable lors de la rédaction des articles, la préparation des conférences ainsi que pour son travail sur ce mémoire.

Mes sincères remerciements vont à Madame Corinne DEJOURS, Professeur à l'Institut Polytechnique de Bordeaux, pour sa gentillesse, sa grande disponibilité et sa bonne humeur au quotidien. Je suis très touchée qu'elle ait accepté de présider ce jury.

Un grand merci à Monsieur Cédric BOISSIERE, Chargé de Recherche CNRS au Laboratoire de la Chimie et de la Matière Condensée de Paris (UPMC, CNRS-UMR 7574, Collège de France), pour son aide au sujet des matériaux mésoporeux et lors de la rédaction



de ce manuscrit, pour son enthousiasme, en particulier lors des nombreuses campagnes de mesures, même lorsque "rien ne marche!", et surtout pour son amitié.

Je remercie également Messieurs David GROSSO et Clément SANCHEZ, respectivement Professeur à l'Université de Jussieu et Directeur de Recherche de l'équipe "Matériaux Hybrides Organique-Inorganique" au Laboratoire de Chimie et de la Matière Condensée de Paris (UPMC, CNRS-UMR 7574, Collège de France), pour leur aide tout au long de ces travaux et sans qui rien n'aurait été possible.

Je remercie aussi Mesdames Véronique CONEDERA et Monique BENOIT, respectivement Ingénieur de Recherche et technicienne au Laboratoire LAAS-CNRS, pour la réalisation des dispositifs acoustiques.

Je remercie également Mesdames Mireille RAFFIN, Fanny DAMAS, Valérie CAUHAPE pour leur accueil chaleureux et leur disponibilité. Un merci particulier à Simone pour sa gentillesse de tous les jours et son aide précieuse lors des moments de rush.

J'ai effectué pendant ces années de thèse mon monitorat à l'Université Bordeaux 1, je remercie tous les collègues, parmi lesquels d'anciens professeurs, qui m'ont permis de faire mes premiers pas dans le monde de l'enseignement.

Mes remerciements vont aussi à toutes celles et ceux qui ont partagé ou partagent encore cette vie de doctorant. Ils ont contribué à la bonne ambiance dans laquelle ce travail s'est déroulé. Nico M. et Brice, "*Le trône de fer*" ça déchire, les soirées du vendredi aussi!! JB G. pour les pauses "culturelles", c'est toujours un plaisir de discuter théâtre et opéra avec toi. Je n'oublie pas non plus les leçons de mécanique! JB J., Nico B., Ludo, Nass', PO, François, Yohann, Warda pour les nombreuses discussions scientifiques ou pas! Sans oublier les collègues de l'équipe : Grégory, Hakim, Vincent, Ibtissem (à quand la prochaine session bricolage;)), Fabien et Nima. Enfin, que toutes les personnes qui m'ont aidée d'une manière ou d'une autre au cours de ces travaux et qui ne sont pas citées dans ces lignes trouvent ici l'expression de ma plus sincère reconnaissance.

Un merci bien particulier à Chacha et Ad pour les bons petits plats lors du co-cuisinage et les bons moments passés toutes les trois autour d'un thé, les soirées jeux du midi et celles à venir, et surtout pour tout le reste...

Une pensée toute particulière pour mes amis : Will, Aurélie, Grigri, Céline, Popo, Yannou, Seb et R1 qui m'ont supportée pendant toute cette période (en fait, qui me supportent depuis bien plus longtemps!!). Enfin, un grand merci à ma famille pour sa confiance et le soutien qu'elle m'apporte au quotidien.

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>13</b>
<b>1 Méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques des films minces mésoporeux</b>	<b>15</b>
1.1 Matériaux mésoporeux . . . . .	16
1.1.1 Le procédé Sol-Gel . . . . .	16
1.1.2 Les films EISA . . . . .	17
1.2 Méthodes de caractérisation de films minces . . . . .	19
1.2.1 Diffusion Brillouin . . . . .	19
1.2.1.1 Rappel sur les ondes acoustiques . . . . .	19
1.2.1.2 La diffusion Brillouin . . . . .	20
1.2.2 Nano-indentation . . . . .	21
1.2.3 Micro-traction . . . . .	24
1.2.4 Ellipsométrie porosimétrique . . . . .	25
1.2.4.1 Principe de la mesure . . . . .	25
1.2.4.2 Caractérisation de films minces . . . . .	27
1.2.5 Ondes acoustiques . . . . .	32
1.3 Conclusions sur les techniques de caractérisation . . . . .	35
<b>2 Capteur à ondes acoustiques</b>	<b>39</b>
2.1 Généralités . . . . .	41
2.1.1 Capteur à ondes de volume . . . . .	41
2.1.2 Capteur à ondes de surface . . . . .	42
2.1.3 Capteur à ondes de Love (ondes de surface guidées) . . . . .	43
2.2 Fabrication des dispositifs à ondes de Love . . . . .	46
2.3 Fabrication et dépôt des couches sensibles mésoporeuses . . . . .	49
2.3.1 Préparation des solutions . . . . .	49
2.3.2 Préparation des capteurs . . . . .	49
2.3.3 Méthodes de dépôt . . . . .	50

2.3.3.1	Techniques de masquage . . . . .	50
2.3.3.2	Dépôt par capillarité . . . . .	53
2.3.3.3	Conclusions sur les méthodes de dépôt . . . . .	55
2.3.4	Dépôts de films d'oxyde mésoporeux . . . . .	55
2.3.4.1	Dépôt d'un film d'oxyde de titane . . . . .	55
2.3.4.2	Élaboration d'un film bi-couche d'oxyde de silice . . . . .	56
2.4	Caractérisations électriques . . . . .	58
2.4.1	Réponse fréquentielle . . . . .	58
2.4.2	Réponse temporelle . . . . .	61
2.4.3	Abaque de Smith . . . . .	61
<b>3</b>	<b>Caractérisation des propriétés mécaniques d'oxyde de titane mésoporeux</b>	<b>63</b>
3.1	Modélisation de la propagation d'ondes de Love . . . . .	64
3.1.1	Propagation dans un solide . . . . .	64
3.1.2	Résolution matricielle . . . . .	66
3.1.2.1	Amplitude des déplacements . . . . .	66
3.1.2.2	Contraintes associées . . . . .	66
3.1.2.3	Matrice d'état d'une couche . . . . .	67
3.1.2.4	Matrice de transfert d'une couche . . . . .	67
3.1.2.5	Modèle final de la structure multicouche . . . . .	68
3.1.3	Le logiciel LoveCad . . . . .	68
3.1.3.1	Présentation du logiciel . . . . .	68
3.1.3.2	Simulation d'une structure multicouche à ondes de Love . . . . .	70
3.2	Caractérisation des films de titane et de silice sous humidité . . . . .	71
3.2.1	Description du banc de mesure . . . . .	71
3.2.2	Mesures ellipsométriques . . . . .	72
3.2.2.1	Isothermes de sorption . . . . .	72
3.2.2.2	Caractérisation du film de titane réalisé . . . . .	74
3.2.2.3	Caractérisation d'un film multicouche mésoporeux . . . . .	78
3.2.2.4	Caractérisation du film bi-couche de silice réalisé . . . . .	82
3.2.3	Mesures acoustiques . . . . .	85
3.3	Extraction des propriétés mécaniques du film de $\text{TiO}_2$ par modèle multicouche	87
3.3.1	Simulation de la réponse fréquentielle du capteur sous humidité . . . . .	88
3.3.2	Extraction du module de rigidité de la couche mésoporeuse . . . . .	90

---

<b>4 Applications</b>	<b>95</b>
4.1 Détection de COV à température ambiante . . . . .	96
4.1.1 Banc de génération de vapeurs . . . . .	96
4.1.2 Résultats de détections . . . . .	98
4.2 Photocatalyse . . . . .	101
4.2.1 Le $\text{TiO}_2$ . . . . .	102
4.2.2 Suivi de la photocatalyse avec des capteurs à ondes acoustiques . .	103
4.3 Application aux biocapteurs . . . . .	105
4.4 Étude de nouvelles structures . . . . .	109
4.4.1 Étude de la sensibilité à l'effet de masse . . . . .	111
4.4.1.1 Influence de la nature de la couche guidante . . . . .	112
4.4.1.2 Choix de la coupe de langasite . . . . .	113
4.4.1.3 Influence de la nature du substrat . . . . .	114
4.4.2 Développement d'une couche guidante mésoporeuse . . . . .	116
4.4.2.1 Protocoles de dépôt . . . . .	116
4.4.2.2 Mesures ellipsométriques . . . . .	117
4.4.2.3 Caractérisation électrique . . . . .	118
4.4.2.4 Mesures acoustiques . . . . .	120
4.4.2.5 Protocole de dépôt développé au LCMCP . . . . .	121
4.4.3 Conclusions sur les nouvelles structures . . . . .	124
 <b>Conclusion générale</b>	 <b>126</b>
 <b>Bibliographie</b>	 <b>129</b>
 <b>A Fichier de données des matériaux</b>	 <b>139</b>
A.1 Quartz . . . . .	140
A.2 $\text{SiO}_2$ . . . . .	140
A.3 $\text{TiO}_2$ . . . . .	141
 <b>B Utilisation du simulateur en mode manuel</b>	 <b>143</b>
 <b>Publications</b>	 <b>146</b>
 <b>Résumé/Abstract</b>	 <b>150</b>



# Introduction générale

Depuis leur découverte dans les années 90, les matériaux mésoporeux structurés font l'objet d'un nombre croissant d'études [GAN09, CHE06, GRO04b, BAR99]. Généralement élaborés par voie sol-gel, les films minces mésoporeux sont réalisés par "Auto-Assemblage Induit par Évaporation" (EISA, Evaporation Induced Self Assembly en Anglais) de la phase volatile de la solution ce qui permet d'obtenir des matériaux présentant non seulement une surface spécifique très importante, pouvant aller jusqu'à  $1000 \text{ m}^2/g$ , mais également une mésoporosité organisée et contrôlable (avec un diamètre de pore typiquement compris entre 2 et 20 nm) ainsi qu'une très forte porosité pouvant atteindre 50%.

Les principales applications des films mésoporeux reposent sur leur grande porosité et sur leur grande surface spécifique, parmi lesquelles on peut citer la catalyse, la filtration, la dépollution, la détection, l'optique (revêtements anti-reflets) ou encore l'électronique (films à faible constante diélectrique) [SAN08].

Ces matériaux sont particulièrement intéressants pour le développement de capteurs car ils présentent une surface active importante et donc un nombre élevé de sites disponibles pour la sorption. En outre, ils possèdent de bonnes stabilités chimique, mécanique, et thermique en regard des polymères, plus souvent utilisés comme couches sensibles, et peuvent être fonctionnalisés assurant ainsi la spécificité du dispositif de détection.

Différents paramètres du matériau sont modifiés par la sorption de vapeurs, tels que la rigidité, la viscoélasticité ou la permittivité. Ces propriétés doivent être caractérisées et modélisées avec précision pour améliorer la conception des microcapteurs. La littérature fournit peu d'informations sur ces matériaux nanostructurés innovants, en particulier lorsqu'ils sont soumis à des sollicitations dans le domaine des hautes fréquences. Notons que les propriétés mécaniques des films minces, tels que la rigidité et la densité, dépendent non seulement de leur nature physico-chimique mais aussi du procédé de dépôt [CAR02], c'est pourquoi il est important de pouvoir étudier les films dans les conditions les plus proches possibles de leur utilisation réelle.

S'il est courant de caractériser les paramètres structurels de ces films (phase cristalline, taille et forme des pores, organisation cristalline, état de surface), par diffraction des rayons

X (XRD) [SON05], TEM ou encore SAXS, il est en revanche plus difficile de déterminer leurs propriétés mécaniques (module de Young), en particulier lorsque ces films sont soumis à des contraintes environnementales dans le cadre d'applications capteurs telles que la détection d'humidité, ou à des températures élevées.

Ces travaux ont été menés en collaboration avec le LCMCP (Laboratoire de Chimie et de la Matière Condensée de Paris, CNRS-UMR 7574) où sont réalisées les solutions mésoporeuses ainsi que les caractérisations par ellipsométrie des films obtenus. Nous présentons une méthode de caractérisation du module de rigidité de films minces mésoporeux couplant dispositifs à ondes acoustiques et mesures ellipsométriques. Un capteur à ondes de Love a ainsi été mis au point et a permis la caractérisation du module de rigidité d'un film d'oxyde de titane mésoporeux. Par la suite, plusieurs dispositifs de ce type, recouverts de  $\text{SiO}_2$  ou de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux, ont été utilisés pour différentes applications (détection de composés organiques volatils, photocatalyse et biocapteur).

Ce manuscrit est composé de quatre parties :

La première présente les matériaux mésoporeux et les différents procédés permettant la réalisation de films. Les techniques usuelles de caractérisation de films minces sont ensuite présentées. Finalement, la technique retenue pour ces travaux sera détaillée.

La seconde partie porte sur les dispositifs à ondes acoustiques, en particulier, sur les capteurs à ondes de Love. Deux dispositifs sont développés ; l'un recouvert d'une couche sensible d'oxyde de titane mésoporeux, et l'autre recouvert d'un film bi-couche de silice. Ces dispositifs sont ensuite caractérisés électriquement.

Une méthode de caractérisation du module de rigidité des matériaux mésoporeux à été mise au point et est présentée dans le troisième chapitre. Cette technique, développée en collaboration avec le LCMCP, couple l'ellipsométrie porosimétrique et les ondes acoustiques. Elle a été appliquée au dispositif recouvert de  $\text{TiO}_2$ , développé dans le chapitre précédent, et a permis d'évaluer l'évolution du module de rigidité du film de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux.

La dernière partie de ce manuscrit est consacrée, d'une part, aux applications que nous avons développées avec l'oxyde de titane mésoporeux, et plus particulièrement, la détection de composés organiques volatils (COV) et la photocatalyse. D'autre part, nous avons poursuivi les travaux de thèse de Grégory Tortissier [TGT] en développant une plateforme à ondes de Love pour une utilisation sous haute température ( $400^\circ\text{C}$ ) par l'emploi d'un substrat de langasite et par la mise au point d'une couche guidante mésoporeuse, remplaçant celle utilisée classiquement pour nos dispositifs.

# Chapitre 1

## Méthodes de caractérisation des propriétés mécaniques des films minces mésoporeux

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Matériaux mésoporeux . . . . .</b>	<b>16</b>
1.1.1	Le procédé Sol-Gel . . . . .	16
1.1.2	Les films EISA . . . . .	17
<b>1.2</b>	<b>Méthodes de caractérisation de films minces . . . . .</b>	<b>19</b>
1.2.1	Diffusion Brillouin . . . . .	19
1.2.2	Nano-indentation . . . . .	21
1.2.3	Micro-traction . . . . .	24
1.2.4	Ellipsométrie porosimétrique . . . . .	25
1.2.5	Ondes acoustiques . . . . .	32
<b>1.3</b>	<b>Conclusions sur les techniques de caractérisation . . . . .</b>	<b>35</b>

---



## Introduction

Les films d'oxydes mésoporeux connaissent, depuis quelques années, un fort développement, lié principalement à leur très grande surface spécifique et à leurs possibilités de fonctionnalisation [NIC05]. Ils sont de ce fait d'excellents candidats pour les applications capteurs [TIE07]. Ces matériaux, dont la synthèse est à ce jour parfaitement contrôlée, sont encore peu caractérisés et la littérature fournit peu de données sur leurs propriétés mécaniques. D'autre part, les matériaux sol-gel déposés sous forme de films minces voient leurs propriétés mécaniques évoluer selon le procédé de dépôt utilisé [CAR02, OTT96].

Nous présentons dans un premier temps les matériaux mésoporeux ainsi que les procédés de synthèse de ces matériaux. Dans un second temps, différentes techniques de caractérisation de films minces sont présentées, ce qui nous permettra d'argumenter le choix de la méthode la plus appropriée dans le cadre de ces travaux.

### 1.1 Matériaux mésoporeux

Le terme "mésoporeux" désigne les matériaux possédant des pores dont la taille est comprise entre 2 et 50 nm. Un matériau microporeux présente des pores de diamètre inférieur à 2 nm et un macroporeux, supérieur à 50 nm [SIN85]. Du fait de la taille mésoscopique des pores, ces matériaux présentent de très grandes surfaces spécifiques pouvant atteindre 1000 m<sup>2</sup>/g. Ils peuvent être fonctionnalisés, soit au cours de la préparation du sol, soit après la formation de la mésostructure [NIC05] ce qui les rend très attractifs pour des applications capteurs.

La mise au point d'une méthode appelée EISA (Evaporation Induced Self Assembly) reposant sur le procédé sol-gel permet de contrôler la structure finale du film [GRO04a].

#### 1.1.1 Le procédé Sol-Gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation de "solution-gélification". Le principe de ce procédé repose sur la transformation d'un liquide à base de précurseurs métalliques en un gel par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation) le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de "chimie douce", couramment employé pour désigner ce procédé.

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité a rendu ce procédé très attractif dans des domaines tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, ou en-

core les capteurs [VAR03, SAN08]. Elle présente, en outre, l'avantage de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou fonctionnalisés selon l'application visée [NIC05].

La synthèse d'un sol se fait, classiquement, à température ambiante. La solution liquide contient des alcoxydes métalliques (ou précurseurs inorganiques) partiellement dissous dans un solvant. L'adjonction d'eau entraîne une compétition entre l'hydrolyse et la condensation des précurseurs. La condensation l'emporte lorsque l'acidité de la solution est élevée [CRE03]. La viscosité de la solution augmente jusqu'à l'obtention d'un gel.

Diverses méthodes de séchage peuvent être employées pour former un xérogel (verres et céramiques) ou un aérogel (gel peu compact).

### 1.1.2 Les films EISA

La fabrication de films par la méthode EISA (Figure 1.1) repose sur le procédé sol-gel décrit précédemment et permet la fabrication de matériaux mésoporeux organisés. Le principe repose sur l'ajout de tensioactifs lors de la synthèse du sol permettant ainsi un "auto-assemblage" entre ceux-ci et les précurseurs inorganiques. Cet auto-assemblage mène à la formation d'agrégats pouvant prendre plusieurs formes : micelles sphériques, cylindriques ou lamelles.

Six paramètres principaux définissent la structure mésoporeuse finale et permettent la formation d'une structure mésoporeuse organisée :

- le type de tensioactif,
- le rapport tensioactifs/précurseurs inorganiques,
- la quantité d'eau,
- l'acidité de la solution,
- la température durant le dépôt du sol et le vieillissement (hydrolytation et traitement thermique) du film.

Une fois la solution déposée sur un substrat par "spin-" ou "dip-coating", la fabrication du film peut se décomposer en quatre étapes [SAN10, GRO04a] :

1. Évaporation rapide des solvants.
2. Équilibre entre la pression atmosphérique et l'eau contenue dans le film.
3. Formation et stabilisation de la matrice organique-inorganique. Cette étape est un état modulable appelé TSS (Tunable Steady State) pendant lequel le système est suffisamment flexible pour pouvoir être modifié. Durant cette phase, tout changement dans la composition atmosphérique peut entraîner une modification de la mésostructure. Celle-ci est généralement définie en contrôlant l'humidité relative environnante.

4. Consolidation du réseau. Cette étape est assurée, pour les oxydes métalliques, par deux traitements thermiques. Un premier traitement à faible température (100-150 °C) permet de prévenir une déformation trop importante du réseau avant l'extraction du tensio-actif. Le second traitement, à plus haute température (400-500 °C), consolide le réseau, induit l'évaporation du tensio-actif (une fois que les murs sont suffisamment rigides pour éviter un effondrement du réseau), et assure la cristallisation du réseau inorganique.

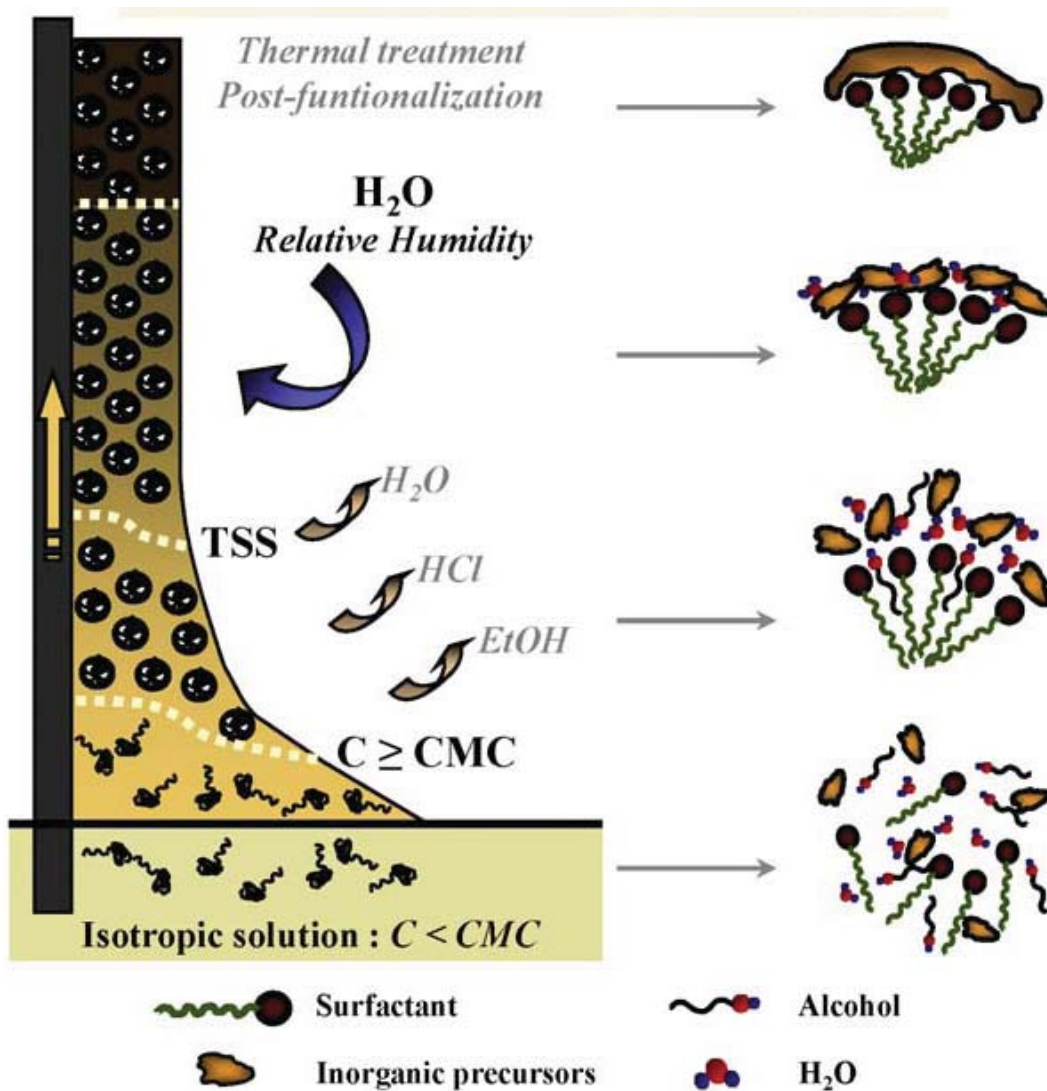


FIGURE 1.1 – Illustration des étapes du procédé EISA [SAN10]

## 1.2 Méthodes de caractérisation de films minces

Les propriétés mécaniques d'un matériau utilisé sous forme de couches minces diffèrent de celles du même matériau massif ou utilisé sous forme de films épais. Elles dépendent non seulement de sa nature physico-chimique mais aussi du procédé de dépôt [CAR02]. C'est pourquoi il est important de pouvoir étudier les films dans les conditions les plus proches possibles de leur utilisation réelle (couche sensible d'un capteur à ondes de Love dans notre cas).

Pour mesurer le module élastique d'un film, on distingue trois types de méthodes :

- les essais mécaniques réversibles sur des films déposés sur un substrat : diffusion Brillouin [CAR05], porosimétrie ellipsométrique [BOI05],
- les essais mécaniques irréversibles sur des films déposés sur un substrat : nano-indentation [GAI09], mesure de la courbure d'un film déposé sur deux substrats de natures différentes en fonction de la température [RET80],
- les essais irréversibles sur films auto-porteurs : micro-traction [TAN10], flexion sur des micro-poutres avec un nanoindenteur [SON03].

NB : Nous nous intéressons ici seulement aux techniques permettant la mesure du module de rigidité.

### 1.2.1 Diffusion Brillouin

#### 1.2.1.1 Rappel sur les ondes acoustiques

Dans un solide homogène, infini et au comportement élastique isotrope, il existe deux types d'ondes acoustiques fondamentales [ROY96] :

- les ondes longitudinales (ou ondes de compression), caractérisées par un déplacement parallèle à la direction de propagation,
- les ondes transversales (ou ondes de cisaillement), pour lesquelles le déplacement s'effectue perpendiculairement au vecteur d'onde.

La vitesse de propagation des ondes longitudinales, notée  $V_L$ , et celle des ondes transversales, notée  $V_T$ , dépendent de la densité  $\rho$ , et des coefficients du tenseur des rigidités  $C_{ij}$  (Équation (1.1)), du matériau.

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

Ces deux vitesses s'expriment par [ROY96] :

$$V_L = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad (1.2)$$

$$V_T = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad (1.3)$$

où  $C_{11} = E \frac{1-\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}$  et  $C_{44} = \frac{E}{2+2\nu}$  avec  $E$ , le module de Young et  $\nu$ , le coefficient de Poisson du matériau.

### 1.2.1.2 La diffusion Brillouin

La diffusion ou spectroscopie Brillouin est une méthode non destructive permettant la caractérisation élastique de films minces et multicouches. Elle permet de déterminer le module de Young et le coefficient de Poisson d'un film, dans l'hypothèse où ce matériau est élastique, isotrope et de densité connue. Notons qu'il n'est pas nécessaire d'avoir un film de bonne qualité optique pour pouvoir le caractériser.

La spectroscopie Brillouin est une analyse de la diffusion inélastique de la lumière par la surface du solide. Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique est focalisé sur un échantillon, une interaction se produit entre les photons de la lumière incidente et les phonons acoustiques naturellement présents dans l'échantillon étudié. Cette excitation thermique se traduit par une ondulation de surface induite par des déplacements atomiques [CAR90].

Le spectre Brillouin représente le tracé de l'intensité en fonction de la fréquence de la lumière diffusée par la surface du solide étudié. La forme du spectre dépend de l'état de polarisation de la lumière, parallèle ( $p$ ) ou perpendiculaire ( $s$ ) au plan d'incidence, et de la valeur choisie pour l'angle d'incidence. Ainsi, il peut être parfois nécessaire d'effectuer plusieurs mesures.

Les spectres permettent d'identifier trois ondes acoustiques [CAR05] :

- l'onde de surface de Rayleigh,
- l'onde guidée longitudinale,
- l'onde longitudinale de volume.

dont on peut évaluer les vitesses de propagation, notées respectivement  $V_R$  et  $V_L$  pour l'onde de Rayleigh et les ondes longitudinales.

La vitesse de propagation du mode de Rayleigh,  $V_R$ , est donnée par la formule de Viktorov [VIK67] :

$$\frac{V_R}{V_T} = \frac{0,718 - (\frac{V_T}{V_L})^2}{0,75 - (\frac{V_T}{V_L})^2} \quad (1.4)$$

Si le film est élastique et isotrope, cette relation devient [KUE82] :

$$\frac{V_R}{V_T} = \frac{0,87C_{11} + 2C_{12}}{C_{11} + 2C_{12}} \quad (1.5)$$

où  $C_{12} = C_{11} - 2C_{44}$ .

Le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  se calculent finalement à partir de  $C_{11}$  et  $C_{44}$ , lorsque le film est isotrope [CAR05] :

$$E = C_{11} - \frac{(C_{11} - 2C_{44})^2}{C_{44} - C_{11}} \quad (1.6)$$

$$\nu = \frac{2C_{44} - C_{11}}{2(C_{44} - C_{11})} \quad (1.7)$$

### 1.2.2 Nano-indentation

La nano-indentation permet de déterminer les propriétés mécaniques des couches minces, en particulier leur rigidité [TI1, ROA09]. Cette technique consiste à enfoncer une pointe rigide, de géométrie connue, perpendiculairement à la surface du matériau à étudier, tout en suivant la profondeur de pénétration en fonction de la charge appliquée (Figure 1.2).

En effectuant un cycle de charge-décharge, une courbe charge-profondeur est obtenue (Figure 1.3).

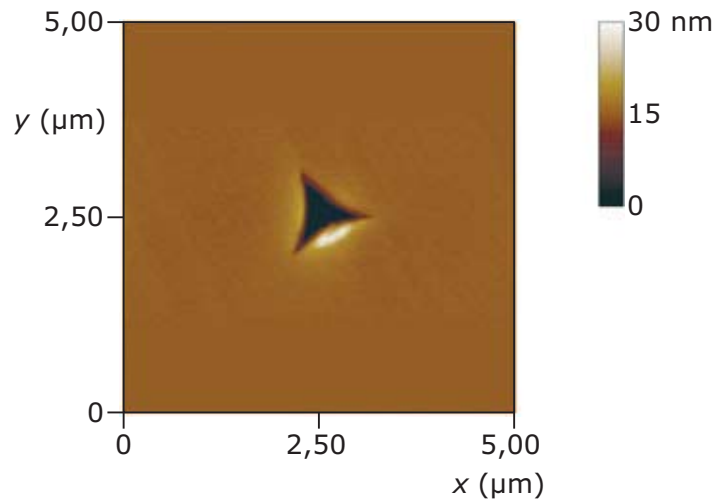


FIGURE 1.2 – Empreinte faite par une pointe Berkovich (pyramide à trois faces) sur silicium [TI1]

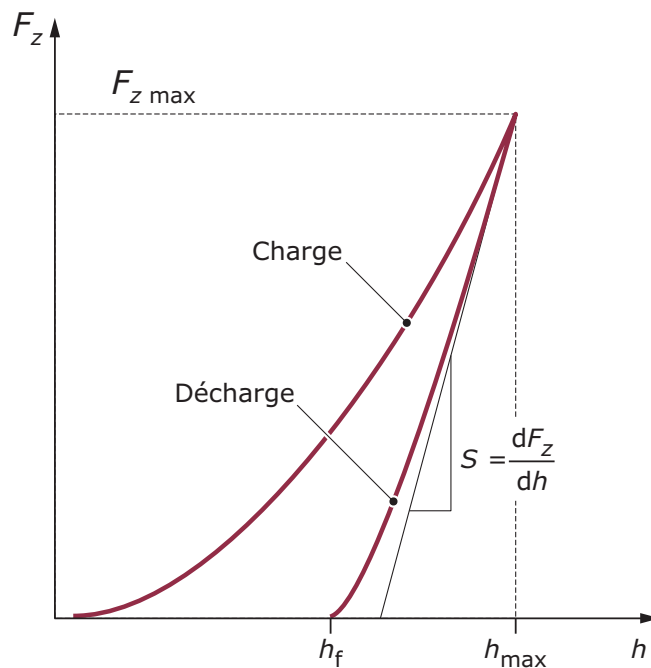


FIGURE 1.3 – Allure d’une courbe de charge-décharge en fonction du déplacement, obtenue lors d’un essai d’indentation avec  $F_z$ , la charge et  $h$ , la profondeur de pénétration [TI1]

Le module élastique  $E$  et la dureté  $H$  d’un matériau sont déduites de l’analyse de cette courbe. Néanmoins, la prise en compte de l’élasticité de la pointe conduit à définir un module d’élasticité réduit  $E_r$  [TI1].

$$H = \frac{F_z \max}{A} \quad (1.8)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (1.9)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (1.10)$$

avec :

- $F_z \text{ max}$ , la charge maximale d'indentation
- $A$ , l'aire du contact projeté
- $h$ , le déplacement de la pointe
- $S = \frac{dF_z}{dh}$ , la raideur de contact
- $E$  et  $E_i$ , respectivement les modules de Young du matériau à caractériser et du matériau de la pointe
- $\nu$  et  $\nu_i$ , respectivement les coefficients de Poisson du matériau à caractériser et du matériau de la pointe

Divers types de pointes existent et sont fabriqués généralement à partir de diamant ou de saphir. En fonction de la nature de l'échantillon et de la profondeur d'indentation choisie, le choix de la géométrie de la pointe devra être considéré car les pointes sont conçues pour une gamme de profondeurs donnée. On distingue :

- les pointes conique et sphérique,
- les pyramides à trois faces : Berkovich, Coin-cube,
- les pyramides à quatre faces : Vickers, Knoop.

Plusieurs inconvénients liés à cette technique sont à prendre en compte. Lorsque l'indenteur (ou pointe) pénètre dans la matière, deux cas de figures peuvent se présenter. Le premier est l'accumulation de matière sur les bords de l'empreinte, notamment lors de l'étude de couches "molles". Le second est l'effondrement de matière ou l'apparition de fissures en particulier avec des matériaux friables et présentant une certaine porosité.

De plus, la profondeur de pénétration de la pointe ne doit pas dépasser 10% de l'épaisseur du film, afin de s'affranchir de l'influence du substrat sous peine de surévaluer le module de Young. La dérive thermique est également un facteur dégradant la précision des mesures de propriétés mécaniques, ainsi que l'usure des indenteurs qui induit une altération de la géométrie de la pointe.



### 1.2.3 Micro-traction

La détermination du comportement mécanique d'un matériau peut se faire grâce à des essais de traction. Ceux-ci reposent sur l'allongement graduel d'une éprouvette de test dans une seule direction jusqu'à sa rupture (Figure 1.4).

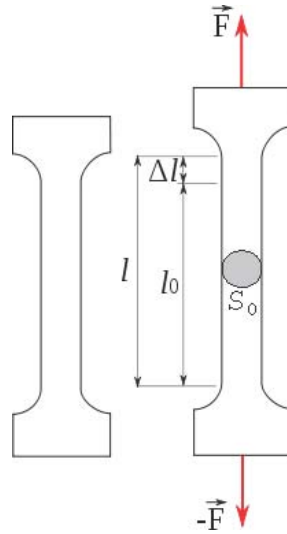


FIGURE 1.4 – Schéma de la forme d'une éprouvette utilisée pour les essais de traction (d'après [WEB1])

L'éprouvette est introduite dans une platine de traction adaptée comportant un moteur, un capteur de déplacement et un capteur de force afin de mesurer les déformations intervenant dans le calcul des propriétés mécaniques. Celles-ci sont généralement calculées de la manière suivante :

- La contrainte  $\sigma$  dans l'éprouvette est obtenue en divisant la force mesurée  $F$  par l'aire de la section utile  $S_0$  de l'éprouvette au début de l'essai :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (1.11)$$

- La déformation  $\epsilon$  est la variation relative de la longueur de l'éprouvette :

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (1.12)$$

- Le module de Young est calculé en divisant la contrainte par la déformation (Loi de Hooke)[DOR86] :

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (1.13)$$

La figure 1.5 représente la courbe typique de la contrainte en fonction de la déformation obtenue lors d'un essai de traction. On identifie quatre étapes :

- OA : Déformation élastique (réversible),
- AB : Déformation plastique (irréversible),
- BC : Déformation plastique localisée (domaine de striction : endommagement),
- C : Point de rupture de l'éprouvette.

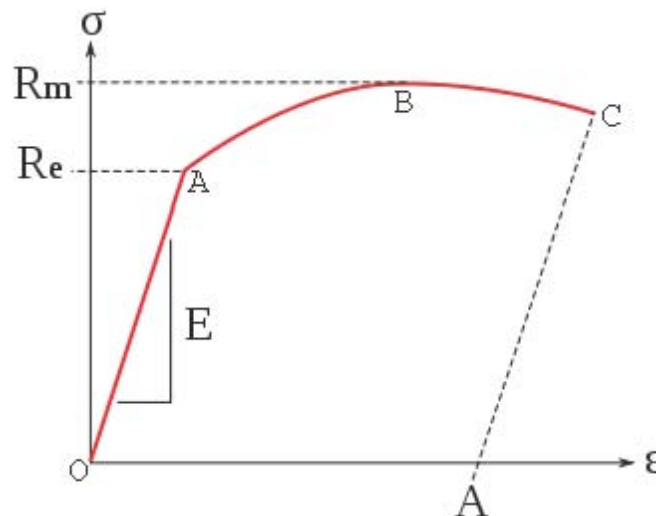


FIGURE 1.5 – Courbe typique de la contrainte en fonction de la déformation obtenue lors d'un essai de traction (d'après [WEB2])

La contrainte limite entre le domaine élastique et le domaine plastique est appelée "limite élastique" et est notée  $R_e$ . Elle représente la dureté du matériau. La résistance mécanique à la traction  $R_m$  est la contrainte la plus importante enregistrée sur la courbe. La ductilité est la capacité à être déformé. On la caractérise en général par l'allongement à la rupture A.

## 1.2.4 Ellipsométrie porosimétrique

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation optique non destructive de films minces. Elle est basée sur le changement de polarisation d'un faisceau laser réfléchi sur une surface et permet la détermination de la porosité et de la distribution de la taille des pores de films de quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur.

### 1.2.4.1 Principe de la mesure

Si l'on considère une onde plane polarisée arrivant sur l'interface entre deux milieux (Figure 1.6), une partie de l'onde est réfractée et une autre partie est réfléchie.

Le champ électrique  $\vec{E}_i$  de l'onde incidente se décompose en deux axes :

- $\vec{E}_{pi}$ , parallèle au plan d'incidence,
- $\vec{E}_{si}$ , perpendiculaire au plan d'incidence.

avec les indices  $p$ ,  $s$ , et  $i$ , respectivement pour parallèle, perpendiculaire, et incident.

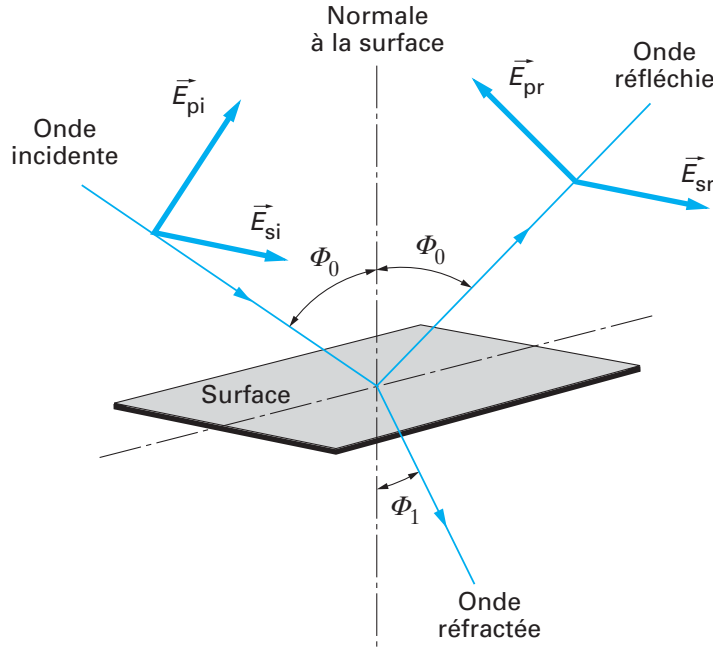


FIGURE 1.6 – Réflexion des axes de polarisation à la surface d'un échantillon [TI2]

La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon (champ  $\vec{E}_r$ ) est représentée par deux coefficients complexes agissant sur chacune des composantes du champ [TI2] :

- le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| e^{j\delta_p} \quad (1.14)$$

- le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| e^{j\delta_s} \quad (1.15)$$

Leurs modules représentent la modification apportée à l'amplitude de la composante de champ et leurs phases, le retard introduit par la réflexion.

En pratique, la quantité mesurée  $R$  est le rapport de ces deux coefficients [TI2] :

$$R = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{j\Delta} \quad (1.16)$$

avec :

- $\tan \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|}$ , le rapport des modules
- $\Delta = \delta_p - \delta_s$ , la différence de phase introduite par la réflexion

La mesure des angles ellipsométriques  $\Delta$  et  $\psi$  permet d'obtenir les propriétés optiques du système réfléchissant [TI2] :

$$N_1 = N_0 \tan \Phi_0 \sqrt{1 + \left(\frac{1-R}{1+R}\right)^2 \tan \Phi_0^2} \quad (1.17)$$

avec :

- $N_1$ , le coefficient de réfraction de l'échantillon
- $N_0$ , le coefficient de réfraction du milieu extérieur
- $\Phi_0$ , l'angle d'incidence

L'ellipsométrie est une méthode de mesure indirecte : il est ensuite nécessaire de confronter les mesures à des modèles afin de "remonter" aux valeurs effectives de l'épaisseur et des indices optiques.

#### 1.2.4.2 Caractérisation de films minces

L'ellipso-porosimétrie est largement utilisée pour la caractérisation de films minces mésoporeux dont la taille des pores varie entre 2 et 30 nm [LIC10, ROU06]. Elle peut également être appliquée à des systèmes multicouches [FUE08].

Cette méthode est basée sur le tracé de l'isotherme de sorption de l'eau dans un film poreux, lorsque celui-ci est soumis à un flux continu d'air dont la pression partielle d'humidité est contrôlée. On appelle isotherme de sorption la courbe caractérisant la quantité de gaz physisorbé dans le volume poreux en fonction de la proportion de gaz appliqué, pour une température donnée.

Lors de l'adsorption, l'humidité augmente et l'eau remplit progressivement les pores. Lors de la désorption, l'eau condensée s'évapore. L'épaisseur du film et son indice de réfraction sont mesurés pour chaque point d'humidité [MOG02]. Le volume d'eau adsorbé dans les pores  $V_{water}$  est calculé suivant le modèle de Lorentz-Lorenz [ASP82] et la valeur maximale du rapport du volume d'eau sur le volume du film ( $\frac{V_{water}}{V_{film}}$ ) mène à la détermination de la porosité du film. L'analyse de l'isotherme de sorption, basée sur l'équation de Kelvin [BOI05], permet de déterminer les dimensions des pores et des microcanaux les reliant. Cette équation prend en compte le rayon de courbure du ménisque dans le pore. La taille des pores est déterminée pendant l'adsorption, au moment de la condensation capillaire tandis que celle des microcanaux est calculée pendant la désorption lors

de l'évaporation capillaire.

Nous décrivons dans la section suivante les modèles permettant d'obtenir l'isotherme de sorption, la porosité, la distribution de tailles des pores et le module de Young d'un film mésoporeux à partir des mesures d'épaisseur et d'indice de réfraction données par l'ellipsomètre.

La méthode de caractérisation se compose de quatre étapes [BOI05].

### ***Étape 1 : Détermination de l'anisotropie des pores***

Deux films sont préparés simultanément dans les mêmes conditions. Le premier, servant de référence, est un film dense (pas d'agents structurants dans le sol de départ). Le second est un film mésoporeux. Le film de référence est utilisé pour simuler les contractions des murs du réseau mésoporeux. Ils subissent tous deux le même traitement thermique lors de leur fabrication. Les contractions des films, induites par un stress thermique, et mesurées par ellipsométrie, permettent le calcul de l'anisotropie des pores  $p$  en comparant la contribution de la contraction du film dense avec celle du film mésoporeux [BOI05] :

$$p = \frac{d_{film25}}{d_{filmT}} \left( \frac{d_{refT}}{d_{ref25}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1.18)$$

avec :

- $d_{film25}$  et  $d_{filmT}$ , la contraction du film mésostructuré respectivement à 25 ° C et à la température T de structuration du film
- $d_{ref25}$  et  $d_{refT}$ , la contraction du film de référence respectivement à 25 ° C et à la même température T

### ***Étape 2 : Calcul du volume poreux et de l'isotherme de sorption du film***

Le volume d'eau adsorbé dans les pores est calculé avec le modèle BEMA (Bruggemann Effective Medium Approximation)(Equation (1.19)) [OTH06]. Ce modèle permet la détermination des fractions volumiques relatives  $f_A$  et  $f_B$  de deux matériaux A et B, dont les constantes diélectriques sont connues  $\epsilon_A$  et  $\epsilon_B$ , avec  $\epsilon$ , la constante diélectrique mesurée pour le système A-B [BOI05] :

$$f_A \frac{\epsilon_A - \epsilon}{\epsilon_A + 2\epsilon} + f_B \frac{\epsilon_B - \epsilon}{\epsilon_B + 2\epsilon} = 0 \quad (1.19)$$

Le volume poreux  $V_\phi$  de la couche mésoporeuse est mesuré à un taux d'humidité très faible (autour de 2% HR) (Figure 1.7). Il est calculé en "fittant" les fractions volumiques de l'air et du film mésoporeux, dont les propriétés optiques sont obtenues à partir des

mesures effectuées sur le film de référence, avec le modèle BEMA. Les variations de l'indice de réfraction  $n$  et de l'épaisseur  $d$  en fonction de l'humidité relative  $HR$ , soit  $n = f(HR)$  et  $d = f(HR)$ , sont mesurées par ellipsométrie. L'isotherme de sorption  $\frac{V_{water}}{V_{film}} = f(HR)$  est également déterminée avec le modèle BEMA, où les fractions volumiques  $f_B$  du film mésoporeux saturé en eau (film B) et  $f_A$  du film mésoporeux sec (film A) sont obtenues en "fittant" la courbe  $n = f(HR)$  pour chaque point d'humidité relative [BOI05].

$$\frac{V_{water}}{V_{film}} = f_B \frac{V_\phi}{V_{film}} \quad (1.20)$$

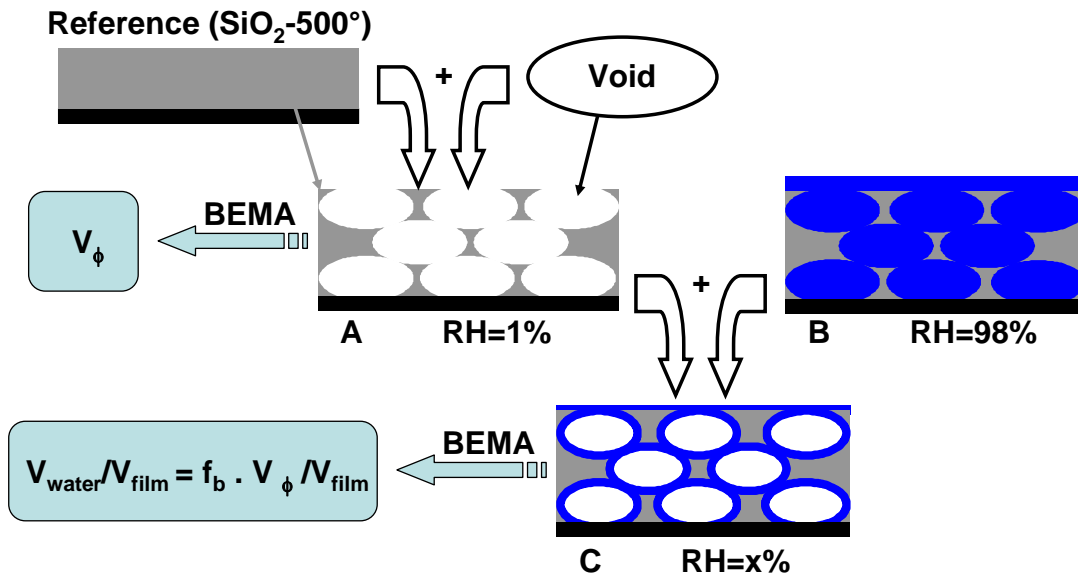


FIGURE 1.7 – Méthode de détermination du volume poreux  $V_\phi$  et de l'isotherme de sorption  $\frac{V_{water}}{V_{film}}$  d'un film mésoporeux (d'après [BOI05])

### Étape 3 : Détermination de l'épaisseur du film d'eau adsorbée

Cette étape permet de déterminer l'épaisseur d'eau  $t$  adsorbée sur le film de référence, lequel est supposé présenter un comportement équivalent à celui du film mésoporeux lors de la sorption. L'épaisseur est mesurée par ellipsométrie pour chaque point d'humidité relative et permet d'obtenir  $t = f(HR)$ , nécessaire pour l'étape suivante.

### Étape 4 : Caractérisation du réseau poreux et détermination du module de Young

La distribution de la taille des pores est calculée d'après l'isotherme obtenue à l'étape 2 à l'aide de l'équation de Kelvin modifiée, en prenant en compte l'anisotropie des pores  $p$  (Étape 1) et l'épaisseur  $t$  du film d'eau (Étape 3) (Figure 1.8).

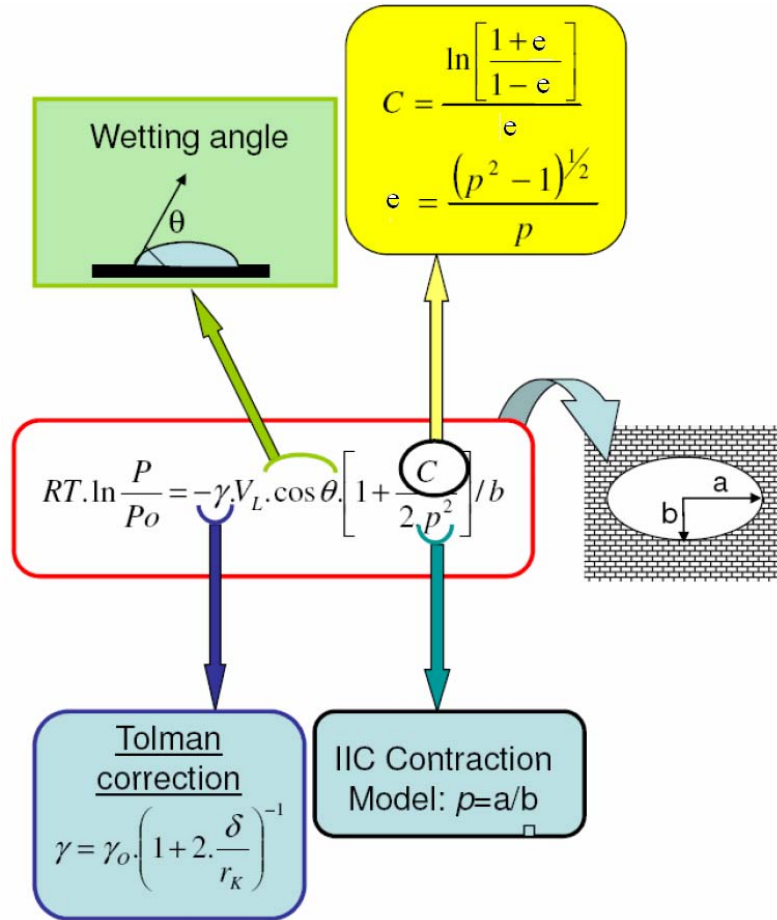


FIGURE 1.8 – Calcul de l'équation de Kelvin modifiée pour des pores ellipsoïdaux [BOI05]

L'équation de Kelvin est donnée par [BOI05] :

$$R.T. \ln HR = -\gamma.V_L. \cos \theta. \frac{dS}{dV} \quad (1.21)$$

avec :

- $R$ , la constante des gaz parfaits
- $T$ , la température
- $\gamma$ , la tension de surface air/eau
- $V_L$ , le volume molaire de l'eau
- $\theta$  l'angle de mouillabilité eau/film
- $dS$ , la variation de surface de l'interface liquide
- $dV$ , la variation de volume d'eau adsorbé

De manière générale, la contraction du film mésoporeux lors du traitement thermique engendre des pores ellipsoïdaux [SAN08].

Le volume d'une ellipsoïde est :

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot a^2 \cdot b \quad (1.22)$$

avec :

- a, le rayon du grand axe
- b, le rayon du petit axe

et sa surface :

$$S = \pi \left[ 2 \cdot a^2 + \frac{b^2}{e} \cdot \ln \left( \frac{1+e}{1-e} \right) \right] \quad (1.23)$$

avec  $e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}$ , l'excentricité de l'ellipse.

Finalement, l'équation de Kelvin pour un pore ellipsoïdal est [BOI05] :

$$R \cdot T \cdot \ln HR = -\gamma \cdot V_L \cdot \cos \theta \cdot \left( 1 + \frac{C}{2p^2} \right) / b_{Kelvin} \quad (1.24)$$

avec :

- $C = \frac{\ln \left( \frac{1+e}{1-e} \right)}{e}$
- $p$ , l'anisotropie des pores =  $\frac{a}{b}$

Le rayon du petit axe  $b$  est calculé au moment de la condensation capillaire par [BOI05] :

$$b = b_{Kelvin} + t \quad (1.25)$$

En couplant les équations de Kelvin et de Young-Laplace [MOG02], on obtient un modèle décrivant l'évolution de l'épaisseur du film lorsque la contraction a lieu [BOI05] :

$$d_i = d_0 \left( 1 - \frac{\pi_i}{E} \right) = d_0 + k \ln HR \quad (1.26)$$

avec :

- $d_i$ , l'épaisseur du film à une humidité relative fixée
- $d_0$ , l'épaisseur du film non-contraint
- $\pi_i$ , la pression capillaire à l'interface air-liquide
- $E$ , le module de Young
- $k$ , une variable déterminée en fittant la courbe  $d_i = f(HR)$



L'expression du module de Young est alors [BOI05] :

$$E = \frac{d_0 RT}{V_L} \frac{1+p}{G} \frac{1}{k} \quad (1.27)$$

avec  $G = 1 + \frac{C}{2p^2}$

On notera que le calcul de E est réalisé au moment de la contraction capillaire, ainsi la valeur obtenue correspond au film saturé en humidité.

### 1.2.5 Ondes acoustiques

Plusieurs études ont montré la capacité des ondes acoustiques à caractériser le module de rigidité de matériaux rigides et viscoélastiques [TET09, HOS04, MAR90]. Dans le cas de matériaux viscoélastiques, le module de rigidité noté G est un nombre complexe égal à  $G' + jG''$ .  $G'$  est appelé module de stockage et représente les propriétés élastiques du film.  $G''$  est, quant à lui, nommé module des pertes et représente la contribution viscoélastique du film. Pour un film élastique idéal  $G' = \frac{E}{2+2\nu}$  ( $\nu$ , le coefficient de Poisson du film) et  $G'' = 0$ .

L'utilisation d'une micro-balance à quartz (QCM) a permis de déterminer le module de rigidité complexe ( $G'$  et  $G''$ ) d'un film de SU8 d'épaisseur variable [HOS04]. Le modèle Butterworth-VanDyke (BVD) simule les caractéristiques électriques de la QCM sur une gamme de fréquence proche de la résonance. Pour cela, le dispositif est représenté par le schéma électrique ci-dessous où les différents éléments sont reliés aux propriétés physiques de la QCM et du film à caractériser (Figure 1.9).

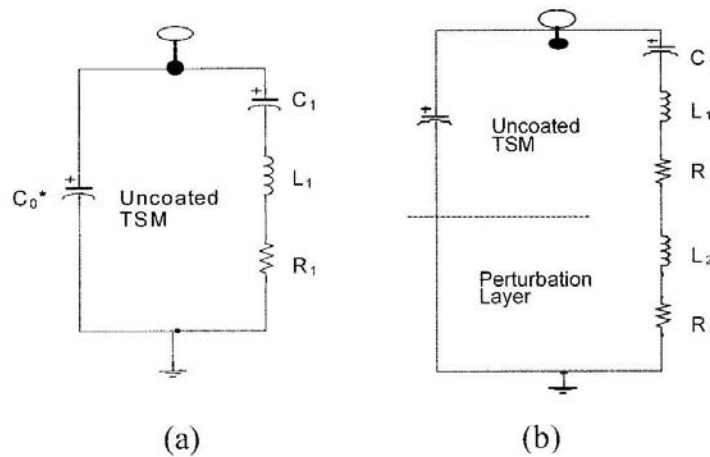


FIGURE 1.9 – (a)Modèle BVD du dispositif "nu", et (b) du capteur recouvert de SU8 [HOS04]

$C_0^*$ ,  $R_1$ ,  $C_1$ , et  $L_1$  représentent le circuit équivalent au substrat de quartz et  $R_2$  et  $L_2$ , celui de la couche additionnelle de SU8.

Une première mesure du coefficient de réflexion  $S_{11}$  du capteur "nu" permet de déterminer l'impédance du dispositif et ainsi les valeurs de  $C_0^*$ ,  $R_1$ ,  $C_1$ , et  $L_1$ . Puis, après dépôt de la couche de SU8, une nouvelle mesure est faite, permettant de déterminer  $R_2$  et  $L_2$ . Où  $R_2$  est reliée à  $G''$ , et  $L_2$  à  $G'$ . Ainsi, pour une épaisseur de SU8 supérieure à 20  $\mu\text{m}$ ,  $G'$  et  $G''$  sont, respectivement, évalués à 1,66 GPa et 0,06 GPa.

*Martin et al.* ont utilisé un dispositif à ondes de surface (SAW) pour caractériser un film copolymère triblock SBS (avec S : polystyrène et B : polybutadiène) d'épaisseur 0,34  $\mu\text{m}$  [MAR90]. Pour cela, le modèle de Maxwell a été utilisé (encart de la Figure 1.10), où  $\mu$  est le module de rigidité élastique et  $\eta$  représente la viscosité.

La propagation d'ondes dans un milieu dispersif est caractérisée par deux composantes. D'une part, l'atténuation par nombre d'ondes  $\Delta\alpha/k$ , et d'autre part, la variation relative de la vitesse  $\Delta V/V_0$ , qui sont reliées à  $\mu$  et  $\eta$ .

Ainsi, le dispositif est soumis à des variations de température (12 °C à 78 °C), et le tracé de  $\Delta\alpha/k$  en fonction de  $\Delta V/V_0$  pour différentes valeurs de température permet d'obtenir  $\mu = 5.7 \text{ GPa}$ ,  $\eta$  évoluant en fonction de la température (Figure 1.10).

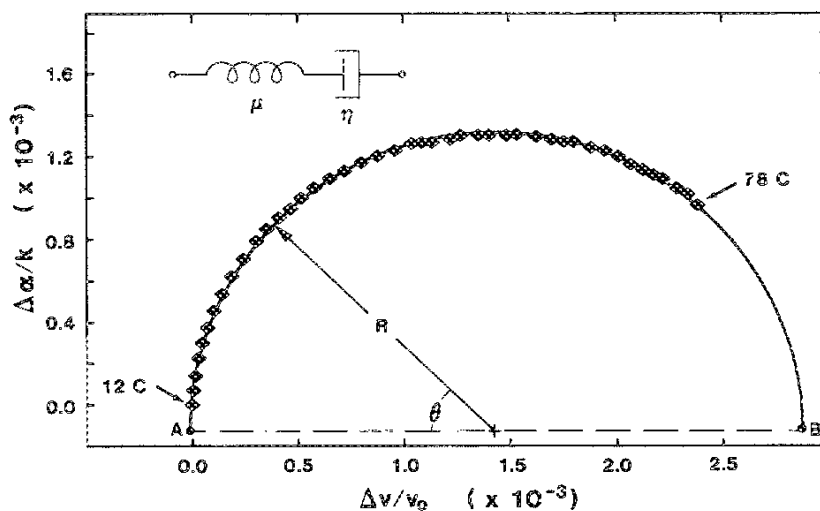


FIGURE 1.10 – Évolution de l'atténuation en fonction de la variation de vitesse, pour une température évoluant de 12 °C à 78 °C, mesurée pour un capteur SAW recouvert de polymère.  $R$  étant liée à  $\mu$ , et  $\theta$  à  $\tau = \frac{\eta}{\mu}$  [MAR90]

De plus, ce même dispositif a été soumis à différentes vapeurs (pour des concentrations allant de 0% à 80%), les résultats obtenus sont en concordance avec le modèle.

L'utilisation de capteurs à ondes de Love (ondes de surface guidées) comme plateforme de caractérisation a permis de déterminer la masse volumique  $\rho$  et le module de rigidité  $\mu$  de la couche guidante de  $\text{SiO}_2$  des dispositifs [TET09]. Trois capteurs ont été utilisés, de longueurs d'ondes  $16\ \mu\text{m}$ ,  $32\ \mu\text{m}$ , et  $36\ \mu\text{m}$ , et leurs vitesses de phase ont été mesurées. Les équations de propagation des ondes ont été résolues sous forme matricielle et les vitesses de phase de chacun des capteurs ont été simulées avec un intervalle de valeurs possibles pour  $\rho$  et  $\mu$  préalablement défini. Plusieurs couples  $(\rho, \mu)$  permettent d'obtenir une vitesse de phase simulée égale à celle mesurée. Ils sont reportés sur la Figure 1.11.

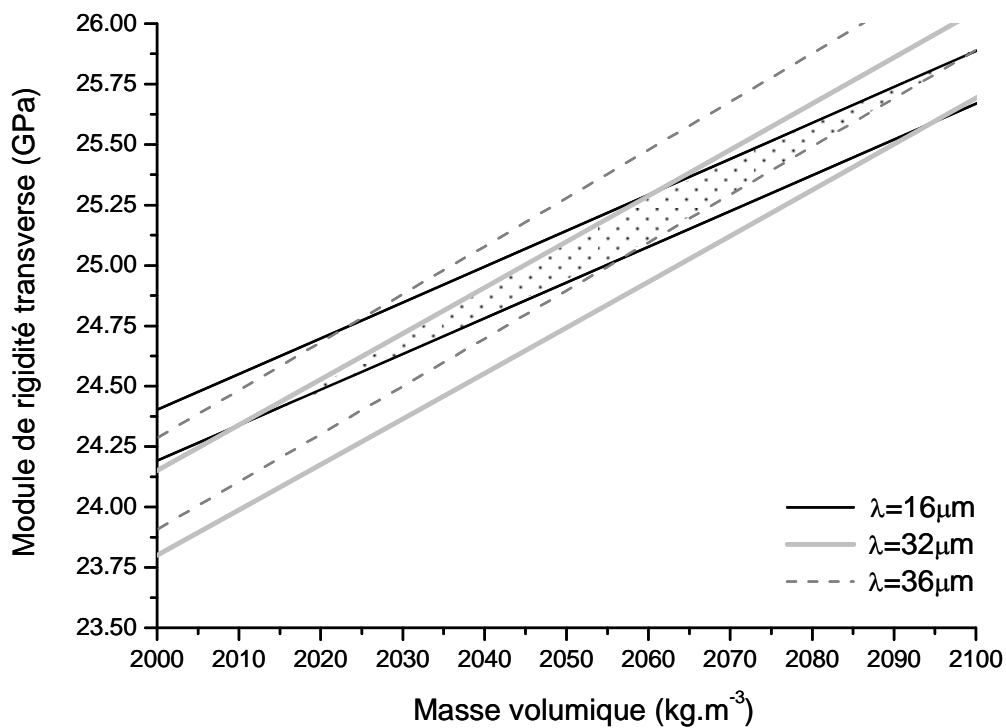


FIGURE 1.11 – Détermination des couples  $(\rho, \mu)$  d'une couche de silice déposée sur des dispositifs à ondes de Love de longueurs d'ondes différentes [TET09]

La zone d'intersection (losange en pointillés) permet de déterminer une masse volumique proche de  $2055\ \text{kg/m}^3$  et une valeur de rigidité d'environ  $25,1\ \text{GPa}$ . Par la suite, une comparaison entre simulations (pour plusieurs couples  $(\rho, \mu)$ ) et mesures (sur plusieurs dispositifs) de la vitesse de phase, a montré que la méthode sous-évalue de 6% la masse volumique. En revanche, la valeur de  $\mu$  est précise et proche de celle déterminée par diffusion Brillouin dans [CAR97].

## 1.3 Conclusions sur les techniques de caractérisation

Plusieurs techniques de caractérisation permettent d'obtenir le module de rigidité d'un film mince : la diffusion Brillouin, la nano-indentation, la micro-traction, l'ellipsométrie, ou encore les ondes acoustiques. Le tableau récapitulatif suivant (Table 1.1) synthétise les avantages et les inconvénients de chacune de ces techniques.

	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>Diffusion Brillouin</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Non destructif</li> <li>- Qualité optique du film non requise</li> <li>- Module de Young</li> <li>- Coefficient de Poisson</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Connaissance de la densité nécessaire</li> <li>- L'obtention des vitesses de propagation dépend de la polarisation de la lumière : plusieurs mesures nécessaires</li> </ul>
<b>Nano-indentation</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Rapidité de la mesure</li> <li>- Dureté</li> <li>- Module élastique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Destructif</li> <li>- Influence du substrat : Module de Young surestimé pour les films minces</li> </ul>
<b>Micro-traction</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Module de rigidité</li> <li>- Dureté</li> <li>- Ductilité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Destructif</li> <li>- Plateforme de test spécifique</li> <li>- Réalisation des éprouvettes de test</li> </ul>
<b>Ellipsométrie porosimétrique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Non destructif</li> <li>- Mesures in-situ</li> <li>- Porosité</li> <li>- Taille des pores</li> <li>- Epaisseur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bonne qualité optique du film requise</li> <li>- Mesures indirectes : traitement des données par "curve-fitting" avec un modèle</li> <li>- Module de Young du film « mouillé »</li> </ul>
<b>Ondes acoustiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Non destructif</li> <li>- Mesures in-situ</li> <li>- Qualité optique du film non requise</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Connaissance de la densité et de l'épaisseur du film nécessaires</li> <li>- Extraction du module de Young du film non immédiate</li> </ul>

TABLE 1.1 – Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients de chacune des techniques de caractérisation présentées

Le but de ces travaux de thèse visent à déterminer l'évolution du comportement mécanique de films mésoporeux en conditions réelles d'utilisation pour des applications capteurs, c'est à dire pendant la sorption d'un gaz. Nous souhaitons utiliser des dispositifs à ondes de Love pour la caractérisation de ces films. Nous avons vu qu'il était possible d'utiliser les capteurs à ondes de Love pour déterminer le module de rigidité d'un film. Cependant, la sorption induit des variations de l'épaisseur, de la densité du matériau, et

du module de rigidité du matériau. Nous avons donc besoin de coupler notre dispositif à ondes de Love à un outil permettant d'obtenir des données complémentaires (épaisseur et densité) à celles fournies par le capteur.

Dans un premier temps, il apparaît que les méthodes destructives (nano-indentation et micro-traction) ne peuvent être utilisées pour notre application, puisque les mesures doivent être réalisées pendant toute la phase de sorption. La diffusion Brillouin, quant à elle, ne permet pas d'obtenir le module de Young pendant un cycle de sorption d'humidité. De plus, comme pour les ondes acoustiques, elle nécessite la connaissance de la densité. Ainsi, cette technique ne peut convenir à notre application.

Nous avons vu que l'ellipsométrie permet de réaliser un cycle de sorption d'humidité sur un film tout en mesurant l'évolution de son indice de réfraction et de son épaisseur. A partir de la courbe de l'épaisseur, le module de Young peut être déterminé. Cependant, la valeur obtenue correspond au film "humide". Ainsi, l'évolution de la rigidité en fonction de la sorption d'humidité ne peut être déterminée avec cette technique. En revanche, l'ellipsométrie permet d'obtenir les évolutions de l'épaisseur ainsi que de la densité en fonction du taux d'humidité présent dans le film. Or, ce sont ces deux paramètres dont nous avons besoin pour pouvoir déterminer l'évolution de la rigidité en fonction de l'humidité relative à l'aide des ondes acoustiques. D'autre part, la taille des échantillons utilisés avec cette technique est proche de celle de nos capteurs, ainsi des mesures *in-situ* et simultanées pourront être possibles.

## Conclusion

Ce chapitre a tout d'abord rappelé la définition des matériaux mésoporeux ainsi que leur procédé de synthèse. Ils sont caractérisés par des pores de diamètre compris entre 2 nm et 50 nm ainsi que par d'importantes surfaces spécifiques (jusqu'à 1000 m<sup>2</sup>/g). Ils sont élaborés avec le procédé EISA permettant la méso-structuration organisée des matériaux grâce au contrôle des paramètres chimiques (type de tensioactifs, acidité, ...) et environnants (température, pression) lors de la synthèse et du dépôt du film. Puis, nous avons décrit différentes techniques de caractérisation de couches minces, destructives et non-destructives. Les avantages et inconvénients de chacune d'elles ont été présentés, et ont permis de définir la méthode la plus appropriée pour notre application, à savoir, la caractérisation du module de rigidité d'un film mésoporeux soumis à une sorption d'humidité. Nous avons choisi d'utiliser dans ces travaux l'ellipso-porosimétrie combinée aux ondes acoustiques, qui sont des méthodes de caractérisation *in-situ* non-destructives.

L'ellipsométrie permet de caractériser les paramètres structurels des films mésoporeux tels que la porosité, les tailles de pores et de microcanaux, ainsi que leur distribution de taille de pores et le module de Young du film saturé en humidité, après traitement des données mesurées lors du cycle de sorption (épaisseur et indice de réfraction). Elle permet de déterminer le module de Young du film "humide" grâce à la variation de l'épaisseur lors de la condensation capillaire, qui induit une contraction. En revanche, elle ne permet pas la détermination de l'évolution du module de rigidité au cours de la sorption, contrairement aux ondes acoustiques. Elle présente, cependant, l'avantage de fournir l'épaisseur et la densité (déterminée à partir des mesures de  $\frac{V_{water}}{V_{film}}$  et  $V_{\phi}$ ) du film, nécessaires à l'utilisation des ondes acoustiques pour déterminer l'évolution de la rigidité du film. Ainsi, l'association des mesures acoustiques et ellipsométriques permettra la caractérisation du module de Young de la couche poreuse lors de la sorption d'humidité.



# Chapitre 2

## Capteur à ondes acoustiques

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Généralités</b>	<b>41</b>
2.1.1	Capteur à ondes de volume	41
2.1.2	Capteur à ondes de surface	42
2.1.3	Capteur à ondes de Love (ondes de surface guidées)	43
<b>2.2</b>	<b>Fabrication des dispositifs à ondes de Love</b>	<b>46</b>
<b>2.3</b>	<b>Fabrication et dépôt des couches sensibles mésoporeuses</b>	<b>49</b>
2.3.1	Préparation des solutions	49
2.3.2	Préparation des capteurs	49
2.3.3	Méthodes de dépôt	50
2.3.4	Dépôts de films d'oxyde mésoporeux	55
<b>2.4</b>	<b>Caractérisations électriques</b>	<b>58</b>
2.4.1	Réponse fréquentielle	58
2.4.2	Réponse temporelle	61
2.4.3	Abaque de Smith	61

---



## Introduction

Un capteur se définit comme un dispositif convertissant une grandeur physique en une grandeur mesurable (tension, courant, ...). Le principe de fonctionnement d'un capteur chimique repose sur le couplage d'un récepteur assurant la reconnaissance sélective d'espèces et d'un transducteur permettant d'obtenir un signal mesurable traité par un "conditionneur" (Figure 2.1).

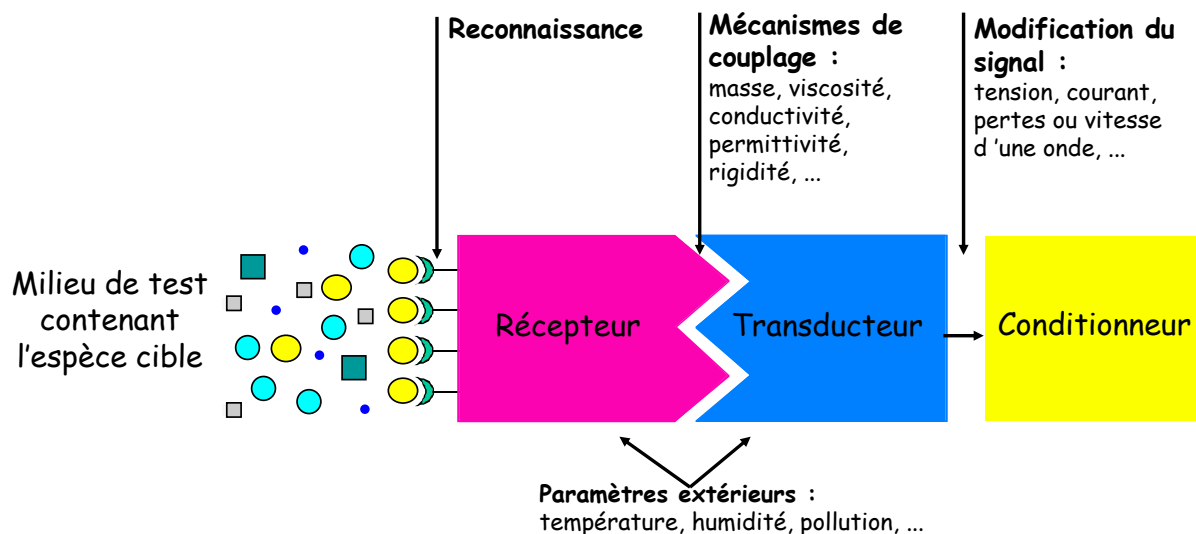


FIGURE 2.1 – Principe de fonctionnement d'un capteur chimique

Nous avons vu dans le chapitre précédent l'intérêt de coupler les dispositifs à ondes de Love à l'ellipsométrie pour assurer la caractérisation de matériaux mésoporeux sous forme de films minces. Après avoir détaillé le principe de la mesure par ellipsométrie porosimétrique, nous nous intéressons maintenant aux capteurs à ondes acoustiques, et plus particulièrement au développement de plateformes à ondes de Love.

Ce chapitre présente ainsi en premier lieu les capteurs à ondes acoustiques. Nous nous intéressons ensuite plus précisément aux capteurs à ondes de Love et à la couche sensible mésoporeuse assurant la reconnaissance d'espèces chimiques. L'élaboration de cette dernière est décrite ainsi que les différentes techniques de dépôt mises au point lors de ces travaux. Enfin, différentes caractérisations électriques du capteur sans et avec la couche mésoporeuse sont effectuées sous analyseur de réseau.

## 2.1 Généralités

Les capteurs à ondes acoustiques peuvent se classer en deux catégories : les capteurs à ondes de volume (BAW pour Bulk Acoustic Wave) et ceux à ondes de surface (SAW pour Surface Acoustic Wave). Leur principe de fonctionnement est détaillé ci-après.

### 2.1.1 Capteur à ondes de volume

Le capteur à ondes de volume le plus connu est la microbalance à quartz, ou QCM (Quartz Crystal Microbalance) [SAU59]. Son principe de fonctionnement repose sur un substrat piézoélectrique de quartz sur lequel sont déposées, de part et d'autre, des électrodes circulaires (Figure 2.2). Par application d'une tension sinusoïdale sur une des électrodes, une onde transverse se propage dans le volume du quartz. La fréquence de résonance du dispositif dépend de la nature, des caractéristiques piézoélectriques et de la géométrie du substrat, ainsi que des paramètres environnant tels que la température ou la pression [ZHA03a]. De même, une variation de masse, par l'ajout d'une couche sensible sur une électrode, entraîne une variation de la fréquence de résonance du capteur. Cet effet est appelé effet de masse et est généralement prépondérant.

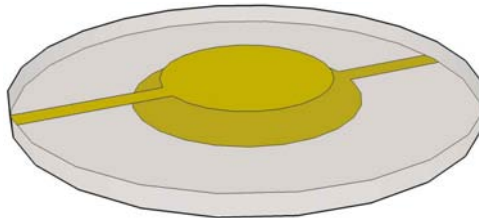


FIGURE 2.2 – Structure d'une microbalance à quartz

Ce dispositif simple a été étudié par Sauerbrey en 1959, qui a établi une équation décrivant l'effet de masse sur la fréquence de résonance [SAU59] :

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{-2 \Delta m_s}{\rho_q \lambda_0} \quad (2.1)$$

avec :

- $f_0$  : la fréquence de résonance
- $\Delta f$  : la variation de fréquence due à l'effet de masse
- $\Delta m_s$  : la variation de masse surfacique représentant l'effet de masse
- $\rho_q$  : la masse volumique du Quartz
- $\lambda_0 = \frac{V}{f_0}$
- $V = \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}}$  : la vitesse de phase de l'onde de volume transverse

La sensibilité à l'effet de masse est définie comme le rapport de la variation de fréquence relative sur la variation de masse surfacique [JAK97] :

$$S_m^f = \frac{\Delta f}{f_0 \Delta m_s} \quad (2.2)$$

L'équation (2.2) montre que la sensibilité à l'effet de masse est inversement proportionnelle à la fréquence de résonance du dispositif. Or la fréquence de résonance d'un dispositif à ondes de volume n'est pas très élevée (10 à 50 MHz), et dépend directement de l'épaisseur de la lame de quartz utilisée [STE07]. Pour augmenter cette fréquence, et donc la sensibilité du système, il est nécessaire de réduire l'épaisseur du quartz ce qui a pour conséquence de rendre le dispositif extrêmement fragile.

De par leur fabrication et utilisation simples, les dispositifs à ondes de volume sont largement commercialisés et sont utilisés dans de nombreux domaines [BAL97, STE07]. Cependant, l'inconvénient majeur de ces dispositifs réside dans leur sensibilité limitée ce qui a conduit les équipes de recherche à se tourner vers d'autres types d'ondes.

### 2.1.2 Capteur à ondes de surface

Le principe de ces capteurs réside dans la propagation d'une onde en surface d'un substrat piézoélectrique grâce à des électrodes interdigitées déposées de manière coplanaire sur le substrat. La Figure 2.3 présente les caractéristiques et l'architecture d'un dispositif permettant la génération d'ondes de surface.

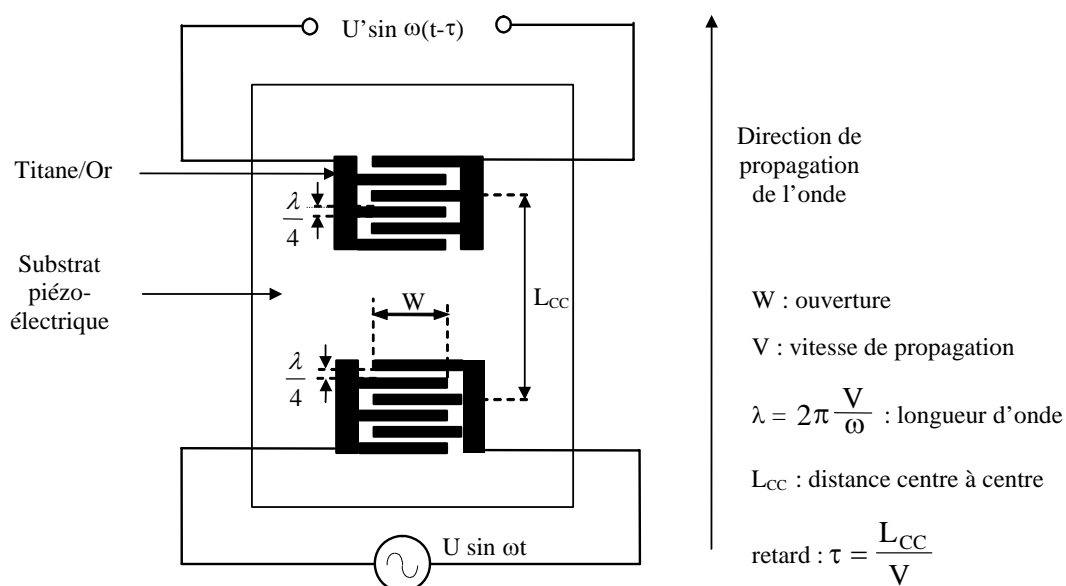


FIGURE 2.3 – Caractéristiques d'un dispositif à ondes de surface

Découvertes par Rayleigh en 1887, les ondes de surface ont pris son nom. L'étude théorique de ces dispositifs s'appuie sur une expression simplifiée donnant la variation de fréquence consécutive à un dépôt de masse sous forme d'un film mince [AUL90] pour lequel on néglige les variations des propriétés élastiques :

$$\Delta f = (k_1 + k_2) f_0^2 h \rho \quad (2.3)$$

avec :

- $k_1$  et  $k_2$  : les constantes dépendant du matériau et de la coupe cristallographique
- $\rho$  : la masse volumique du film
- $h$  : l'épaisseur de la couche sensible

Les dispositifs à ondes de surface fonctionnant à des fréquences beaucoup plus élevées que les dispositifs à ondes de volume (centaine de MHz), les variations de fréquence obtenues sont également plus élevées et la sensibilité est bien meilleure [WEN89]. D'autre part, l'énergie acoustique de l'onde se trouvant confinée au plus près de la surface libre du substrat, les dispositifs sont extrêmement sensibles à tout changement de la surface (masse, viscosité, conductivité). Ce type de capteur est largement étudié et de nombreuses études théoriques [ABD07, CHE99] et applications peuvent être trouvées dans la littérature [LAN08]. Leur principale limitation concerne leur utilisation en milieu liquide. En effet, l'onde de Rayleigh est constituée d'une composante longitudinale et d'une composante verticale, cette dernière engendrant une perte d'énergie acoustique dans le liquide.

### 2.1.3 Capteur à ondes de Love (ondes de surface guidées)

L'ajout d'une couche guidante sur un capteur SAW (Figure 2.4) permet de générer une onde de surface transverse horizontale pure [LOV11] sous certaines conditions.

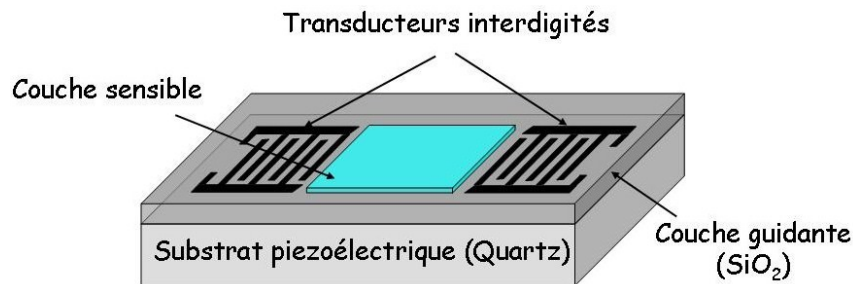


FIGURE 2.4 – Structure d'un dispositif à ondes de Love

Ce dispositif permet la propagation de l'onde acoustique dans la couche guidante, ce qui a pour conséquence de confiner l'énergie acoustique dans une couche très mince.

L'amplitude du déplacement de l'onde est maximale dans la couche et décroît de manière exponentielle dans le substrat, augmentant ainsi la sensibilité du dispositif. De par sa polarisation transverse horizontale, ce dispositif peut être utilisé en milieu liquide car aucune composante transverse verticale n'étant générée, le rayonnement de l'énergie acoustique dans le liquide est limité [RAI08].

La majorité de l'énergie acoustique étant confinée dans la couche guidante, la sensibilité à l'effet de masse des capteurs à ondes de Love est très élevée. Elle est définie par la relation suivante [AUL90] :

$$S = \frac{\Delta V}{V_0} \frac{1}{\Delta \rho_b b} \quad (2.4)$$

avec :

- $\Delta V = V_1 - V_0$  : la variation de vitesse
- $V_0$  : la vitesse de phase du dispositif sans couche sensible
- $V_1$  : la vitesse de phase du dispositif avec couche sensible
- $\Delta \rho_b$  : la masse volumique de la couche sensible
- $b$  : l'épaisseur de la couche sensible

Une des conditions pour la génération d'une onde de Love est que la vitesse de phase dans la couche guidante soit plus faible que dans le substrat [TCZ]. Ainsi, dans le but d'obtenir une sensibilité à l'effet de masse la plus élevée possible, la couche guidante doit avoir une vitesse de propagation faible, une faible densité et de faibles pertes acoustiques. Divers matériaux diélectriques de type couches rigides ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) ou de type polymères (SU8, PMMA) peuvent être utilisés comme guides d'ondes.

Le  $\text{SiO}_2$  est largement utilisé en raison de ses nombreux avantages : bonne rigidité, faible pertes acoustiques, et une bonne résistance chimique et mécanique. En revanche, afin d'atteindre une sensibilité gravimétrique importante, l'épaisseur du film de  $\text{SiO}_2$  doit être relativement élevée, et les procédés de dépôt associés sont relativement longs et complexes à mettre en œuvre [ZIM01].

Le  $\text{ZnO}$ , quant à lui, présente une plus faible vitesse de phase que le  $\text{SiO}_2$ . Il est également fortement piézoélectrique lorsqu'il est déposé sous certaines conditions. Une étude menée par *Kalantar-Zadeh et al.* [KAL02], a montré que la structure  $\text{ZnO}/\text{Quartz-ST}$  présente un meilleur coefficient de couplage électromécanique et une sensibilité gravimétrique plus élevée que celle d'une structure  $\text{SiO}_2/\text{Quartz-ST}$ .

Les films guides d'ondes de type polymères sont plus intéressants en termes de sensibilité gravimétrique en raison d'une vitesse de phase et d'une densité plus faibles. Ils sont également plus faciles à déposer, généralement par "spin-coating". Cependant, de par leur nature viscoélastique, les pertes d'insertion augmentent lorsque l'épaisseur de couche

guidante augmente [ROA07]. Ainsi, il faut généralement établir un compromis lors de la réalisation du dispositif entre sensibilité et pertes d'insertion.

Les caractéristiques des diverses structures SU8 - PMMA - SiO<sub>2</sub> - ZnO sur substrat de quartz coupe ST (angles d'Euler : 0 ° , 132.75 ° , 90 ° ) sont présentées dans le tableau ci-après.

	<b>SU8</b>	<b>PMMA</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>ZnO</b>
<b>Rigidité</b>	1,66 x 10 <sup>9</sup> N/m <sup>2</sup>	1,7 x 10 <sup>9</sup> N/m <sup>2</sup>	31,2 x 10 <sup>9</sup> N/m <sup>2</sup>	42,3 x 10 <sup>9</sup> N/m <sup>2</sup>
<b>Densité</b>	1190 kg/cm <sup>3</sup>	1170 kg/cm <sup>3</sup>	2200 kg/m <sup>3</sup>	5665 kg/m <sup>3</sup>
<b>Vitesse de phase</b>	1181 m/s	1205 m/s	3766 m/s	2650 m/s
<b>Substrat</b>	Quartz coupe ST	Quartz coupe ST	Quartz coupe ST	Quartz coupe ST
<b>Sensibilité maximale S<sub>max</sub></b>	800 m <sup>2</sup> /kg	72 m <sup>2</sup> /kg	30 m <sup>2</sup> /kg	95 m <sup>2</sup> /kg
<b>Epaisseur à S<sub>max</sub></b>	2,33 μm	2,2 μm	6,2 μm	6 μm
<b>Pertes d'insertion</b>	Elevées	Elevées	Faibles	Faibles
<b>Références</b>	[ZHA08]	[WAN08]	[WAN08]	[CHE09] [KAL02]

TABLE 2.1 – Paramètres des différents matériaux utilisés comme couche guidante

Des guides d'ondes multicouches PMMA/SiO<sub>2</sub>/Quartz-ST [WAN08] peuvent également être réalisés. Il en résulte une réduction du coefficient de température, et donc une amélioration de la stabilité en température. La sensibilité maximale théorique, de 108 m<sup>2</sup>/kg, est obtenue pour une épaisseur de 2 μm pour le PMMA et de 3,2 μm pour le SiO<sub>2</sub>. Il est cependant nécessaire de faire un compromis entre l'épaisseur idéale du PMMA (2,2 μm) et les pertes d'insertion élevées associées à une telle épaisseur. Une étude expérimentale, menée par *Du et al.* [DU98] a montré qu'une structure "1,5 μm PMMA/ 2,2 μm SiO<sub>2</sub>" permet d'obtenir une sensibilité gravimétrique de 60 m<sup>2</sup>/kg et des pertes d'insertion de 23 dB.

Concernant les oxydes mésoporeux utilisés au cours de ces travaux, la rigidité, la densité ainsi que la vitesse de phase de ces matériaux sont proches des valeurs de la SU8. De plus, ces matériaux étant généralement cristallisés, les pertes acoustiques se sont avérées relativement faibles contrairement à celles d'une couche polymère. Une étude sur la génération d'ondes de Love et sur la sensibilité gravimétrique avec des dispositifs SiO<sub>2</sub> mésoporeux/Quartz-AT (0 ° , 121.5 ° , 90 ° ) et TiO<sub>2</sub> mésoporeux/Quartz-AT est présentée dans le Chapitre 4.

## 2.2 Fabrication des dispositifs à ondes de Love

Les capteurs sont fabriqués au LAAS-CNRS (Toulouse). Le transducteur est constitué d'un substrat piézoélectrique de quartz de coupe AT ( $0^\circ$ ,  $121,5^\circ$ ,  $90^\circ$ ) autorisant une polarisation transverse horizontale de l'onde. Le choix de cette coupe a été déterminée lors des travaux de thèse de C. Zimmermann [TCZ]. Elle a montré que la sensibilité du dispositif est maximale pour un angle  $\theta$  de  $120^\circ$  (Figure 2.5). La coupe AT s'en rapprochant a donc été utilisée par la suite.

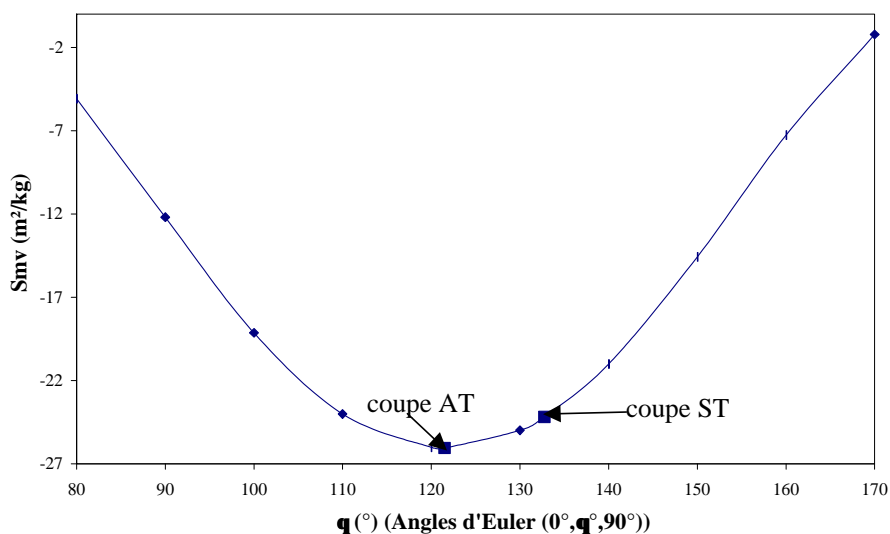


FIGURE 2.5 – Sensibilité à l'effet de masse en fonction de l'angle  $\theta$  du quartz [TCZ]

Des peignes interdigités (métallisations Ti/Au) sont déposés par photolithographie "lift off" sur le substrat (Figure 2.6). La périodicité des peignes définit la longueur d'onde du dispositif ( $\lambda = 40 \mu m$ ). Ils sont constitués de 44 doubles paires de doigts, de largeur  $\lambda/8$  et espacés de  $\lambda/8$ , afin d'éviter les réflexions de Bragg pouvant intervenir entre les doigts. Le chemin acoustique (distance entre les transducteurs d'entrée et de sortie) est de  $164 \lambda$ , avec une distance centre à centre ( $L_{cc}$ ) des IDTs de  $210 \lambda$ .

Par la suite, une couche guidante de  $SiO_2$  d'épaisseur  $4,5 \mu m$  est déposée par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). L'étude théorique de ces dispositifs a montré qu'une épaisseur de  $6 \mu m$  de  $SiO_2$  permettrait d'obtenir un maximum de sensibilité gravimétrique, cependant en raison de contraintes technologiques, cette valeur ne peut être atteinte (Figure 2.7)[TCZ]. Enfin, une couche sensible est déposée entre les IDTs par "spin-coating".

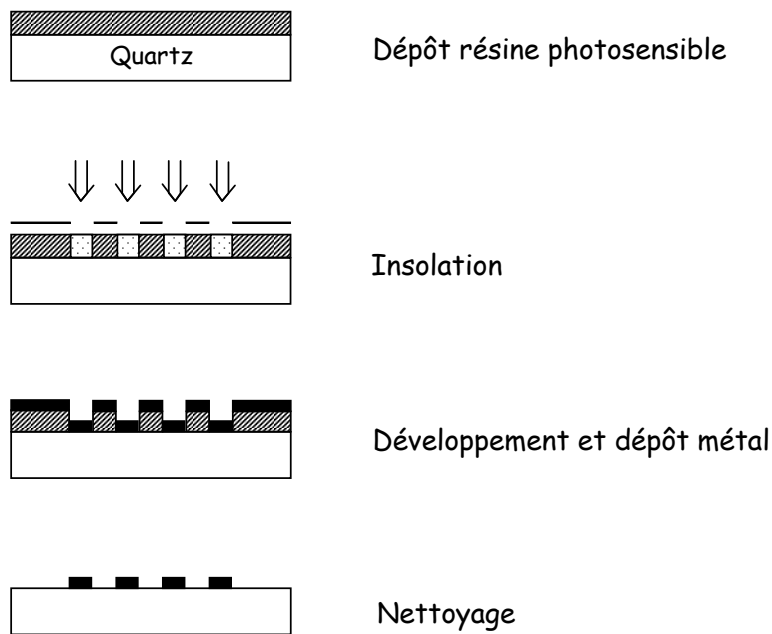
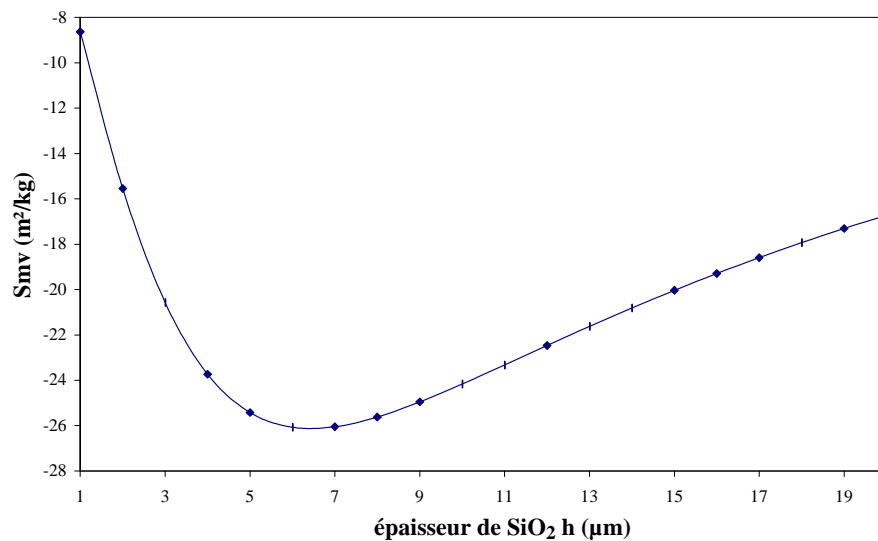


FIGURE 2.6 – Réalisation des transducteurs interdigités par photolithographie "lift off"

FIGURE 2.7 – Sensibilité à l'effet de masse en fonction de l'épaisseur  $h$  de SiO<sub>2</sub> [TCZ]

La ligne à retard est placée dans la boucle de rétroaction d'un oscillateur afin de mesurer sa fréquence de résonance en temps réel (Figure 2.8). Le fonctionnement de l'oscillateur repose sur les conditions de Barkhausen en gain et en phase :

$$G_{\text{ligne à retard}} + G_{\text{amplificateur}} + G_{\text{autres éléments}} = 0 \text{ dB} \quad (2.5)$$



$$2\pi f_0 \frac{L_{cc}}{V_p} + 2\Phi_{IDT} + \Phi_E = 2\pi n \quad (2.6)$$

avec :

- $2\pi f_0 \frac{L_{cc}}{V_p}$ , le déphasage induit par la ligne à retard (capteur)
- $2\Phi_{IDT}$ , le déphasage introduit par les IDTs
- $\Phi_E$ , le déphasage introduit par la chaîne amplificatrice
- $n$ , un entier naturel

Le gain de l'amplificateur est calculé de manière à compenser les pertes d'insertion de la ligne à retard. Les pertes de nos dispositifs s'élevant à environ 35 dB, il est nécessaire de les compenser pour générer des oscillations. L'oscillateur mis au point durant la thèse de N. Moll [TNM] utilise deux amplificateurs faible bruit permettant une compensation de 45,5 dB pour un facteur de bruit relativement faible (1,78 dB).

Les pertes d'insertion pouvant varier d'un capteur à l'autre, un atténuateur variable est inséré dans la boucle de rétroaction afin d'obtenir un gain en boucle ouverte de 0 dB.

Le filtre passe-bande atténue les harmoniques de la fréquence d'oscillation pour obtenir une meilleure stabilité de l'oscillateur.

Un coupleur permet de prélever une partie du signal, laquelle est mesurée par un fréquencemètre (Agilent Technologies, HP53132A, 255 MHz Universal Counter). La fréquence de fonctionnement du dispositif est proche de 118 MHz. La stabilité à court-terme de l'oscillateur est de l'ordre de 1 Hz/s.

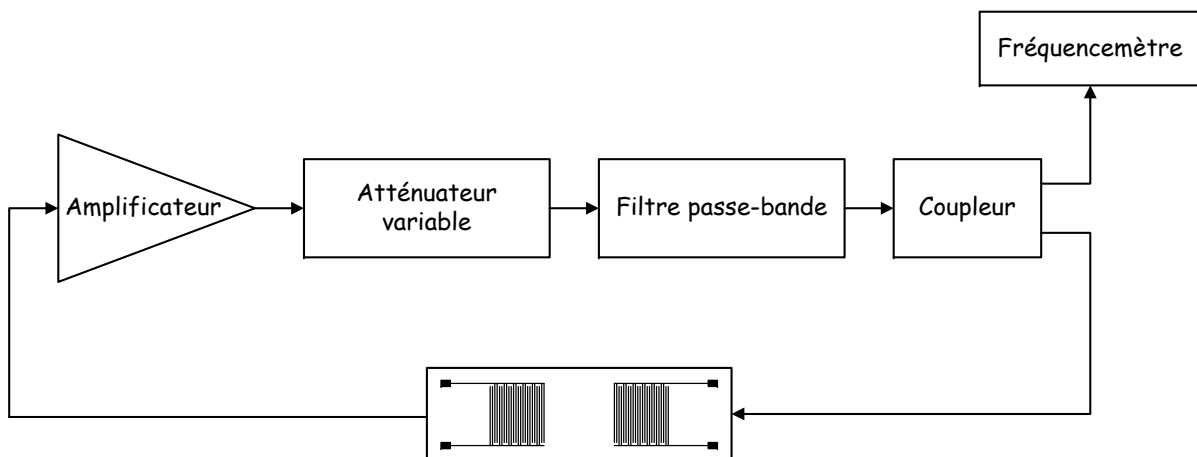


FIGURE 2.8 – Synoptique de la boucle d'oscillation

## 2.3 Fabrication et dépôt des couches sensibles mésoporeuses

Les matériaux utilisés pour réaliser les couches sensibles sont des oxydes de titane et de silice mésoporeux. Il est nécessaire, dans un premier temps, d'établir un procédé de dépôt reproductible de la solution sur le chemin de propagation des dispositifs à ondes de Love. Les solutions de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{SiO}_2$  ont été préparées au Laboratoire de Chimie et de la Matière Condensée de Paris ((Paris VI, CNRS-UMR 7574, Collège de France) par Cédric Boissière (CR) et différents procédés de dépôts ont été développés afin d'obtenir un film homogène et d'épaisseur contrôlée. Finalement, un film de  $\text{TiO}_2$  et un film bi-couche de  $\text{SiO}_2$  ont été déposés sur des capteurs à ondes de Love.

### 2.3.1 Préparation des solutions

Les détails de la composition des différentes solutions sont résumés dans le tableau ci-après (Table 2.2).

Deux solutions de silice ont été préparées avec des tensioactifs différents, CTAB et F127, permettant d'obtenir des tailles des pores différentes dans le film mésoporeux final. Par ailleurs, le CTAB permet la formation de pores plus petits que lors de l'utilisation du F127. La solution de silice étant peu stable, elle est divisée en deux solutions qui sont mélangées juste avant dépôt.

La solution de  $\text{TiO}_2$  est, quant à elle, relativement stable et peut être conservée plusieurs jours, sous réserve d'un stockage approprié (armoire ventilée par exemple).

CONSTITUANTS (masse en g)	TEOS	EtOH	H2O (pH 2M/36)	F127	CTAB	Ti5E = 1MTiCl4+5MEtOH
Masse molaire (g/mol)	208	46	18	13900	365	TiCl4 190
<b>Oxydes de Silice</b>						
SiO2 petits pores = CS	2,124	16,4	0,92		0,521	
SiO2 larges pores = FS	2,1	16,28	0,91	0,703		
<b>Oxyde de Titane</b>						
TiO2 poreux = FT		20,66	1,45	0,56		3,347

TABLE 2.2 – Composition des solutions d'oxydes de Titane et Silice

### 2.3.2 Préparation des capteurs

Afin d'obtenir une bonne adhérence de la couche mésoporeuse sur la couche guidante, il est nécessaire de procéder à une étape de nettoyage. Cette étape est assurée par des

bains successifs (5 min chacun), à température ambiante, d'acétone (Aldrich, 99,5%) et d'éthanol (Aldrich, 96%). Les dispositifs sont ensuite séchés par un flux d'azote.

D'autre part, afin de ne pas perturber la génération de l'onde et de ne pas augmenter les pertes par propagation, il est impératif que la solution soit déposée uniquement sur le chemin de propagation (Figure 2.9) de manière la plus homogène possible. Ainsi, différentes techniques ont été mises au point.



FIGURE 2.9 – Photographie d'une couche de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux déposée sur le chemin de propagation d'un capteur à ondes de Love

### 2.3.3 Méthodes de dépôt

L'objectif est d'obtenir un dépôt ciblé sur le chemin de propagation. En effet, lors de la modélisation de la vitesse de phase d'un dispositif, l'épaisseur est un paramètre critique. Il est donc nécessaire d'avoir un film homogène, sans "effet de bord" et d'épaisseur contrôlée.

Différentes techniques ont été mises au point, soit par masquage des transducteurs, soit par dépôt de la solution mésoporeuse directement sur le chemin de propagation en utilisant le phénomène de capillarité [TGT, TOR09].

#### 2.3.3.1 Techniques de masquage

##### *Masquage par Kapton*

Le Kapton est un polyimide utilisé sous forme de film adhésif d'épaisseur 50  $\mu\text{m}$ . Il recouvre les IDTs du capteur pendant le dépôt afin de les protéger. La solution est ensuite déposée par "spin-coating". La figure 2.10 présente la photographie d'une couche de  $\text{TiO}_2$  ainsi que son épaisseur mesurée par profilométrie (Profilomètre à stylet, VEECO Dektak 150). Le film présente une épaisseur d'environ 170 nm avec des effets de bords liés à la présence du Kapton.

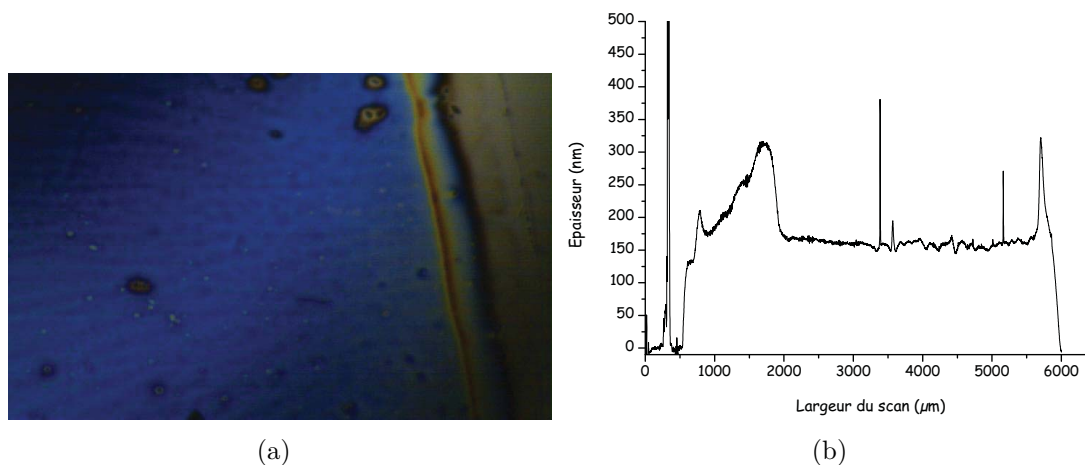


FIGURE 2.10 – (a) Photographie d'un film d'oxyde de titane déposé par spin-coating avec protection des transducteurs par Kapton. (b) Mesure de l'épaisseur du film par profilométrie

### *Masquage par photolithographie*

Cette méthode utilise le procédé classique de photolithographie (Figure 2.11). Une couche très fine de SU8 (résine négative époxy, SU8 2000.5, Microchem) est déposée par "spin-coating" sur toute la surface du capteur. Après un léger traitement thermique ( $95^{\circ}\text{C}$  pendant 1 min), la résine est insolée puis développée (Remover PG, Microchem). Les IDTs sont donc recouverts de résine et le chemin de propagation est libéré. L'épaisseur de la résine est de l'ordre de 760 nm. Le dispositif est ensuite soumis à un traitement thermique ( $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $400^{\circ}\text{C}$ ) réduisant ainsi l'épaisseur de SU8 à environ 50 nm de manière à limiter les effets de bords lors du dépôt de la solution. Celle-ci est déposée par "spin-coating" avec une accélération de 1000 rpm/s et une vitesse de 4000 rpm pendant 30 s. Le dispositif est ensuite placé sous humidité (75% RH) pendant quelques heures, puis un traitement thermique approprié assure la structuration et la cristallisation du film mésoporeux. Afin de libérer les IDTs recouverts de résine et de mésoporeux, le dispositif est plongé dans un bain à ultrasons contenant un solvant (Remover PG, Microchem) pendant 1h30. La couche de SU8 fragilisée par les deux traitements thermiques s'enlève ainsi "facilement" et permet d'obtenir la couche sensible mésoporeuse localisée sur le chemin de propagation du dispositif acoustique (Procédé "Lift-off").

La figure 2.12 présente un film de  $\text{TiO}_2$  réalisé par ce procédé ainsi que son épaisseur mesurée par profilométrie. Le film obtenu est homogène et sans effet de bord. Néanmoins, s'il est particulièrement bien adapté pour la réalisation d'un nombre important de dispositifs (précision et reproductibilité du dépôt), ce procédé est relativement long et contraignant pour la réalisation de prototypes.

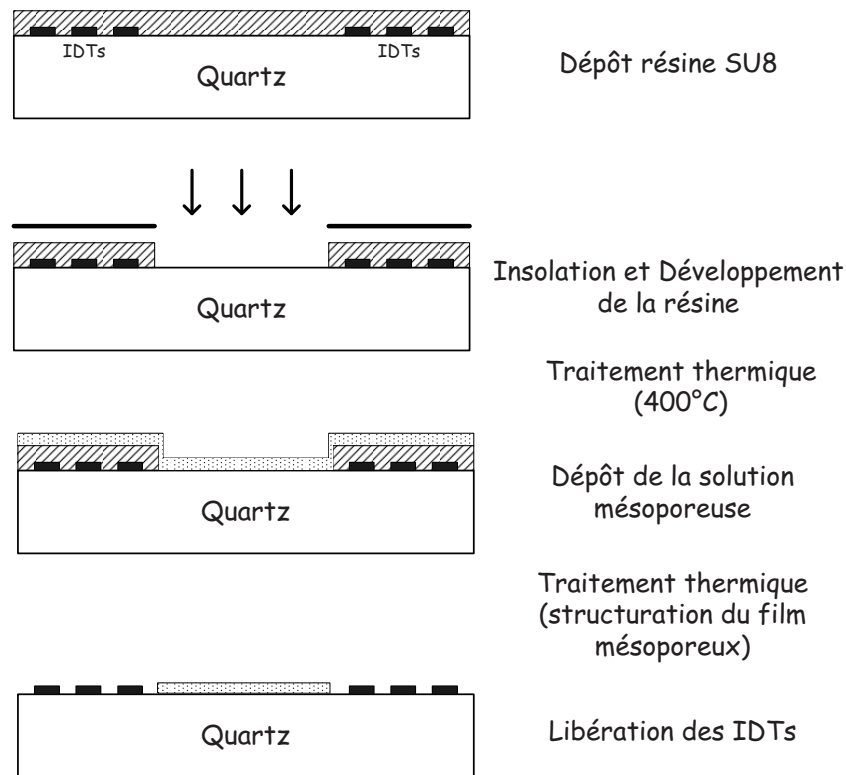
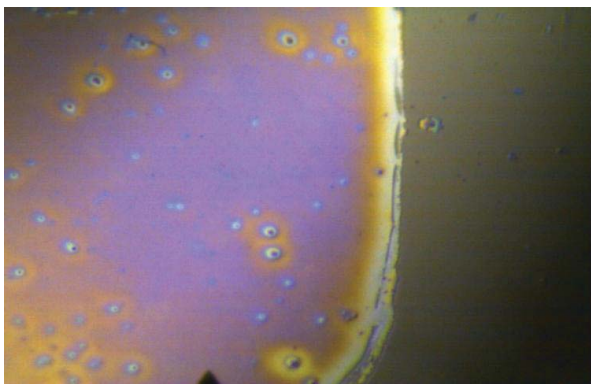
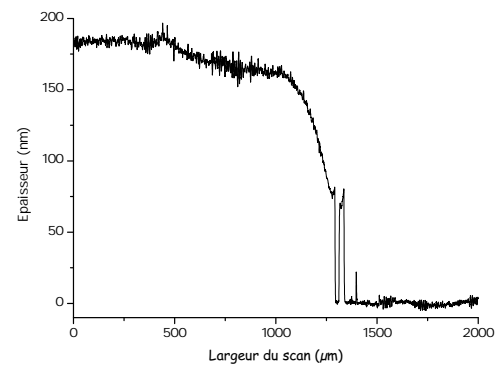


FIGURE 2.11 – Schéma des différentes étapes de dépôt de la solution mésoporeuse par photolithographie



(a)



(b)

FIGURE 2.12 – (a) Photographie d'un film d'oxyde de titane déposé par spin-coating avec protection des transducteurs par résine SU8. (b) Mesure de l'épaisseur du film par profilométrie

### 2.3.3.2 Dépôt par capillarité

Dans ce cas, les IDTs n'ont pas besoin d'être protégés : la solution mésoporeuse est déposée directement sur le chemin de propagation [TGT, TOR09].

#### *Présentation du banc de dépôt par capillarité*

Le banc de dépôt est constitué d'un support pouvant se déplacer horizontalement. La vitesse de déplacement est contrôlée par PC et peut varier de 1 à 10 cm/min. Ce support peut également être déplacé verticalement grâce à une vis micrométrique afin de régler finement le hors-contact entre l'outil de dépôt et le substrat (Figure 2.13). Plusieurs outils de dépôt ont été utilisés et sont détaillés ci-dessous.

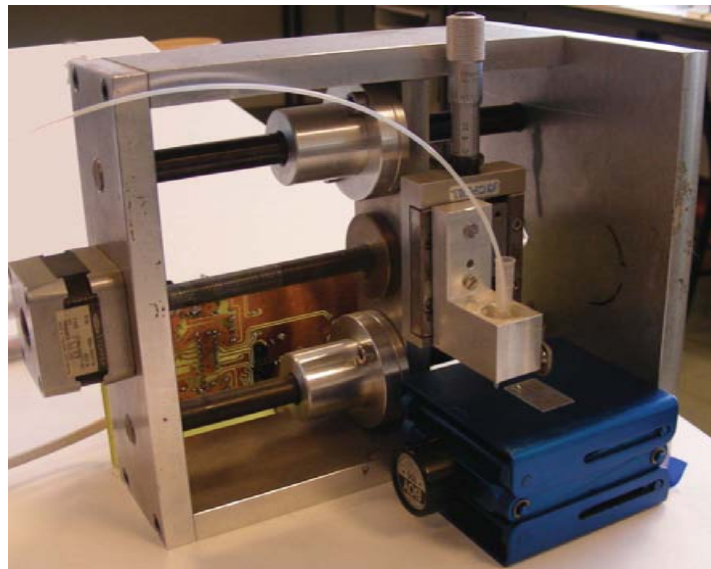


FIGURE 2.13 – Photographie du banc de dépôt

#### *Capillaire*

Dans un premier temps, un capillaire, fixé sur le support mobile, est utilisé pour dispenser la solution. Le débit de la solution est contrôlé au moyen d'un pousse-seringue (débit contrôlé du  $\mu\text{L}/\text{h}$  au  $\text{mL}/\text{min}$ ). Lorsqu'une goutte commence à se former en bout du capillaire et touche la surface du capteur, le support se déplace de manière à "étirer" la goutte le long du chemin de propagation du capteur. La vitesse de déplacement permet de contrôler l'épaisseur et la largeur du dépôt. La figure 2.14 montre une photographie d'un dépôt réalisé avec cette méthode ainsi que son profil. Ce dernier est homogène et sans effet de bord mais d'autres dépôts du même type ont mis en exergue sa non-reproductibilité car il est très difficile d'obtenir la même quantité de solution pour chaque dépôt. Ce problème est récurrent pour les techniques suivantes.

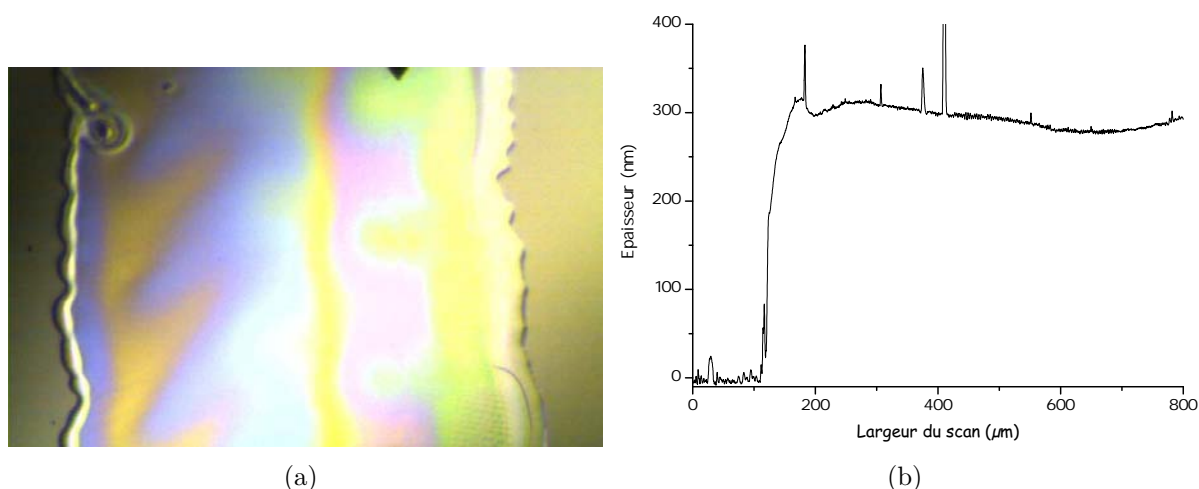


FIGURE 2.14 – (a) Photographie d'un film d'oxyde de titane déposé directement sur le chemin de propagation avec un capillaire. (b) Mesure de l'épaisseur du film par profilométrie

### *Feutre et pinceau*

Un feutre et un pinceau ont également été utilisés. Le feutre est rempli de solution mésoporeuse dont la pointe s'imbibe. Grâce à la vis micrométrique, la pointe est placée au contact du capteur. Le pinceau est quant à lui trempé dans la solution.

La figure 2.15 montre les profils obtenus pour chaque dépôt. Les fibres du feutre ne permettent pas d'avoir un dépôt "propre" et les effets de bords engendrés par le pinceau ne sont pas négligeables.

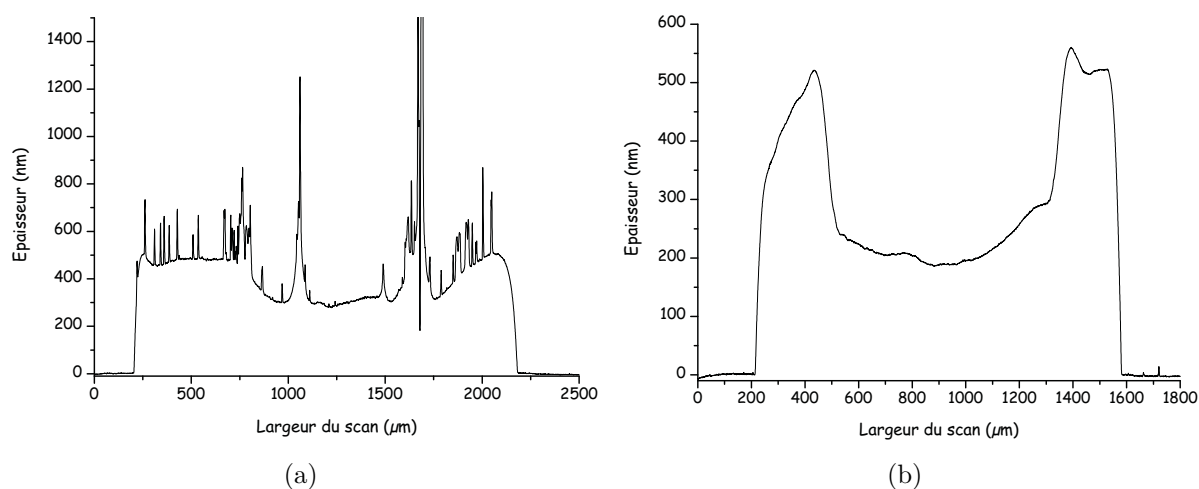


FIGURE 2.15 – Mesures de l'épaisseur de films mésoporeux réalisés (a) avec un feutre, et (b) avec un pinceau

### 2.3.3.3 Conclusions sur les méthodes de dépôt

Les techniques développées et présentées ci-dessus nécessitent encore des améliorations, en particulier celles utilisant la capillarité. Néanmoins, elles présentent des avantages évidents en termes de coût et de simplicité de mise en œuvre. Pour la suite de ces travaux, nous avons utilisé la méthode de masquage par Kapton car elle présente le meilleur compromis entre simplicité de mise en œuvre et homogénéité du film pour la réalisation de prototypes au laboratoire.

## 2.3.4 Dépôts de films d'oxyde mésoporeux

### 2.3.4.1 Dépôt d'un film d'oxyde de titane

Nous utilisons la technique de masquage par Kapton pour déposer la solution mésoporeuse. Outre sa facilité d'utilisation, le Kapton présente l'avantage d'être stable mécaniquement et chimiquement sur une large plage de température (-260 ° C à 400 ° C).

Après dépôt du Kapton, le capteur est nettoyé dans des bains d'acétone et d'éthanol, puis passé sous UV Ozone pendant 10 min afin d'assurer une bonne mouillabilité de la solution sur le substrat.

La solution est déposée par "spin coating" avec une accélération de 2000 rpm/s et une vitesse de 4000 rpm pendant 45 s. L'épaisseur du Kapton est de 50  $\mu\text{m}$ , il doit donc être immédiatement retiré après dépôt afin de limiter au maximum les effets de bord. Le capteur est ensuite mis dans une cloche à humidité (75 %HR) pendant 3 h. La couche est stabilisée sous étuve à 130 ° C pendant 24 h. Finalement, la cristallisation de la couche est assurée par le profil de cuisson suivant :

- montée en température de 4 ° C/min jusqu'à 400 ° C
- palier à 400 ° C pendant 5 h
- descente de 4 ° C/min jusqu'à température ambiante

La mise au point du protocole de cuisson a été une étape critique. En effet, les protocoles habituellement utilisés pour ces matériaux préconisent une cuisson à au moins 500 ° C afin d'assurer une cristallisation optimale du film. Or, la température de transition de phase du quartz est de 573 ° C. Pour éviter la dégradation du substrat, nous avons choisi de limiter la température de cuisson à 400 ° C, avec un plateau suffisamment long pour obtenir un film cristallisé.

L'épaisseur du film réalisé est mesurée avec un profilomètre à stylet (VEECO Dektak 150) (Figure 2.16). Le film présente une épaisseur de 100 nm avec une bonne homogénéité. On peut néanmoins observer des effets de bords liés au Kapton malgré son retrait directement après le dépôt de la solution.



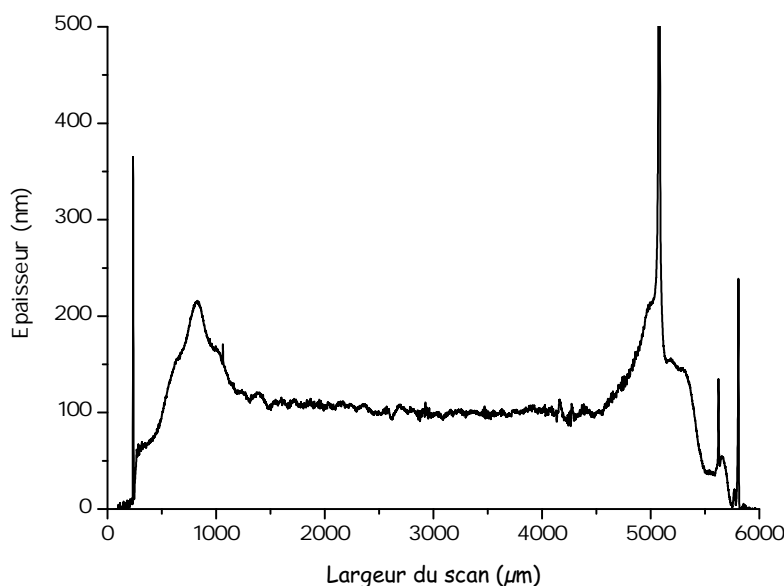


FIGURE 2.16 – Épaisseur de la couche mésoporeuse d'oxyde de titane mesurée par profilométrie

### 2.3.4.2 Élaboration d'un film bi-couche d'oxyde de silice

Nous présentons dans cette partie le développement d'un capteur recouvert d'un film sensible bi-couche de silice (Figure 2.17). Pour cela, nous utilisons deux solutions de silice contenant des tensioactifs différents, CTAB pour la première couche dénommée CS, et F127 pour la seconde (appelée FS). Ces différents tensioactifs assurent la formation de pores de tailles différentes. Classiquement, le F127 permet la formation de pores plus gros que ceux réalisés avec le CTAB [BOI05].



FIGURE 2.17 – Schéma du capteur bicouche CS-FS

De même que précédemment, les transducteurs sont protégés par du Kapton lors du dépôt et le capteur est nettoyé dans des bains successifs d'acétone et d'éthanol, puis passé sous UV Ozone (Jelight, UVO-cleaner) afin d'assurer la mouillabilité de la solution mésoporeuse sur la couche guidante de silice du dispositif.

Une première solution de silice (CS) est déposée par "spin-coating" avec une accéléra-

tion de 2000 rpm/s et une vitesse de 4000 rpm pendant 45 s. Le Kapton est rapidement retiré et le capteur placé dans une cloche à humidité (75 % HR) pendant 3 h. Le film est ensuite stabilisé à 60 °C pendant 24 h puis à 130 °C également pendant 24 h et enfin à 200 °C pendant 2 h afin d'obtenir un film structuré mais sans libérer les pores qui seraient alors remplis par le dépôt suivant [FUE08]. Celui-ci est réalisé avec une solution de silice à base de F127 (FS) et également déposé par "spin-coating" (paramètres identiques à ceux du premier dépôt) après avoir de nouveau protégé les IDTs par un masque Kapton, puis placé sous humidité. La stabilisation du film est effectuée à 130 °C pendant 8 h. Un traitement thermique final achève la structuration des films et libère les pores (1 °C/min jusqu'à 400 °C pendant 5 h).

Le tableau 2.3 présente une synthèse des protocoles de dépôts relatifs à l'élaboration des dispositifs présentés ci-avant.

	<b>Capteur Couche titane</b>	<b>Capteur Bi-couche Silice</b>
<b>1 - Préparation du capteur</b>	- Bains acétone puis éthanol (5 min) - UV-Ozone (10 min) - Protection des IDTs par Kapton	- Bains acétone puis éthanol (5 min) - UV-Ozone (10 min) - Protection des IDTs par Kapton
<b>2 - Dépôt de la solution mésoporeuse</b>	Spin-coating : - accélération : 2000 rpm/s - vitesse : 4000 rpm/s - durée : 45 s	<b>Couche 1</b> ; spin-coating : - accélération : 2000 rpm/s - vitesse : 4000 rpm/s - durée : 45 s
<b>3 - Hydrolyse du film</b>	Sous cloche à humidité : - 75% HR pendant 3 h	Sous cloche à humidité : - 75% HR pendant 3 h
<b>4 - Stabilisation du film</b>	Enceinte thermique : - 130 °C pendant 24 h	Enceinte thermique : - 60 °C pendant 24 h - 130 °C pendant 24 h - 200 °C pendant 2h
		<b>Couche 2</b> ; spin-coating Etapes 2, 3, 4 (130 °C pendant 8 h)
<b>5 - Traitement thermique final</b>	Four à moufle : - montée en température : 4 °C/min - 400 °C pendant 5 h - descente en température : 4 °C/min	Four à moufle : - montée en température : 1 °C/min - 400 °C pendant 5 h - descente en température : 1 °C/min

TABLE 2.3 – Synthèse des protocoles des capteurs recouverts d'un film de TiO<sub>2</sub> et d'un film bi-couche de SiO<sub>2</sub>

## 2.4 Caractérisations électriques

Différentes caractérisations électriques du capteur ont été effectuées sous analyseur de réseau (ANRITSU, SCORPION MS462xx Series, Vector Network Measurement Systems, Morgan Hill, CA) avant et après dépôt de la couche sensible.

Ces caractérisations permettent de vérifier le fonctionnement du capteur "nu" lors de sa réception car divers défauts de fabrication peuvent apparaître tels que des courts-circuits sur les peignes interdigités ou encore des problèmes d'accroche du  $\text{SiO}_2$  sur les métallisations (Figure 2.18). Ce dernier problème a, par ailleurs, pu être résolu en ajoutant une couche de Titane supplémentaire sur les métallisations Ti/Au.

Ces caractérisations permettent également de s'assurer que les pertes engendrées par le dépôt de la couche sensible restent acceptables pour un fonctionnement avec la boucle d'oscillation (cf. 3.2.1).

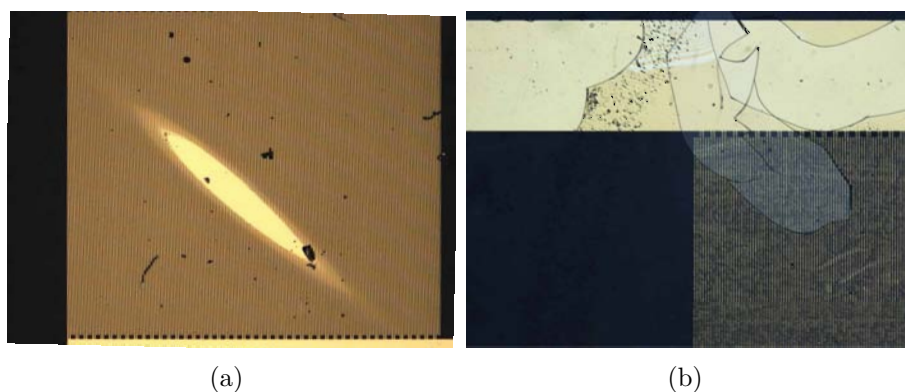


FIGURE 2.18 – Exemples de défauts de fabrication sur les capteurs. (a) Court-circuit sur un transducteur. (b) Problème d'accroche du  $\text{SiO}_2$  sur la métallisation

### 2.4.1 Réponse fréquentielle

Le capteur est inséré dans une cellule de test métallique reliée à la masse, faisant office de cage de Faraday et permettant ainsi d'isoler le capteur de toutes perturbations électromagnétiques. De plus, un joint d'étanchéité atténue l'influence d'ondes parasites telles que les réflexions de bords.

La figure 2.19 présente la réponse en transmission  $S_{21}$  en gain et en phase du capteur avant et après dépôt de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux. La réponse en gain montre une fréquence de résonance proche de 118 MHz. On observe une augmentation des pertes de 6 dB et une variation de la fréquence de résonance du capteur d'environ 680 kHz. Dans les deux cas, la ligne de base, qui représente le niveau de bruit, est rejetée à 25 dB du lobe principal.

On note une bonne linéarité de la phase dans la bande de transmission ce qui est typique d'une ligne à retard.

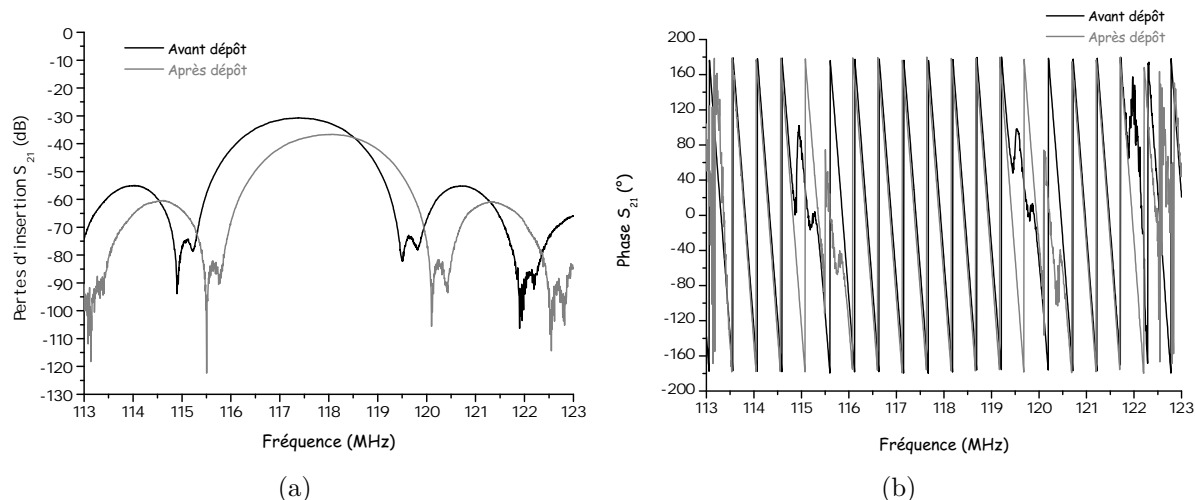


FIGURE 2.19 – Réponse en transmission  $S_{21}$  en gain (a) et en phase (b) du capteur avant et après dépôt d'oxyde de titane mésoporeux (100 nm)

La figure 2.20 présente l'évolution de la réponse en transmission  $S_{21}$  en gain du capteur avant et après dépôt des couches CS et FS. On observe une faible variation de la fréquence de résonance et des pertes lors du dépôt de la première couche. En revanche, la réponse après dépôt de la deuxième couche montre une augmentation des pertes de 6 dB et une variation de fréquence de 410 kHz.

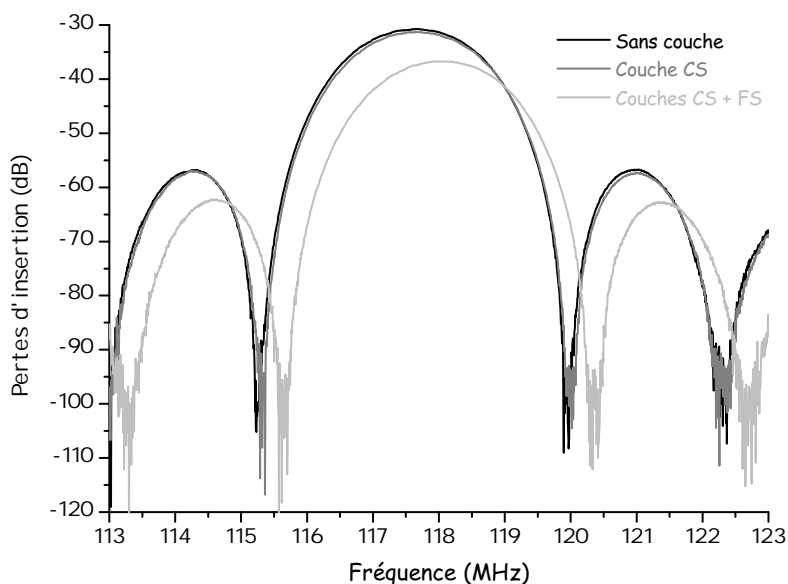


FIGURE 2.20 – Évolution de la réponse en transmission  $S_{21}$  du capteur sans couche sensible puis avec une couche CS et les couches CS + FS

Ces variations de pertes et de fréquence étant proches de celles observées avec le film de  $\text{TiO}_2$  et ayant lieu après la cuisson finale de l'ensemble du film bi-couche, il nous a paru intéressant de vérifier si elles étaient dues uniquement au dépôt du film en lui-même, ou si la cuisson finale du dispositif avait un impact sur ces variations. Pour cela, nous avons soumis un capteur "nu" à une température de  $400^\circ\text{C}$  pendant 1 h, puis nous avons comparé sa réponse fréquentielle avant et après traitement thermique. La figure 2.21 présente l'évolution de la réponse en transmission  $S_{21}$  de ce dispositif.

De même que précédemment, les pertes d'insertion ont augmenté (6 dB), ainsi que la fréquence de résonance (406 kHz). Cette augmentation de fréquence s'explique par une évolution de la rigidité et de la densité du film de  $\text{SiO}_2$  due au traitement thermique appliqué. En effet, des simulations de l'évolution de ces paramètres (le simulateur utilisé est décrit dans la Chapitre 3) ont montré que la fréquence de résonance augmente lorsque la densité du film diminue et que sa rigidité augmente.

Nous pouvons ainsi estimer que le dépôt du film mésoporeux n'influe que très peu sur la réponse fréquentielle des capteurs, l'évolution observée étant principalement due au traitement thermique appliqué ( $400^\circ\text{C}$  pendant 1 h).

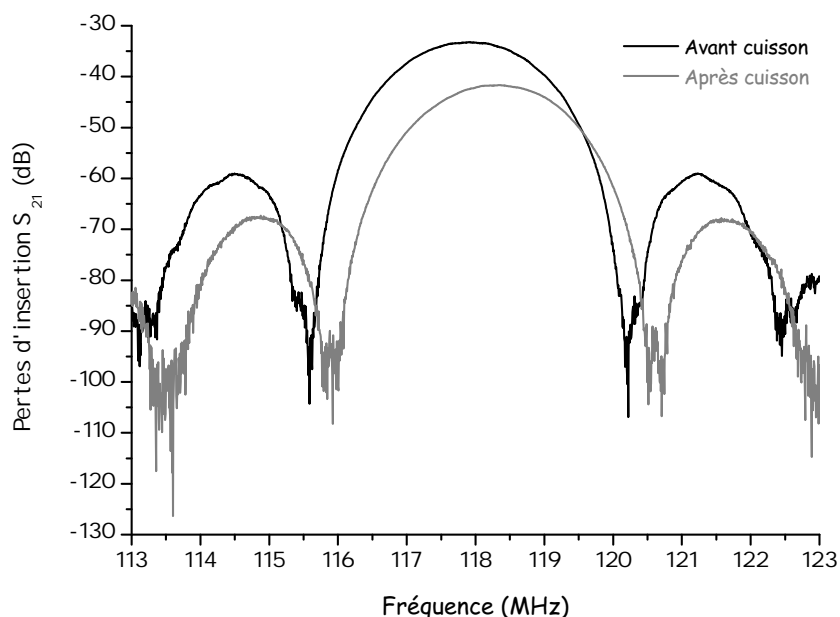


FIGURE 2.21 – Évolution de la réponse en transmission  $S_{21}$  d'un capteur soumis à un traitement thermique ( $400^\circ\text{C}$  pendant 1 h)

### 2.4.2 Réponse temporelle

Il est également intéressant d'observer la réponse temporelle du capteur après dépôt (Figure 2.22). Elle est obtenue par transformée de Fourier inverse grâce à un algorithme implémenté dans l'analyseur de réseau.

L'onde électromagnétique se propage quasi-instantanément (à la vitesse de la lumière) et est donc peu retardée (marqueur 2). Elle est complètement atténuée grâce au boîtier métallique. Le pic principal observé représente la propagation de l'onde acoustique (marqueur 1). Il présente un retard de 1,98  $\mu\text{s}$  qui correspond au temps que met l'onde à se propager entre les transducteurs d'entrée et de sortie. Ce retard est évalué par la relation suivante :

$$\tau = \frac{L_{cc}}{V_p} \quad (2.7)$$

avec :

- $L_{cc}$  : la distance centre à centre des transducteurs
- $V_p$  : la vitesse de phase de l'onde

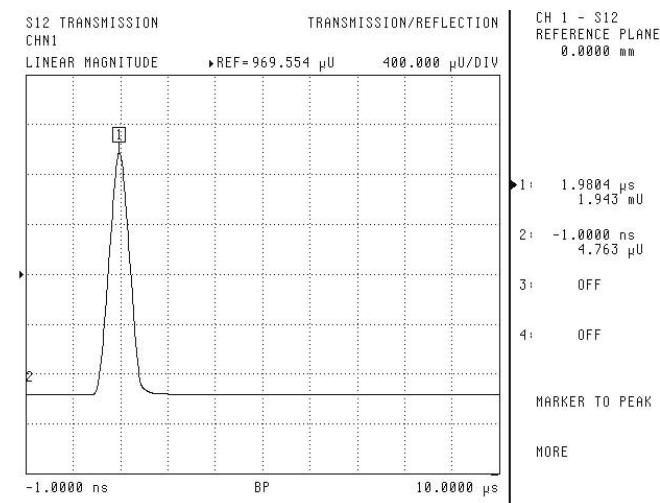


FIGURE 2.22 – Réponse temporelle du capteur après dépôt d'oxyde de titane mésoporeux

### 2.4.3 Abaque de Smith

Un autre aspect à prendre en compte lors de la caractérisation électrique de ces dispositifs est la réponse en réflexion en entrée ( $S_{11}$ ) et en sortie ( $S_{22}$ ). La ligne à retard étant symétrique, les paramètres d'entrée et de sortie sont identiques. Le  $S_{11}$  est représenté sur un abaque de Smith (Figure 2.23). On observe un dispositif de type capacitif, ce qui correspond bien au comportement de peignes interdigités [IGR04]. Nous pouvons également

observer une boucle correspondant à un minimum de réflexion et caractéristique d'une transmission d'onde.

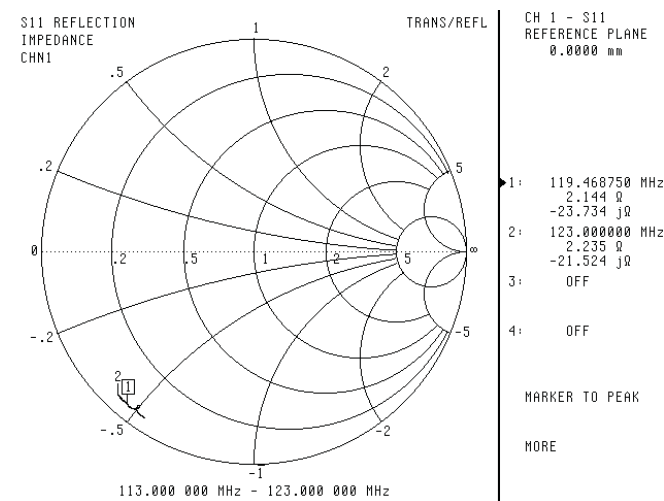


FIGURE 2.23 – Réponse en réflexion du capteur après dépôt d'oxyde de titane mésoporeux

## Conclusion

Ce chapitre a présenté les caractéristiques des dispositifs à ondes acoustiques. Nous nous sommes, en particulier, intéressés aux dispositifs à ondes de Love présentant une sensibilité gravimétrique importante. Différentes techniques de dépôt des solutions mésoporeuses ont été développées dans le but d'obtenir des films homogènes, sans effet de bord et d'épaisseurs contrôlées. Notre choix s'est porté sur le procédé de masquage par Kapton, simple à mettre en œuvre et donnant des résultats suffisants pour la réalisation de prototypes de laboratoire. Nous avons ensuite décrit le développement de capteurs recouverts d'une couche sensible d'oxyde de titane et d'un film bi-couche de silice avec cette technique. Puis nous avons présenté leurs caractéristiques électriques. Ces dernières ont montré l'influence non négligeable du traitement thermique sur la réponse fréquentielle des dispositifs.

Ainsi, nous avons vu que le traitement thermique appliqués aux dispositifs induit des pertes d'insertion d'environ 6 dB. Si les pertes des dispositifs sont trop élevées, le fonctionnement des oscillateurs dans lesquels ils sont insérés pourrait s'en trouver perturbé (compensation maximale des pertes de 45 dB). Nous envisageons donc dans un futur proche de développer un nouveau protocole de cuisson en étudiant l'impact des différents paramètres (rampe de température, température maximale, durée du plateau) sur la réponse en transmission du capteur.

# Chapitre 3

## Caractérisation des propriétés mécaniques d'oxyde de titane mésoporeux

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Modélisation de la propagation d'ondes de Love . . . . .</b>	<b>64</b>
3.1.1	Propagation dans un solide . . . . .	64
3.1.2	Résolution matricielle . . . . .	66
3.1.3	Le logiciel LoveCad . . . . .	68
<b>3.2</b>	<b>Caractérisation des films de titane et de silice sous humidité</b>	<b>71</b>
3.2.1	Description du banc de mesure . . . . .	71
3.2.2	Mesures ellipsométriques . . . . .	72
3.2.3	Mesures acoustiques . . . . .	85
<b>3.3</b>	<b>Extraction des propriétés mécaniques du film de TiO<sub>2</sub> par modèle multicouche . . . . .</b>	<b>87</b>
3.3.1	Simulation de la réponse fréquentielle du capteur sous humidité	88
3.3.2	Extraction du module de rigidité de la couche mésoporeuse . .	90

---



## Introduction

Ce chapitre présente une méthode de caractérisation du module de Young d'une couche d'oxyde mésoporeux lors d'un cycle de sorption d'humidité, par couplage entre porosimétrie ellipsométrique et ondes de Love.

Un banc de mesure a été développé pour l'évaluation du module de rigidité transverse du film soumis à une variation d'humidité. Il est constitué d'une part, d'un dispositif à ondes de Love recouvert d'une couche de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux dont les variations de la fréquence de résonance, induites par la présence d'eau dans le film, sont mesurées en temps réel et d'autre part, d'un ellipsomètre permettant d'obtenir la porosité, la taille des pores, ainsi que l'épaisseur du film d'oxyde de titane.

Nous présentons dans un premier temps les résultats issus des mesures ellipsométriques et acoustiques pour le film de titane et pour le film bi-couche de silice mis au point et présentés dans le chapitre précédent.

D'autre part, un logiciel de simulation de la propagation des ondes de Love dans une structure multicouche (LoveCAD, développé au laboratoire par P. Mazein [TPM]), a permis, en intégrant les données issues des mesures ellipsométriques, de déterminer l'évolution du module de rigidité du film mésoporeux de  $\text{TiO}_2$ , au cours de la sorption, par couplage entre simulation et détection acoustique.

## 3.1 Modélisation de la propagation d'ondes de Love

### 3.1.1 Propagation dans un solide

Le référentiel utilisé pour définir les équations de propagation est donné Figure 3.1. La propagation des ondes se fait selon  $x_1$ . Les couches étant empilées, le déplacement transverse horizontal  $u_2$  des particules en fonction de la position de la particule selon  $x_3$ , c'est-à-dire  $u_2(x_3)$ , doit être décrite.

Le vecteur décrivant la propagation de l'onde  $\vec{u}$  est exprimé par :

$$\vec{u} = \vec{\alpha}.e^{jk_1(V_p.t - x_1 - \beta.x_3)} \quad (3.1)$$

avec :

- $\alpha$ , l'amplitude du vecteur de polarisation
- $k_1$ , la composante du vecteur d'onde dans la direction de propagation
- $k_3$ , la composante du vecteur d'onde dans la direction normale au plan des couches
- $V_p = \frac{\omega}{k_1}$ , la vitesse de phase de l'onde
- $\beta = \frac{k_3}{k_1}$

- $\omega$ , la pulsation angulaire
- $t$ , le temps

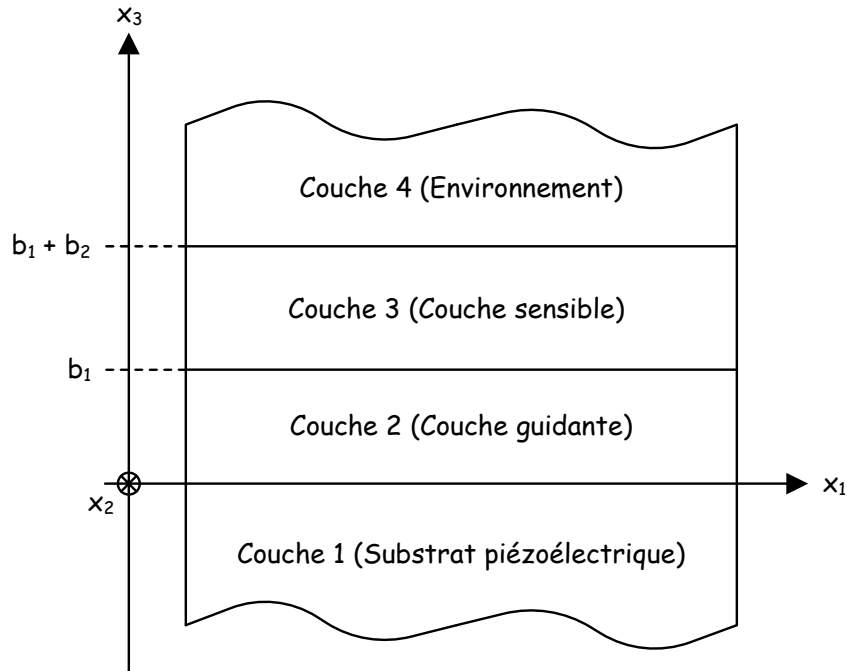


FIGURE 3.1 – Orientation de la structure multicouche à ondes de Love

La loi de Hooke généralisée permet d'obtenir le tenseur des contraintes  $T_{ij}$  [ROY96] :

$$T_{ij} = C_{ijkl} \frac{\partial U_1}{\partial x_k} + e_{kij} \frac{\partial \Phi}{\partial x_k} \quad (3.2)$$

avec :

- $C_{ijkl}$ , le tenseur de rigidité
- $e_{kij}$ , le tenseur de piézoélectricité
- $\Phi$ , le potentiel électrique

Le tenseur induction électrique  $D_j$  s'exprime par [ROY96] :

$$D_j = e_{jkl} \frac{\partial U_1}{\partial x_k} - \epsilon_{jk} \frac{\partial \Phi}{\partial x_k} \quad (3.3)$$

avec  $\epsilon_{jk}$ , le tenseur de permittivité.

Le principe fondamental de la dynamique :

$$\sum \vec{F} = \rho \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} \quad (3.4)$$

et l'équation de Poisson (en l'absence de charges électriques) :

$$\frac{\partial D_i}{\partial x_i} = 0 \quad (3.5)$$

amènent au système décrivant les équations de propagation dans le milieu solide [ROY96] :

$$\begin{cases} \rho \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 U_1}{\partial x_j \partial x_k} + e_{kij} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} \\ e_{jkl} \frac{\partial^2 U_1}{\partial x_j \partial x_k} - \epsilon_{jk} \frac{\partial \Phi}{\partial x_j \partial x_k} = 0 \end{cases} \quad (3.6)$$

### 3.1.2 Résolution matricielle

#### 3.1.2.1 Amplitude des déplacements

L'équation (3.1) peut être écrite sous forme matricielle :

$$[u] = [A_u] [\alpha] \quad (3.7)$$

avec :

- $[u]$ , le vecteur déplacement qui comprend les amplitudes du déplacement mécanique et le potentiel électrique  $\Phi$
- $[A_u]$ , les polarisations
- $[\alpha]$ , les amplitudes des déplacements

Les éléments de la matrice  $[A_u]$  sont des polynômes du second degré en  $\beta$ . Pour résoudre le système (3.7), il faut s'assurer qu'il existe au moins une solution, c'est à dire que le déterminant de la matrice  $[A_u]$  peut s'annuler. Dans le cas général, le déterminant est un polynôme d'ordre 8 en  $\beta$ .

#### 3.1.2.2 Contraintes associées

Les couches de la structure étant empilées selon l'axe  $x_3$ , la continuité aux interfaces est étudiée pour les composantes  $T_{3j}$  et  $D_3$ . On reporte  $[\alpha]$  dans les équations (3.2) et (3.3). On obtient alors :

$$\begin{bmatrix} T_{31} \\ T_{32} \\ T_{33} \\ D_3 \end{bmatrix} = [A_T] \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

### 3.1.2.3 Matrice d'état d'une couche

La matrice d'état est la matrice qui donne l'amplitude des contraintes et des déplacements en fonction de la position dans le matériau.

$$\begin{bmatrix} U_1 \\ U_2 \\ U_3 \\ \Phi \\ T_{31} \\ T_{32} \\ T_{33} \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} & \alpha_{14} & \alpha_{15} & \alpha_{16} & \alpha_{17} & \alpha_{18} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} & \alpha_{24} & \alpha_{25} & \alpha_{26} & \alpha_{27} & \alpha_{28} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} & \alpha_{34} & \alpha_{35} & \alpha_{36} & \alpha_{37} & \alpha_{38} \\ \alpha_{41} & \alpha_{42} & \alpha_{43} & \alpha_{44} & \alpha_{45} & \alpha_{46} & \alpha_{47} & \alpha_{48} \\ T_{31_1} & T_{31_2} & T_{31_3} & T_{31_4} & T_{31_5} & T_{31_6} & T_{31_7} & T_{31_8} \\ T_{32_1} & T_{32_2} & T_{32_3} & T_{32_4} & T_{32_5} & T_{32_6} & T_{32_7} & T_{32_8} \\ T_{33_1} & T_{33_2} & T_{33_3} & T_{33_4} & T_{33_5} & T_{33_6} & T_{33_7} & T_{33_8} \\ D_{3_1} & D_{3_2} & D_{3_3} & D_{3_4} & D_{3_5} & D_{3_6} & D_{3_7} & D_{3_8} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \zeta_1 \cdot e^{j.k_1} \cdot \beta_1 \cdot x_3 \\ \zeta_2 \cdot e^{j.k_1} \cdot \beta_2 \cdot x_3 \\ \zeta_3 \cdot e^{j.k_1} \cdot \beta_3 \cdot x_3 \\ \zeta_4 \cdot e^{j.k_1} \cdot \beta_4 \cdot x_3 \\ \zeta_5 \cdot e^{j.k_1} \cdot \beta_5 \cdot x_3 \\ \zeta_6 \cdot e^{j.k_1} \cdot \beta_6 \cdot x_3 \\ \zeta_7 \cdot e^{j.k_1} \cdot \beta_7 \cdot x_3 \\ \zeta_8 \cdot e^{j.k_1} \cdot \beta_8 \cdot x_3 \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

Où les coefficients  $\zeta_i$  sont des coefficients de pondération de chacune des ondes partielles. Nous pouvons ré-écrire la matrice d'état de manière plus compacte en faisant apparaître la matrice de transfert :

$$P(x_3) = X.W(x_3).\zeta \quad (3.10)$$

avec :

- $P$ , le vecteur d'état
- $X$ , la matrice 8x8 des amplitudes des déplacements et des contraintes
- $W(x_3)$ , une matrice diagonale 8x8 contenant les termes de phase
- $\zeta$ , le vecteur colonne des coefficients de pondération des ondes partielles  $\zeta_i$

### 3.1.2.4 Matrice de transfert d'une couche

La matrice de transfert est la matrice qui donne le vecteur d'état en un point de la couche, d'épaisseur  $h$ , connaissant le vecteur d'état à l'origine :

$$P(h) = T(h).P(0) \quad (3.11)$$

Exprimons maintenant le vecteur d'état en  $x = 0$  et en  $x = h$  :

$$P(0) = X.\zeta \quad (3.12)$$

puisque  $W(0)$  est la matrice identité, et :

$$P(h) = X.W(h).\zeta \quad (3.13)$$

Nous obtenons alors :

$$X.W(h).\zeta = T(h).X.\zeta \quad (3.14)$$

qui se simplifie et donne l'expression de la matrice de transfert d'une couche d'épaisseur  $h$ , d'une face de la couche à l'autre :

$$T(h) = X.W(h).X^{-1} \quad (3.15)$$

### 3.1.2.5 Modèle final de la structure multicouche

La matrice de transfert globale  $T_{globale}$  est obtenue en multipliant les matrices de transfert de chacune des couches.

$$P_{sup} = T_{globale}.P_{sub} \quad (3.16)$$

avec :

- $P_{sub}$ , la matrice d'état du milieu semi-infini inférieur (substrat)
- $P_{sup}$ , la matrice d'état du milieu semi-infini supérieur (environnement)

La dernière étape consiste à substituer  $P_{sub}$  et  $P_{sup}$  dans l'équation (3.10) :

$$X_{sup}.W_{sup}(x_3).\zeta_{sup} = T_{globale}.X_{sub}.W_{sub}(x_3).\zeta_{sub} \quad (3.17)$$

$W_{sup}$  et  $W_{sub}$  sont considérées comme des matrices unités car on se situe à l'origine des deux couches semi-infinies. On peut donc écrire :

$$\zeta_{sup} = X_{sup}^{-1}.T_{globale}.X_{sub}.W_{sub}(x_3).\zeta_{sub} = T_{structure}.\zeta_{sub} \quad (3.18)$$

L'équation (3.18) possède une solution si le déterminant de  $T_{structure}$  est nul pour une vitesse de phase  $V_p$  donnée.

## 3.1.3 Le logiciel LoveCad

### 3.1.3.1 Présentation du logiciel

Le simulateur utilisé dans ces travaux a été développé au laboratoire au cours de la thèse de P. Mazein [TPM], son but étant la détermination de la vitesse de phase d'une

structure multicouche à ondes de Love (Figure 3.2). Il est programmé sous environnement Matlab et implémente le modèle des matrices de transfert présenté précédemment.

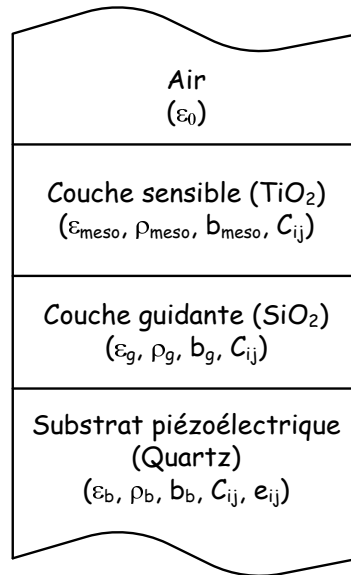


FIGURE 3.2 – Modèle multicouche d'un capteur à ondes de Love avec les paramètres associés à chaque couche :  $\epsilon$  : la permittivité ;  $\rho$  : la densité ;  $b$  : l'épaisseur ;  $C_{ij}$  : le tenseur de rigidité ;  $e_{ij}$  : le tenseur de piézoélectricité

L'interface de simulation du logiciel offre la possibilité de faire varier au choix un ou deux paramètres parmi les suivants :

- Les angles d'Euler du substrat piézoélectrique  $(\phi, \theta, \psi)$
- Le module de rigidité  $C_{44}$  de chacune des couches
- La masse volumique  $\rho$  de chacune des couches
- L'épaisseur  $b$  de chacune des couches, sauf celle du substrat considérée comme semi-infinie
- La température de référence  $T_0$
- La longueur d'onde  $\lambda$

Les paramètres de chaque matériau sont définis dans un fichier de données qui comprend (cf. Annexe A) :

- le tenseur de rigidité  $C_{ij}$  6x6
- le tenseur de piézoélectricité  $e_{ij}$  3x6 pour le substrat
- le tenseur de permittivité  $\epsilon_{ij}$  3x3
- la température de référence  $T_0$
- le tenseur des coefficients de température sur la rigidité 6x6
- les coefficients de dilatation

Le film d'oxyde de titane étant considéré cubique et isotrope [GRO03], son tenseur de rigidité  $C_{ij}$  peut s'écrire de la manière suivante [ROY00] :

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (3.19)$$

Où les coefficients  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  dépendent directement du module de Young  $E$  et du coefficient de Poisson  $\nu$  [ROY00] :

$$C_{11} = \frac{E(1 - \nu)}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \quad (3.20)$$

$$C_{12} = \frac{E\nu}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \quad (3.21)$$

$$C_{44} = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (3.22)$$

### 3.1.3.2 Simulation d'une structure multicouche à ondes de Love

Afin d'effectuer les simulations, il convient de décrire les différentes couches de la structure et de préciser les valeurs de chacun des paramètres associés à ces dernières. Notons que la couche de  $\text{SiO}_2$  n'est pas parfaitement homogène sur l'ensemble du capteur, ainsi la valeur de l'épaisseur de la couche guidante est un point très critique. En effet, lors des simulations, une variation sur l'épaisseur de 100 nm entraîne une variation de fréquence de 250 kHz. La température et la longueur d'onde doivent être précisées. Une fois la vitesse de phase  $V_p$  calculée, la fréquence de résonance de la structure est obtenue par la relation suivante :

$$f_0 = \frac{V_p}{\lambda} \quad (3.23)$$

Cependant, il est indispensable de raisonner en termes de variation de fréquence afin de s'affranchir au maximum des incertitudes liées au procédé de fabrication et à la mesure de l'épaisseur de la couche guidante. Pour cela deux structures doivent être définies lors des simulations. L'interface du logiciel ne le permettant pas, un script Matlab (Annexe B) a été développé. Une première structure sert de référence et au moins un paramètre de la

deuxième structure varie. De cette manière nous obtenons la vitesse de phase de chaque structure. La variation de fréquence  $\Delta f$  entre les deux structures se calcule alors de la manière suivante :

$$\Delta f = \frac{V_g}{V_1} \cdot \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot f_0 \quad (3.24)$$

avec :

- $V_g$  : la vitesse de groupe de la structure de "référence"
- $V_1$  : la vitesse de phase de la structure de "référence"
- $V_2$  : la vitesse de phase de la structure modifiée
- $f_0 = \frac{V_1}{\lambda}$  : la fréquence de résonance du dispositif

## 3.2 Caractérisation des films de titane et de silice sous humidité

### 3.2.1 Description du banc de mesure

Afin de réaliser le couplage entre ondes de Love et porosimétrie ellipsométrique, un banc de mesure a été mis en place au LCMCP. Il est présenté Figure 3.3.

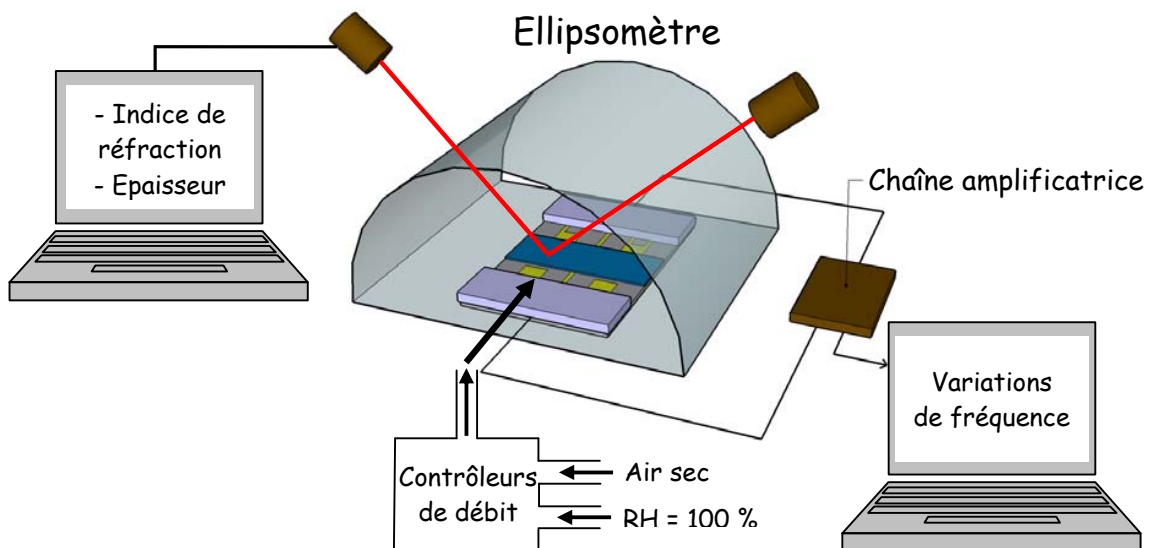


FIGURE 3.3 – Banc de mesure permettant les mesures conjointes par ellipsométrie et ondes de Love

Le capteur est inséré dans une cellule de mesure adaptée possédant une entrée de gaz et des ouvertures permettant le passage du faisceau de l'ellipsomètre et l'échappement du gaz. L'humidité est générée en portant à ébullition un ballon d'eau. Des contrôleurs de



débit massique de gaz sont commandés par PC et assurent le mélange air humide-air sec afin d'obtenir une valeur d'humidité précise. Cette dernière est contrôlée par un capteur résistif. Le flux délivré est constant et fixé à 5 L/min. L'humidité relative varie de 2% à 96% par paliers de 2% toutes les 30 s.

L'ellipsomètre mesure dans un premier temps l'évolution de l'épaisseur et l'indice de réfraction du film. Puis, l'isotherme de sorption du film, sa porosité, ainsi que la distribution de taille des pores, sont déterminées à l'aide de modèles numériques dédiés [BOI05]. Le module de Young du film est évalué par ellipsométrie lors de la condensation capillaire. L'évolution de la fréquence de résonance du dispositif est mesurée simultanément au cours de la sorption d'humidité.

### 3.2.2 Mesures ellipsométriques

Nous présentons, dans un premier temps, les isothermes de sorption résultant de la sorption d'un gaz par un matériau poreux, définies par l'IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry) [SIN85]. Les résultats des mesures ellipsométriques pour le film de titane sont ensuite présentés. Puis, l'étude de films bi-couches de silice et de titane, réalisée par [FUE08], sera présentée. Finalement, nous présentons les mesures ellipsométriques réalisées sur le film bi-couche de silice développé dans le Chapitre 2.

Le banc de mesure permet la caractérisation d'un film mésoporeux à température et pression ambiantes. Il est constitué de l'ellipsomètre, d'un générateur d'humidité et d'un capteur résistif mesurant le taux d'humidité relative fourni par le générateur. Le cycle de sorption d'un film poreux est obtenu plus rapidement (40 min) qu'avec la technique BET sous azote.

#### 3.2.2.1 Isothermes de sorption

La quantité  $HR = \frac{P}{P_0} * 100$ ,  $P$  étant la pression partielle du gaz appliqué et  $P_0$  sa pression de vapeur saturante à la température considérée, est égale à l'humidité relative dans le cas de l'eau, et donne lieu à différents types d'isothermes de sorption selon la texture poreuse du matériau adsorbant, et la nature des interactions adsorbant-adsorbat. L'IUPAC a proposé une classification de ces isothermes en six catégories représentées Figure 3.4 [SIN85].

L'isotherme de type I est obtenue dans le cas de films contenant principalement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus faibles que leur taille est petite. Elle est caractérisée par un plateau horizontal traduisant la saturation du film malgré l'augmentation de pression lorsque les micropores sont complètement remplis.

L'isotherme de type II caractérise les matériaux non poreux et macroporeux à la surface desquels, une fois la première monocouche adsorbée (point B), la couche s'épaissit progressivement.

L'isotherme de type III correspond aux mêmes matériaux mais dans le cas où il ne se forme pas de monocouche initiale. Ce type de courbure aux faibles pressions est en effet observé lorsque les interactions film-vapeur sont faibles, comme dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau sur une surface hydrophobe ("clustering").

L'isotherme d'adsorption de type IV est rencontrée dans le cas des matériaux mésoporeux. Aux faibles pressions elle est semblable à l'isotherme de type II, caractéristique d'une adsorption multi-moléculaire à la surface des mésopores. Pour les pressions plus élevées, un palier de saturation dont la longueur est très variable traduit l'adsorption brutale par condensation capillaire. La valeur du palier de saturation donne la porosité du film. On observe généralement une hystérésis entre la désorption et l'adsorption, dont la forme dépend de celle des pores.

L'isotherme de type V diffère de celle de type IV aux faibles pressions, indiquant l'adsorption d'une vapeur interagissant faiblement avec le film ("clustering").

Enfin, l'isotherme de type VI correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

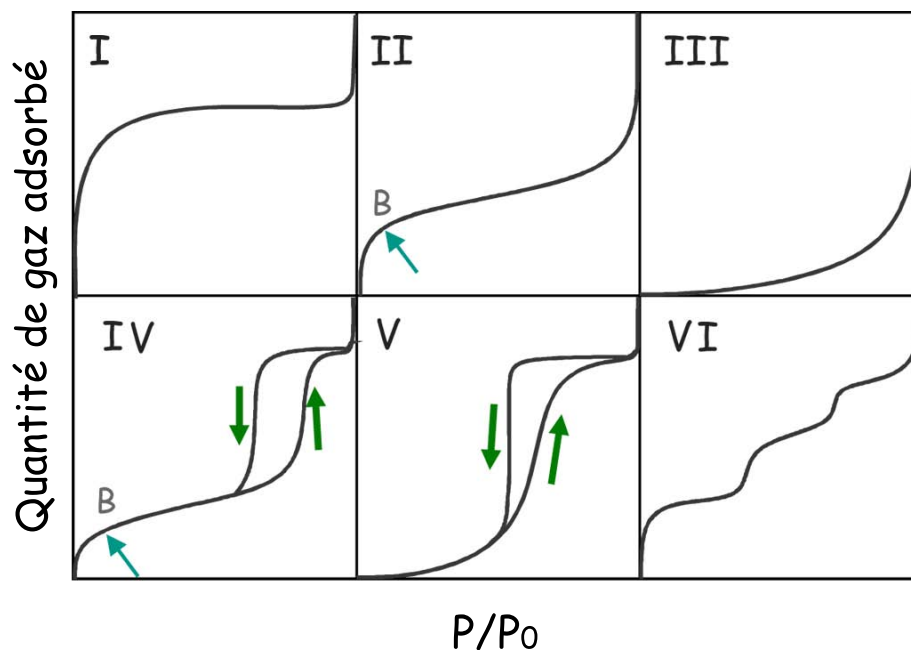
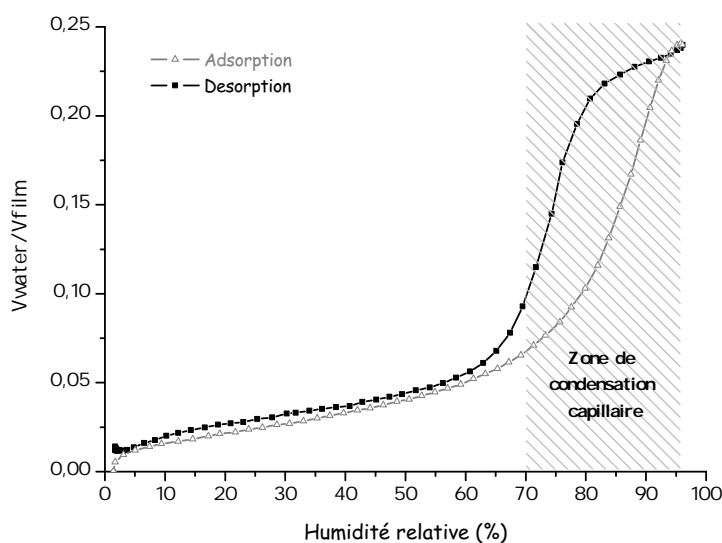


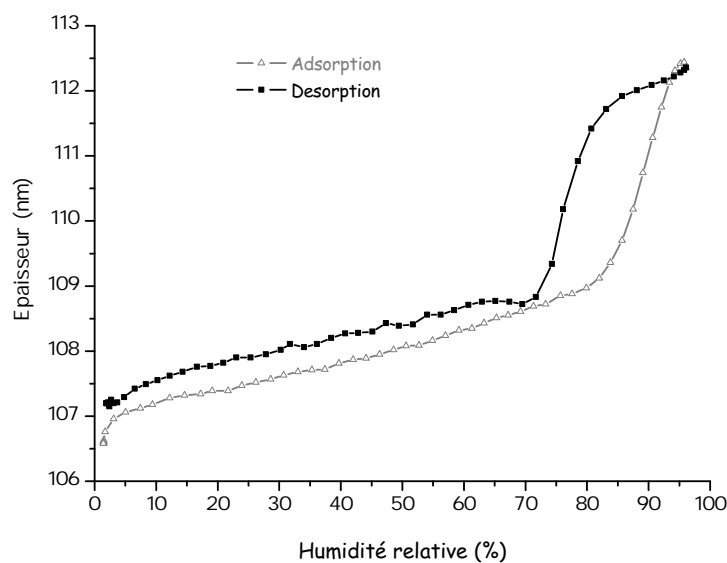
FIGURE 3.4 – Classification IUPAC des isothermes de physisorption (d'après [WEB8])

### 3.2.2.2 Caractérisation du film de titane réalisé

L'isotherme de sorption d'eau du film mésoporeux de  $\text{TiO}_2$ , fabriqué précédemment (cf. 2.3.4.1), est de type IV dans la classification IUPAC et montre que le film possède une porosité d'environ 25% (Figure 3.5), en accord avec les propriétés reportées dans la littérature [SAK06]. Le phénomène de condensation capillaire, mis en évidence par la brusque augmentation de la quantité d'eau adsorbée dans le film, apparaît au delà de 70% d'humidité relative [BRE09].



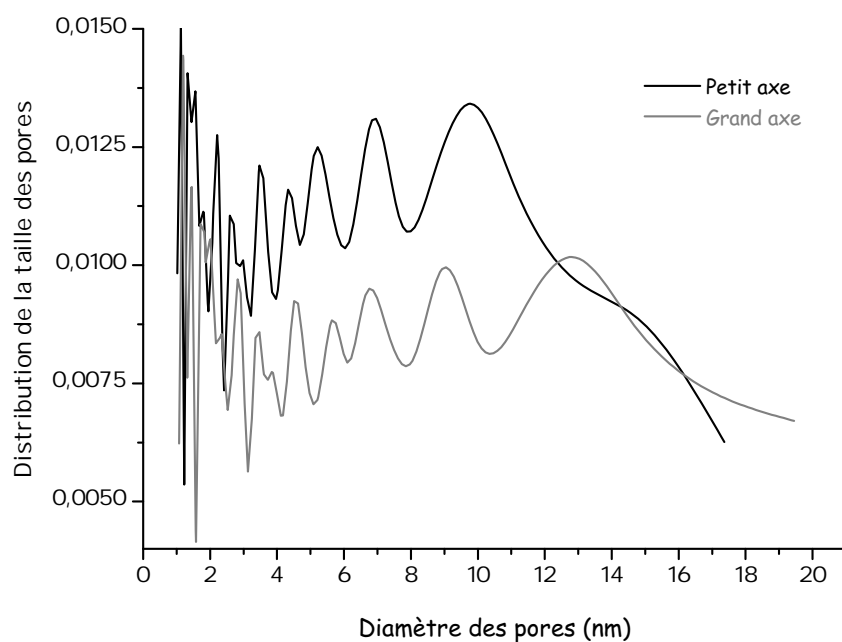
(a)



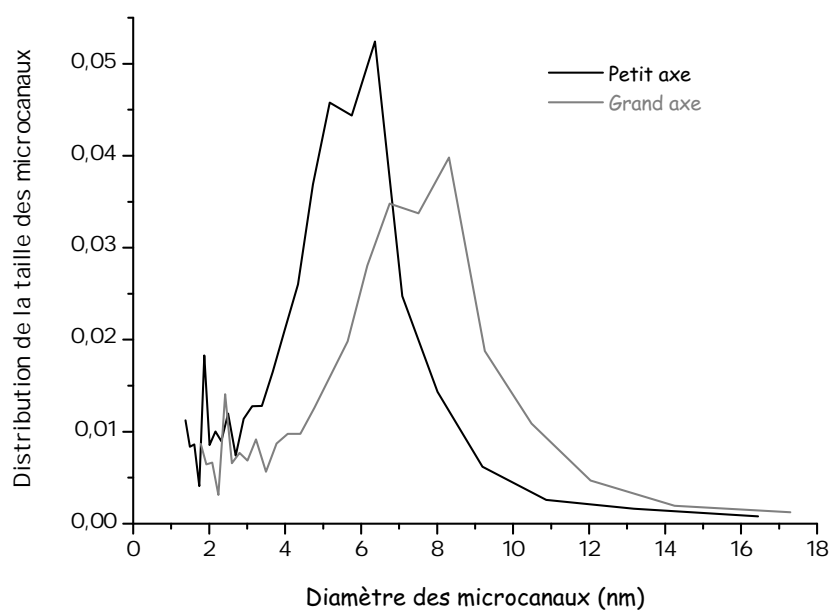
(b)

FIGURE 3.5 – (a) Isotherme de sorption et (b) évolution de l'épaisseur du film d'oxyde de titane mésoporeux mesurées par ellipsométrie @ 18 ° C

La répartition de la taille des pores n'est pas homogène et nous observons la présence de micropores à très basse pression relative (Figure 3.6). L'apparition de ces dernières est liée au gradient de température élevé et à la durée du palier appliqué lors de la cuisson de la couche [CRE03]. La majorité des pores présentent une taille de 9,8 nm x 12,8 nm, et celle des microcanaux est de 6,4 nm x 8,3 nm.



(a)



(b)

FIGURE 3.6 – Répartition de la taille (a) des pores et (b) des microcanaux du film de  $\text{TiO}_2$  mesurés par ellipsométrie @ 18 ° C

L'étude de l'épaisseur du film au cours du cycle d'adsorption est très riche en informations. L'épaisseur du film évolue entre 106,6 nm et 112,5 nm. Si le matériau était entièrement cristallisé, l'épaisseur du film devrait être constante de 5% à 70% HR et l'on devrait observer une contraction marquée puis une relaxation au-delà de cette valeur, liée à la condensation capillaire. Or, on observe une augmentation linéaire de l'épaisseur jusqu'à 85% d'humidité relative.

Par comparaison avec des études menées sur la cristallisation des films mesostructurés de  $\text{TiO}_2$  à différentes températures sur substrats de verre conducteur [LAN06] (Figure 3.7), on se rend compte que le "gonflement" observé au cours de l'exposition à l'humidité est caractéristique d'une structure de titane incomplètement cristallisée.

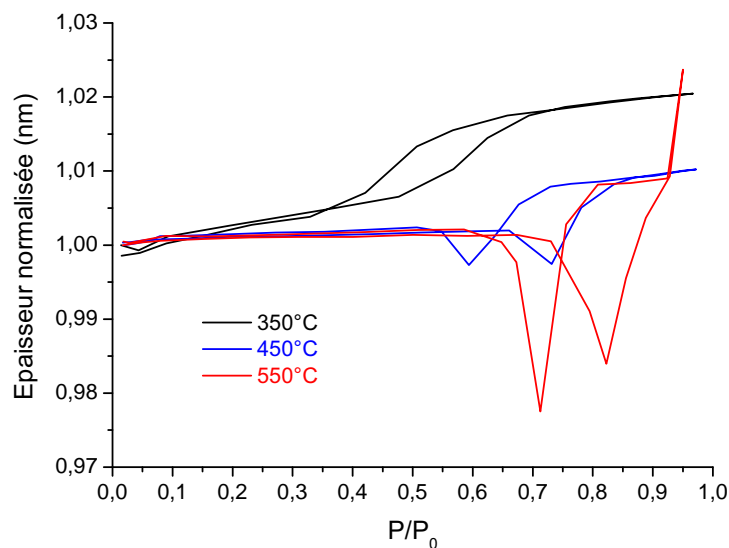


FIGURE 3.7 – Influence de la température de cristallisation sur l'évolution de l'épaisseur d'un film de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux en fonction du taux d'humidité appliqué, mesurée par ellipsométrie [LAN06]

De plus, bien que la température appliquée au film soit élevée, le fait qu'il soit déposé sur quartz semble limiter la cristallisation de la couche sensible. Dans la littérature, on constate que le coefficient de dilatation du substrat influe massivement sur le processus de cristallisation [BAS08] (Figure 3.8).

En effet, un décalage du début de la cristallisation vers les hautes températures ainsi qu'une durée de cristallisation allongée sont observés pour les substrats présentant un fort coefficient de dilatation thermique tels que le verre. Le coefficient de dilatation thermique du quartz alpha étant supérieur à celui du verre (respectivement  $13,71 \cdot 10^{-6} / \text{K}$  et  $8,5 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ ), une cristallisation incomplète du film mésoporeux est donc une explication cohérente avec le comportement en dilatation observé lors de la sorption d'eau.

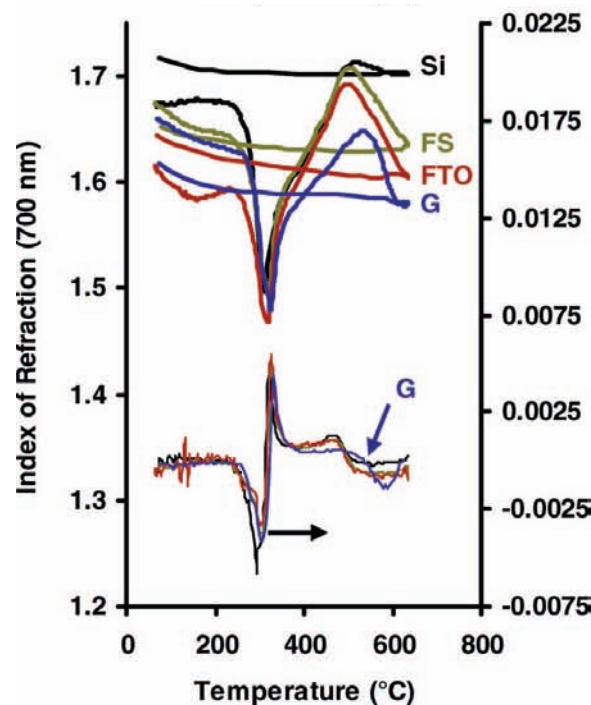


FIGURE 3.8 – Évolution de l'indice de réfraction (mesuré par ellipsométrie) et de sa dérivée en fonction de la température pour des films de titane mésoporeux déposés sur différents substrats : wafer de silicium (Si), silice fondue (FS), oxyde d'étain dopé au fluor (FTO), et verre (G) [BAS08]

Un film incomplètement cristallisé implique que des joints de grains (entre les cristaux) amorphes assurent la cohésion de la structure du film. Ainsi, le film est une couche composite cristalline/amorphe. De ce fait, l'interprétation de l'isotherme est plus difficile. En effet, lors de sa synthèse, un matériau  $\text{TiO}_2$  mésostructuré passe par la condensation sol-gel progressive de centres de titane en solution pour former une architecture de titane amorphe. La réticulation progressive de ce réseau inorganique au cours du traitement thermique s'accompagne d'une forte contraction du matériau formé. Dans le cas des films déposés sur un substrat, cette contraction ne peut pas se faire dans le plan du substrat (le film y est lié par liaisons covalentes), l'intégralité de cette contraction est donc reportée dans la direction normale au substrat. Il en résulte que le film amorphe formé avant cristallisation est très fortement contraint dans le plan du substrat, ce qui peut parfois conduire à une courbure du substrat lorsque celui-ci est trop fin. Lors de la cristallisation, ces contraintes, que l'on peut appeler "stress sol-gel", sont progressivement relaxées en raison des réarrangements de matière induits par cette transformation. Dans notre cas, un film sensible partiellement cristallisé conservera donc une partie de cette tension parallèle au substrat. Son comportement en dilatation s'en trouve affecté dans une large mesure, en particulier à l'interface avec le capteur.

Ainsi, les variations d'épaisseur mesurées au cours de la sorption d'humidité comportent une contribution complexe :

- à basse pression relative (inférieure à 2,3% HR), un gonflement est induit par l'adsorption de molécules d'eau dans les micropores (dû à un phénomène connu sous le nom de "pression de gonflement").
- lors de la condensation capillaire de l'eau dans les mésopores, une contraction est due aux variations de pression de part et d'autre des ménisques liquides d'eau formés (rationalisés par la loi de Kelvin-Laplace [MOG02]). Cette contribution se manifeste faiblement lorsqu'une multicouche de molécules d'eau se forme à la surface des mésopores du matériau poreux (se comportant comme une couche d'eau liquide), et fortement lorsque les mésopores se remplissent.
- l'adsorption d'eau aux joints de grains du matériau, capable de relaxer une partie du stress parallèle au substrat, issu de la condensation sol-gel, provoque un gonflement progressif du film. Dans le cas des matériaux de titane mésostructurés composites, cette dernière contribution est expérimentalement forte (comme on peut le constater) mais difficile à modéliser, principalement par manque d'une description précise de la structure composite de la couche (le taux de cristallisation notamment est un paramètre difficile à mesurer avec précision [ANG07]). La relaxation du "stress sol-gel" étant dans notre cas prédominante, la contraction capillaire du film autour de 70% HR se manifeste par une inflexion du gonflement (plus visible à la désorption).

### 3.2.2.3 Caractérisation d'un film multicouche mésoporeux

L'ellipsométrie permet également de caractériser des films multicouches en focalisant le laser de l'ellipsomètre sur chacune des couches. Le principe de mesure est le même que celui décrit dans le Chapitre 1 pour un film monocouche [BOI05].

*Fuertes et al.* [FUE08] ont étudié des films bi-couches de silice et de titane, chaque couche étant respectivement appelée CS et FT en référence au matériau et au tensioactif utilisé : CTAB (cetyltriméthylammonium bromide) pour la silice et F127 ((EO)<sub>106</sub>(PO)<sub>70</sub>(EO)<sub>106</sub> ou EO et PO sont, respectivement, des oxydes d'éthylène et de propylène) pour le titane. Ils se sont notamment intéressés à l'influence d'une couche en regard de l'autre lors de la sorption d'eau afin d'étudier les mécanismes de sorption dans les systèmes multicouches poreux.

L'indice de réfraction de chaque couche est obtenu séparément et ajusté pour chaque point d'humidité, en considérant l'épaisseur du film constante. Les épaisseurs de chaque film sont obtenues par ellipsométrie à des pressions relatives  $\frac{P}{P_0} \rightarrow 0$  et 1.

En premier lieu, chaque film est déposé et caractérisé séparément (Figures 3.9a et b). La condensation capillaire intervient pour le film CS à environ 40% d'humidité relative et à environ 80% HR pour le film FT, ce qui suggère une taille des pores nettement supérieure pour le film FT (2,6 nm de diamètre en moyenne pour le film CS et 10 nm pour le film FT).

Les films bi-couches présentent des comportements différents dépendant de l'ordre dans lequel sont déposées les couches.

### ***Bi-couche FT-CS***

La couche CS du bi-couche FT-CS (respectivement les couches inférieure et supérieure du système) présente quasiment la même forme d'isotherme que celle du film CS seul avec un seuil de condensation capillaire proche de 35% HR. Tandis que la couche FT présente une forme d'isotherme nettement différente de celle du film seul avec, en outre, un seuil de condensation capillaire largement inférieur, proche de 50% HR, correspondant à la pression nécessaire pour extraire l'eau présente dans le film CS (Figures 3.9c et d).

Dans cette configuration (FT-CS), la désorption d'eau est limitée par la taille des pores, plus petite, du film de silice. Le film CS agit comme un "goulot d'étranglement" sur le système bi-couche.

### ***Bi-couche CS-FT***

Lorsque l'ordre des couches est inversé (CS-FT), la forme des isothermes de sorption de chacun des films est également modifiée. La condensation capillaire du film CS intervient à 40% HR comme pour le film seul, et à 60% HR pour le film FT (plus faible que pour le film seul) (Figures 3.9e et f).

Dans cette configuration, les deux couches présentent, lors de la sorption, un comportement proche de celui observé pour les films seuls. Cependant, la présence d'eau dans la couche de silice modifie la dynamique de remplissage des pores plus larges de la couche FT.



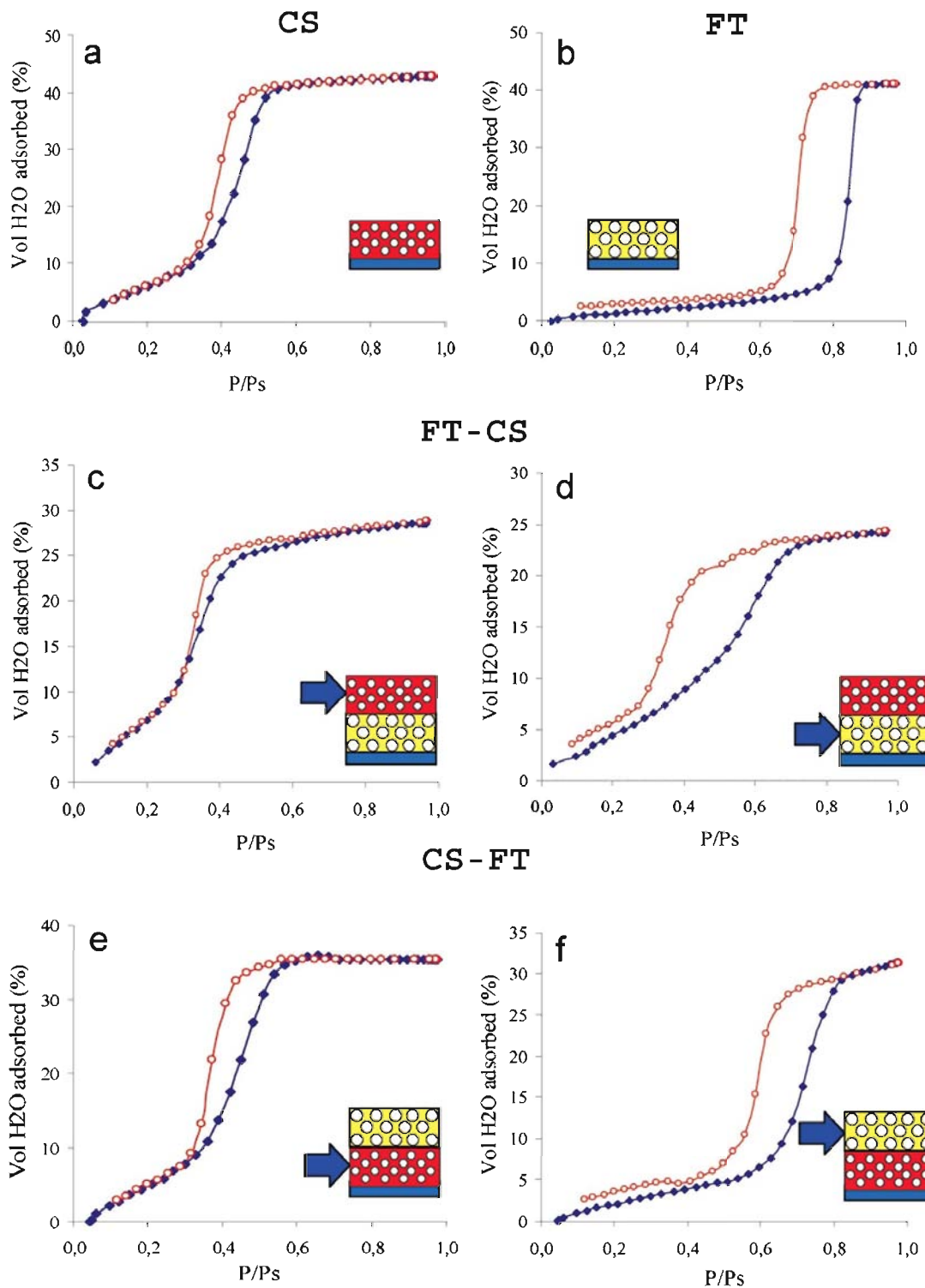


FIGURE 3.9 – Isothermes de sorption déterminées par ellipsométrie pour (a) un film CS, (b) un film FT, (c) le film CS dans un bi-couche FT-CS, (d) le film FT dans un bi-couche FT-CS, (e) le film CS dans un bi-couche CS-FT et (f) le film FT dans un bi-couche CS-FT (d'après [FUE08])

### *Interprétation des isothermes de sorption dans les deux films bi-couches*

Les réponses des isothermes de sorption révèlent que la couche possédant la plus grande taille de pores est influencée par la couche aux pores plus petits, indépendamment de sa position.

Dans le cas du bi-couche FT-CS, la condensation intervient d'abord dans le film du haut (CS), le film de titane s'équilibrant à une humidité relative plus élevée. Ainsi, son volume d'eau augmente progressivement à des pressions de vapeur relativement faibles par rapport au seuil de condensation du film FT seul. En revanche, pour le bi-couche CS-FT, la condensation intervient en premier lieu dans le film inférieur. Dans ce cas, la condensation dans le film de FT intervient à des pressions plus hautes que précédemment (bi-couche FT-CS) mais toujours à une pression plus faible que celle observée pour le film seul (Figure 3.10) [FUE08].

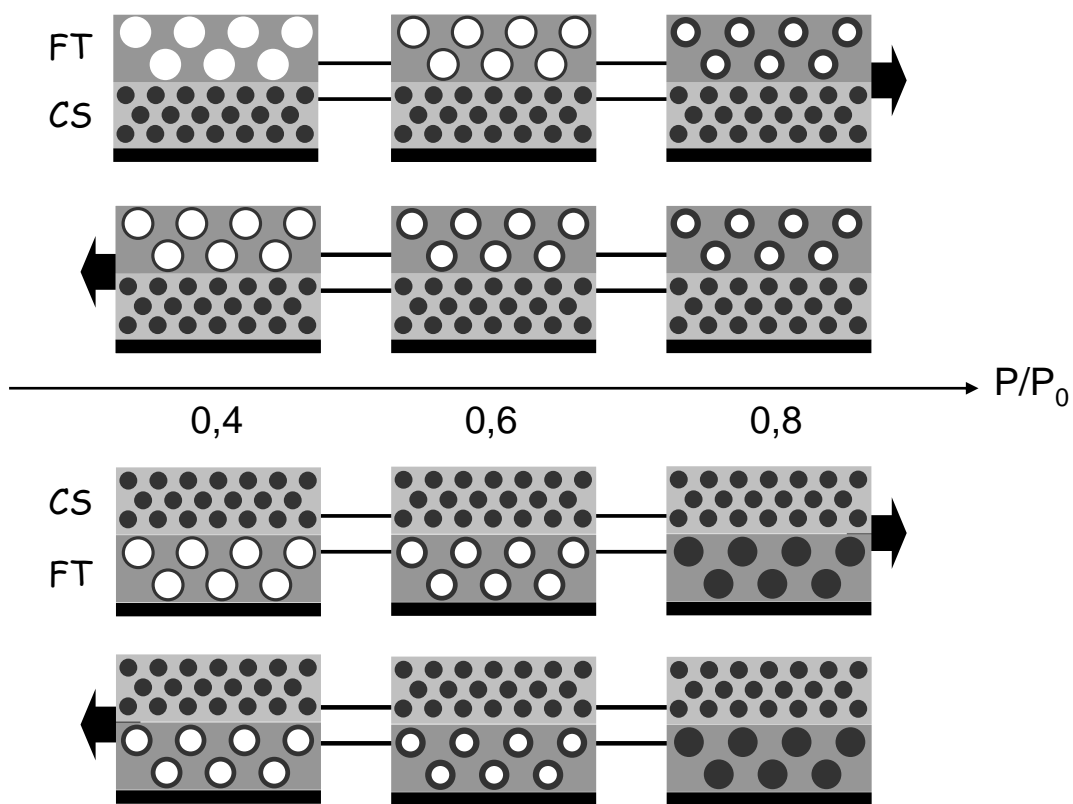


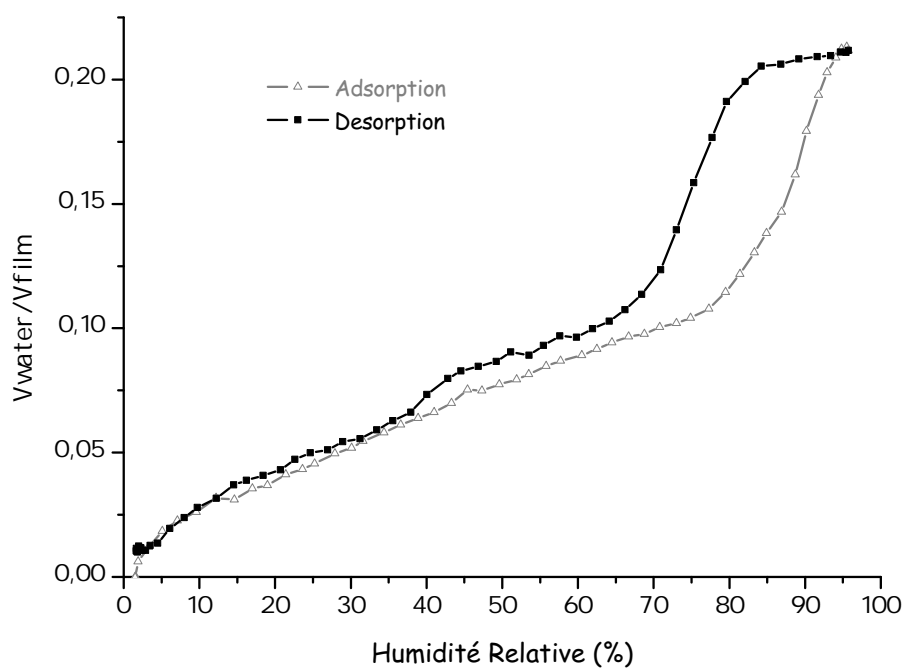
FIGURE 3.10 – Schéma du comportement des bi-couches CS-FT (en haut) et FT-CS (en bas) lors de l'adsorption et de la désorption d'humidité (d'après [FUE08])

#### 3.2.2.4 Caractérisation du film bi-couche de silice réalisé

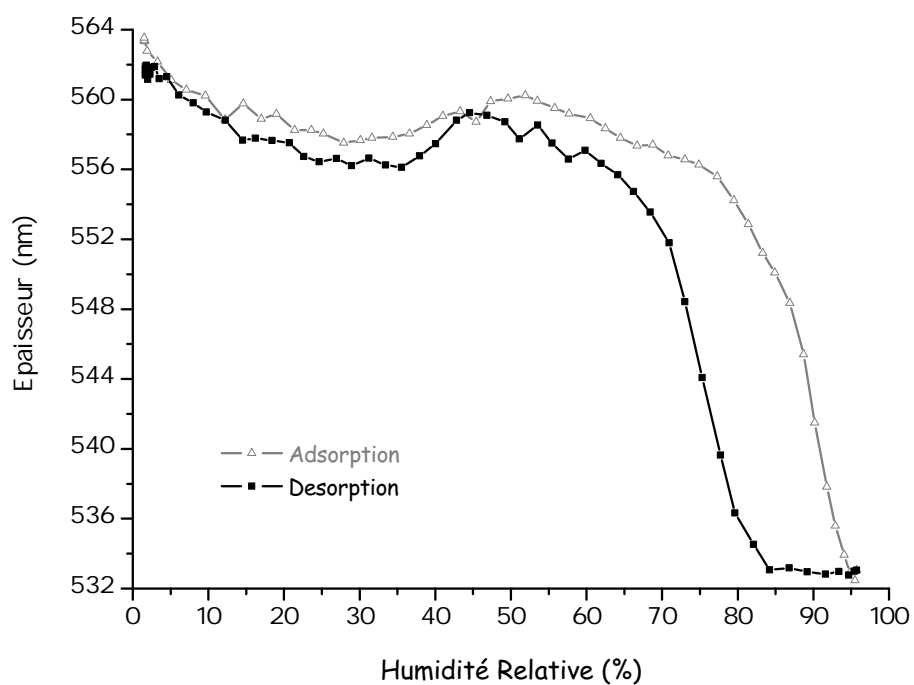
Nous avons présenté dans la section précédente une étude d'un film bi-couche de silice et de titane, de tailles de pores différentes, disponible dans la littérature [FUE08]. L'étude de ce type de film est particulièrement complexe par ellipsométrie puisque le dispositif fait l'objet de deux mesures ; l'une, focalisée sur la couche supérieure, l'autre, sur la couche inférieure. Nous avons donc réalisé un film bi-couche de silice avec des tailles de pores bien distinctes pour chaque couche (cf. 2.3.4.2) afin de mettre en évidence l'apport des ondes de Love à la caractérisation par l'ellipsométrie.

L'isotherme du film bi-couche de silice a été difficile à réaliser car, optiquement, il est difficile de faire la différence entre les couches FS et CS d'une part, et entre la couche CS et la couche guidante de  $\text{SiO}_2$  (déposée au LAAS) d'autre part. L'isotherme réalisée est donc principalement centrée sur la couche supérieure de FS mais les mesures de la valeur de sa porosité, autour de 21% (Figure 3.11), ainsi que de celle de son épaisseur, comprise entre 532,5 nm et 563,5 nm, ne sont pas précises. La condensation capillaire du film FS intervient à 77% HR, et l'on peut distinguer la désorption de la couche CS, autour de 45% HR, lorsque l'humidité relative diminue.

On constate également la présence d'une forte microporosité. La répartition de la taille des pores permet d'observer des diamètres 7,4 nm x 10 nm pour le film de CS, et de 14 nm x 19 nm pour le film de FS (Figure 3.12). La structure finale présente, en moyenne, une taille de microcanaux approximative de 5,5 nm x 7 nm.

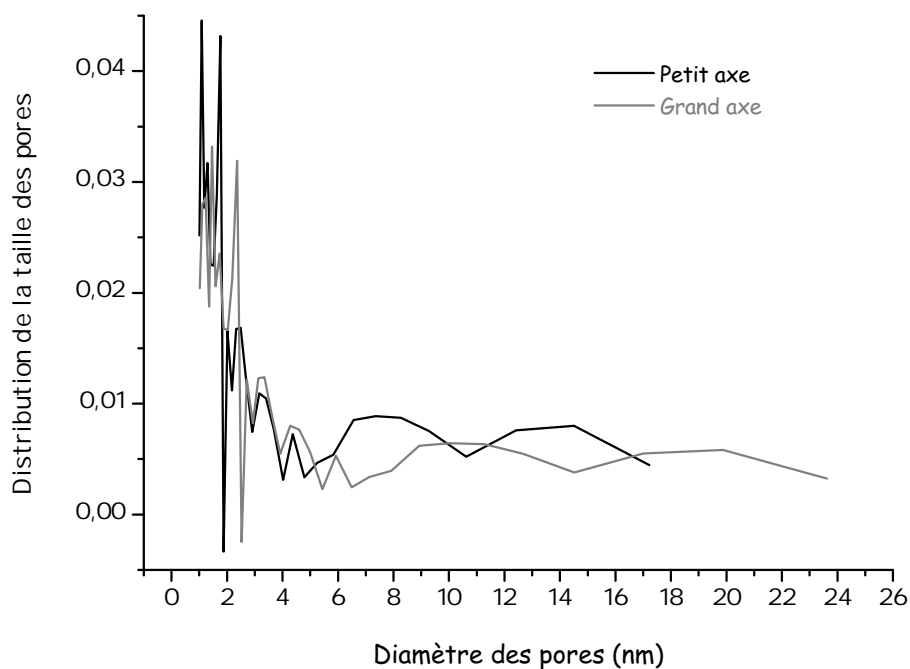


(a)

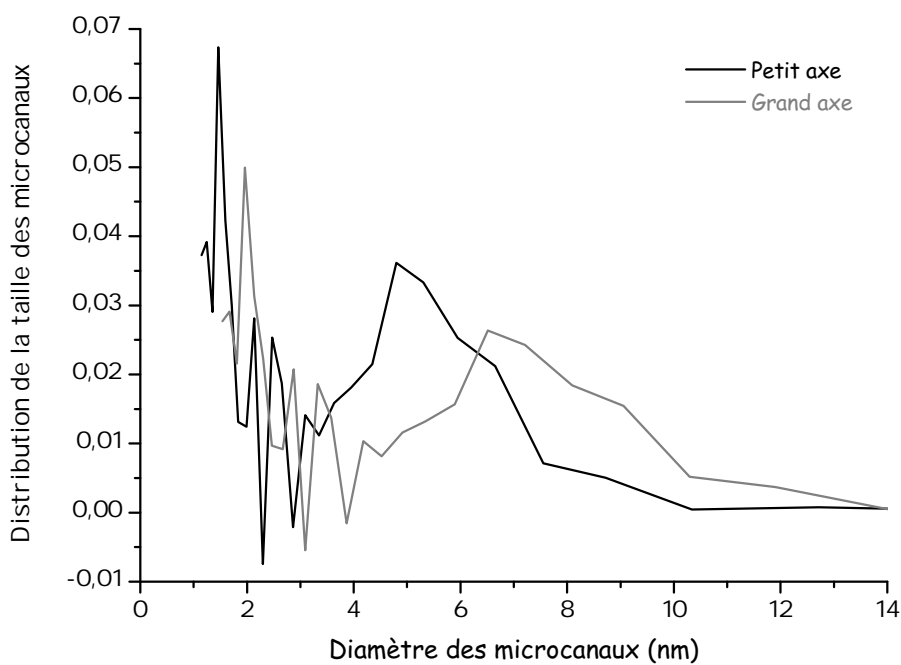


(b)

FIGURE 3.11 – (a) Isotherme de sorption et (b) évolution de l'épaisseur du film d'oxyde de silice mésoporeux, mesurées par ellipsométrie @ 18 ° C



(a)



(b)

FIGURE 3.12 – Répartition de la taille (a) des pores et (b) des microcanaux du film de silice, mesurées par ellipsométrie @ 18 ° C

### 3.2.3 Mesures acoustiques

Le capteur est monté en configuration oscillateur afin d'enregistrer sa fréquence de résonance tout au long du cycle de sorption. Il est nécessaire d'attendre la stabilisation du circuit électronique pour pouvoir lancer le générateur de vapeur afin de commencer la mesure dans un état le plus stable possible. A la fin du cycle de sorption, nous calculons les variations de fréquence en fonction du taux d'humidité relative, mesuré par le capteur résistif.

L'isotherme obtenue pour le film de  $\text{TiO}_2$  présente la même forme que l'isotherme issue de l'ellipsométrie (cf. 3.5), avec un seuil de condensation capillaire autour de 70 %HR. On note une variation de fréquence maximale de 80 kHz (Figure 3.13).

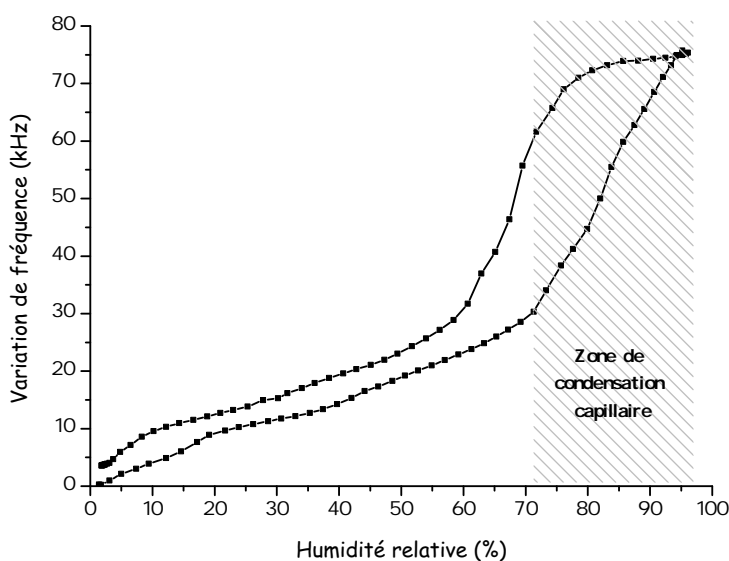


FIGURE 3.13 – Variation de la fréquence de résonance du capteur lors de la sorption d'humidité par le film de  $\text{TiO}_2$

L'isotherme du film bi-couche de silice permet d'observer la condensation capillaire dans le film CS à 47% HR ainsi que dans le film FS, où l'on retrouve une valeur proche de celle mesurée par ellipsométrie : 80% HR. La variation de fréquence maximale est de 234 kHz (Figure 3.14).

La Figure 3.15 présente les mesures acoustiques et ellipsométriques normalisées du film bi-couche de silice faisant apparaître les isothermes de sorption de chacune des couches. L'étude de ce film montre l'intérêt de l'utilisation des ondes acoustiques pour l'étude de films multicouches, dont les propriétés optiques sont quasiment identiques (indices de réfraction proches), puisque par comparaison avec l'isotherme issue de l'ellipsométrie, les condensations capillaires relatives à chaque film sont parfaitement visibles sur l'isotherme acoustique.

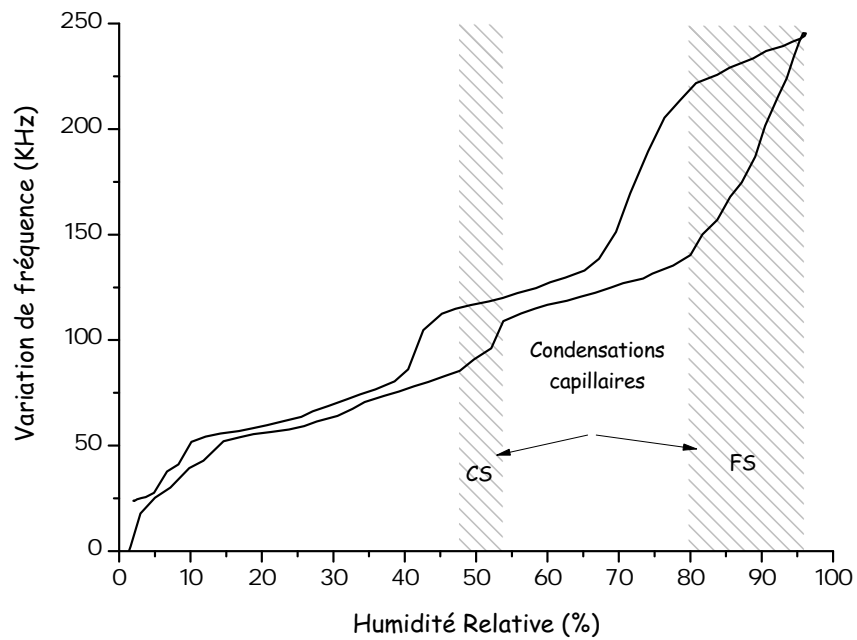


FIGURE 3.14 – Variation de la fréquence de résonance du capteur induite par la présence d'humidité dans le film bi-couche de silice

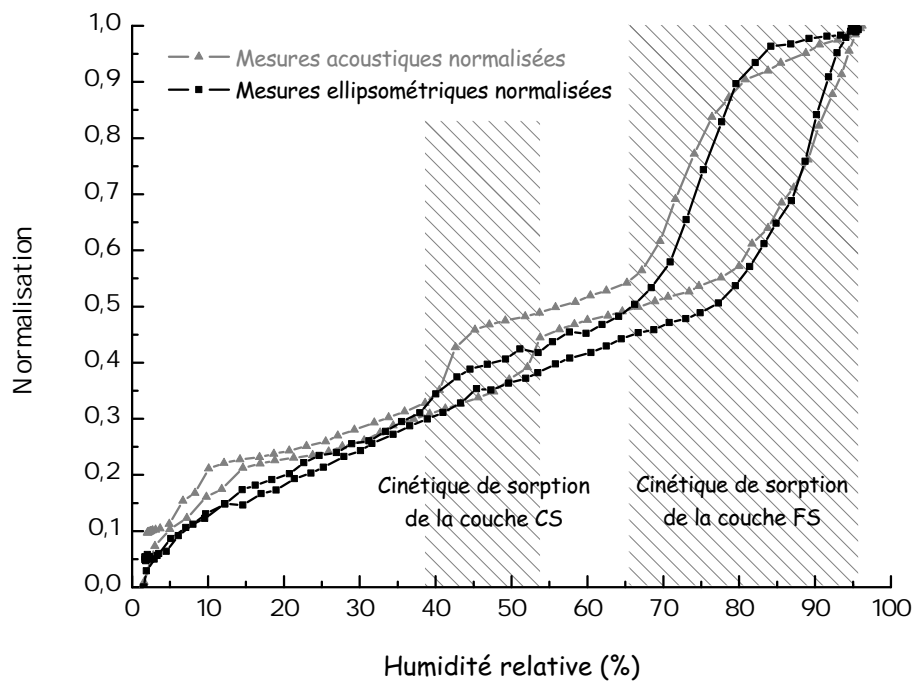


FIGURE 3.15 – Normalisation des mesures acoustiques et ellipsométriques du film bi-couche de silice

### 3.3 Extraction des propriétés mécaniques du film de $\text{TiO}_2$ par modèle multicouche

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéressons plus particulièrement au dispositif recouvert par la couche d'oxyde de titane seule, dont la fabrication a été détaillée dans le chapitre précédent (cf.2.3.4.1) et dont les caractérisations électrique, ellipsométrique et acoustique ont été présentées précédemment (cf. 2.4.1 et 3.2).

Nous décrivons, dans cette partie, la méthode permettant l'évaluation de l'évolution des propriétés mécaniques du film mésoporeux en fonction du taux d'humidité.

La méthodologie d'extraction de la variation du module de rigidité au cours du cycle de sorption est représenté Figure 3.16. Les différents paramètres utilisés pour les simulations sont issus des mesures ellipsométrique (les isothermes de sorption  $\frac{V_{water}}{V_{film}}$ , la porosité  $\phi$  et l'épaisseur du film  $b_{meso}$ ) et acoustique (la variation de fréquence du dispositif consécutive à la sorption d'humidité  $\Delta F_{water}$ ), ainsi que de la littérature (les densités du film  $\rho_{bulk}$  et de l'eau  $\rho_{water}$ , la permittivité  $\epsilon$  et les tenseurs de piézoélectricité  $e_{ij}$  et de rigidité  $C_{ij}$ ). Les détails de calcul seront explicités dans les sections suivantes.

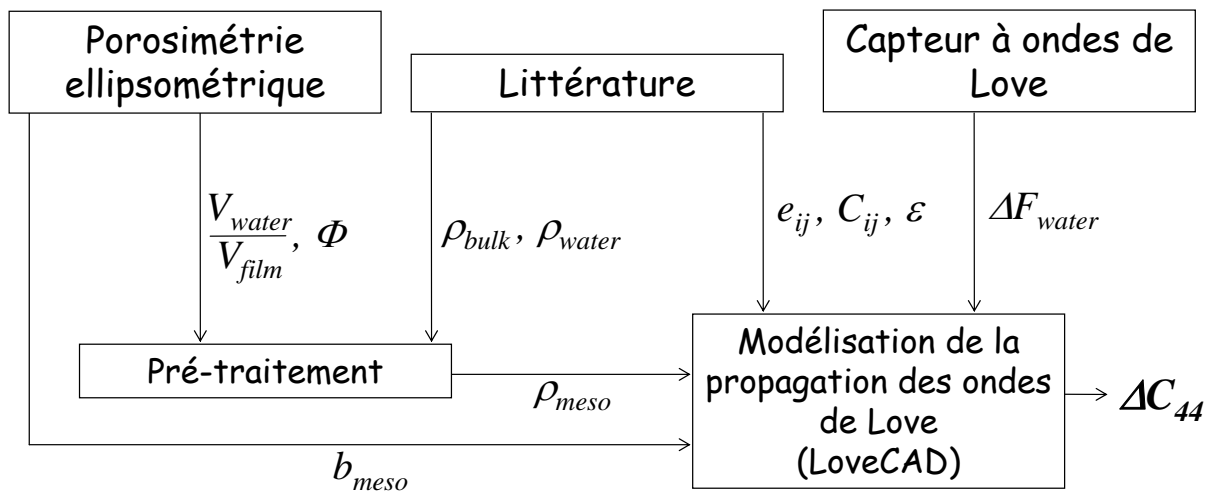


FIGURE 3.16 – Schéma de principe de l'extraction de la variation du module de rigidité du film mésoporeux des mesures ellipsométriques et acoustiques



### 3.3.1 Simulation de la réponse fréquentielle du capteur sous humidité

Dans un premier temps, nous simulons qu'elle devrait être la réponse fréquentielle du dispositif soumis à ce même cycle d'humidité, en considérant le module de Young du film constant. Celui-ci est estimé à 7,5 GPa, soit un module de rigidité  $C_{44} = 2,9$  GPa, par simulation de la variation de fréquence entre un dispositif "nu" et un capteur avec une couche sensible de titane (Cf. 3.1.3.2).

Nous utilisons les données suivantes, issues des mesures ellipsométriques pour le film de  $\text{TiO}_2$  :

- l'épaisseur, évoluant au cours de la sorption (cf. Figure 3.5)
- la densité, évaluée en fonction de la porosité et du volume d'eau présent dans les pores suivant la relation (3.25) :

$$\rho_{meso} = (1 - \Phi) \cdot \rho_{bulk} + \frac{V_{water}}{V_{film}} \cdot \rho_{water} \quad (3.25)$$

avec :

- $\Phi$ , la porosité du film (25%)
- $\rho_{bulk}$ , la densité du  $\text{TiO}_2$  dense (3,9) [GRO03]
- $\frac{V_{water}}{V_{film}}$ , le volume d'eau sorbé dans le film par rapport au volume du film (cf. Figure 3.5)
- $\rho_{water}$ , la densité de l'eau

Les deux structures, nécessaires aux simulations (cf. 3.1.3.2), définies dans le script (cf. Annexe B) sont présentées Figure 3.17. Les simulations sont réalisées tous les 10% HR, et les différents paramètres modifiés à chaque palier d'humidité sont suivis de l'indice  $X\%RH$  ( $b_{meso}$ ,  $\rho_{meso}$ ). La valeur de l'épaisseur à un taux d'humidité donné est définie dans les deux structures, alors que la densité est constante dans la première structure et obéit à l'équation (3.25) dans la seconde structure. Ainsi, la densité est le seul paramètre variant d'une structure à l'autre au cours de ces simulations (cf. 3.1.3.2).

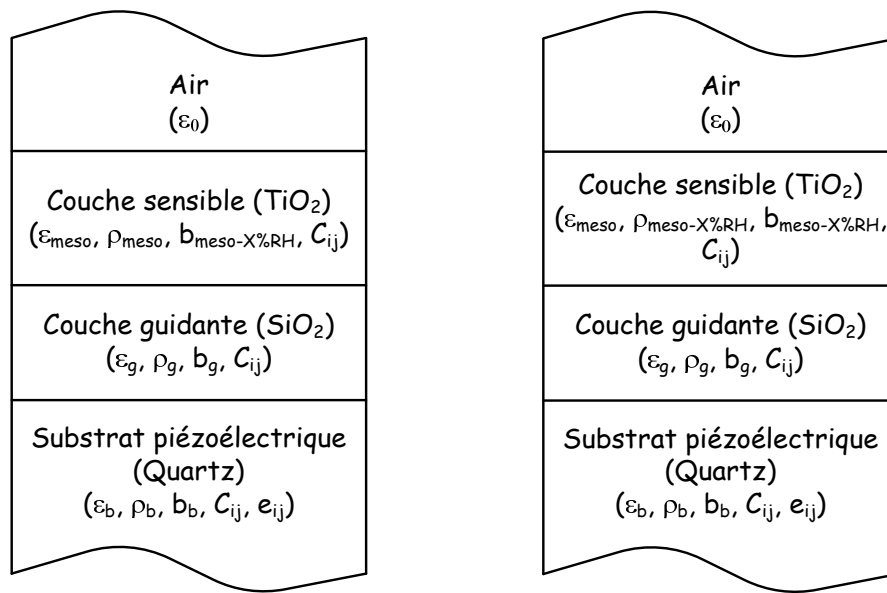


FIGURE 3.17 – Déclaration schématique des deux structures avec les paramètres associés à chaque matériau

Les résultats de simulation présentent une isotherme de la même forme que les mesures acoustiques (Figure 3.18). Le seuil de condensation capillaire est présent autour de 70% HR et la variation de fréquence obtenue est du même ordre de grandeur (75 KHz).

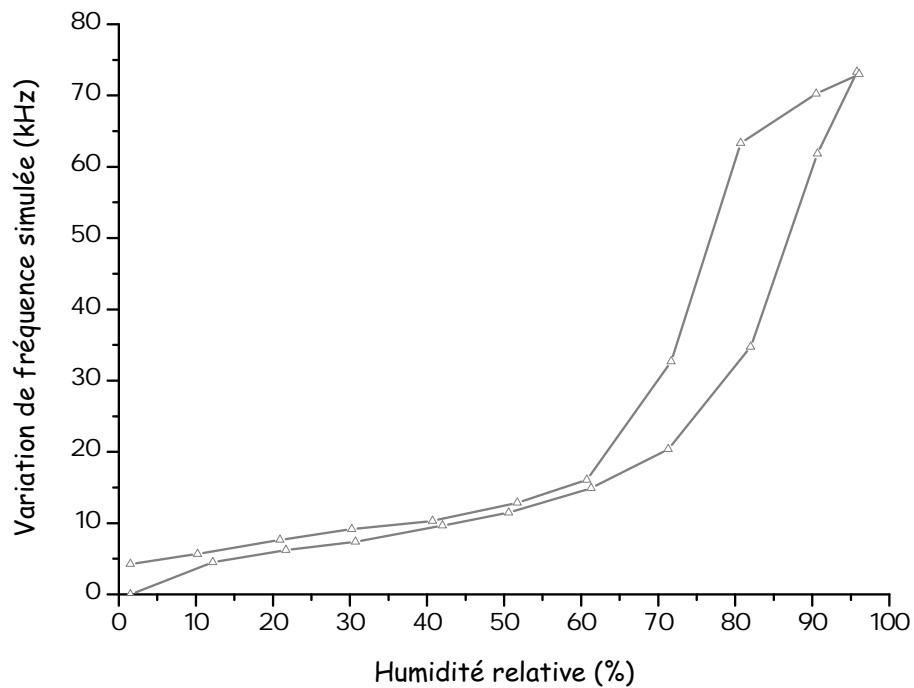


FIGURE 3.18 – Simulation de la réponse fréquentielle du capteur soumis à un flux d’humidité, avec le module de Young  $E$  du film constant et égal à 7,5 GPa

Les résultats de mesures et de simulations, présentés précédemment (respectivement Figure 3.13 et Figure 3.18), sont comparés Figure 3.19. Les courbes présentent des écarts significatifs notamment pendant la phase de condensation capillaire. Rappelons que le module de rigidité utilisé pour ces simulations est constant. Étant donnée la polarisation transverse horizontale des ondes de Love, seul le  $C_{44}$  a une influence sur le calcul de la vitesse de phase de l'onde [LIU08]. De plus, les variations d'épaisseur et de densité sont prises en compte lors des simulations. Nous supposons donc que la rigidité du matériau évolue en fonction de la sorption d'humidité.

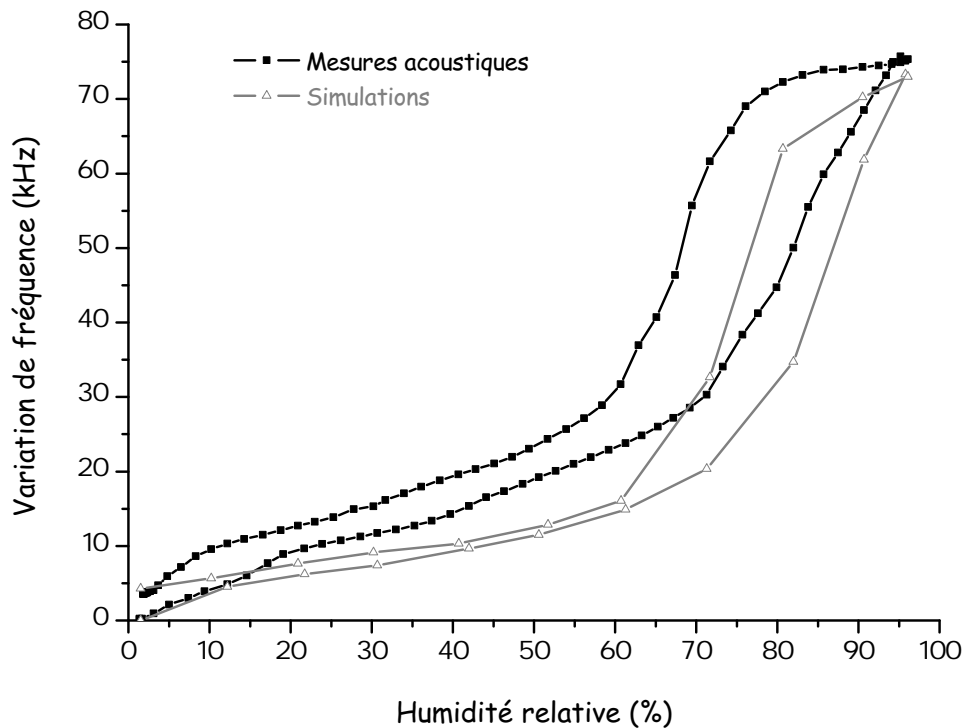


FIGURE 3.19 – Comparaison des isothermes de sorption obtenues par mesures acoustiques et par simulations

### 3.3.2 Extraction du module de rigidité de la couche mésoporeuse

De même, les deux structures simulées sont définies dans le script (cf. Annexe B) et présentées Figure 3.20. Les paramètres modifiés à chaque palier d'humidité sont suivis de l'indice  $X\%RH$  ( $b_{meso}$ ,  $\rho_{meso}$ ,  $C_{ij}$ ). L'extraction du module de rigidité se fait pour chaque point d'humidité relative. De même que précédemment, nous utilisons les données issues des mesures ellipsométriques pour la couche de  $TiO_2$ . Dans ce cas, en plus de la variation de la densité, le module de rigidité est ajusté de manière à obtenir une variation

de fréquence simulée proche de la variation de fréquence mesurée ( $\pm 500$  Hz).

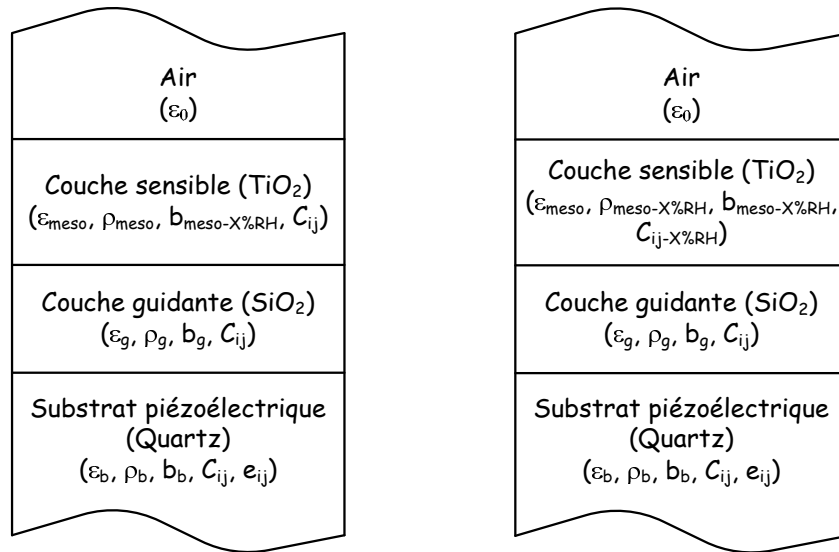


FIGURE 3.20 – Déclaration schématique des deux structures avec les paramètres associées à chaque matériau

La Figure 3.21 présente les variations du module de rigidité. On observe quatre étapes lors de l'adsorption :

- Zone I : de 10 à 20 %RH : chute du module de rigidité due au remplissage des micropores.
- Zone II : de 20 à 70 %RH : diminution linéaire du module due à la formation d'une pellicule d'eau dans les pores. La présence d'eau dans les pores induit une faible contribution capillaire et une relaxation du "stress sol-gel".
- Zone III : de 70 à 85 %RH : chute du module de rigidité lors du brusque remplissage des pores par condensation capillaire. Les pores n'ayant pas tous la même taille, ils subissent la condensation capillaire les uns après les autres.
- Zone IV : de 85 à 95 %RH : augmentation du module de rigidité jusqu'à atteindre la valeur de départ. Les pores finissent de se remplir (cf. Figure 3.5), et le rayon de courbure  $R$  des ménisques liquides disparaît. Ainsi la variation de pression appliquée sur le film diminue (Loi de Laplace : Equation (3.26)).

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (3.26)$$

avec :

- $\Delta P$ , la différence de pression entre la pression atmosphérique et la pression dans les pores
- $\gamma$ , la tension de surface

- $R$ , le rayon de courbure d'un ménisque liquide sphérique

On retrouve les trois dernières étapes de ce processus lors de la désorption mais à des pressions plus faibles. En revanche, dans la zone I, le module de rigidité reste constant car les micropores ne désorbent pas l'eau à température et pression ambiantes.

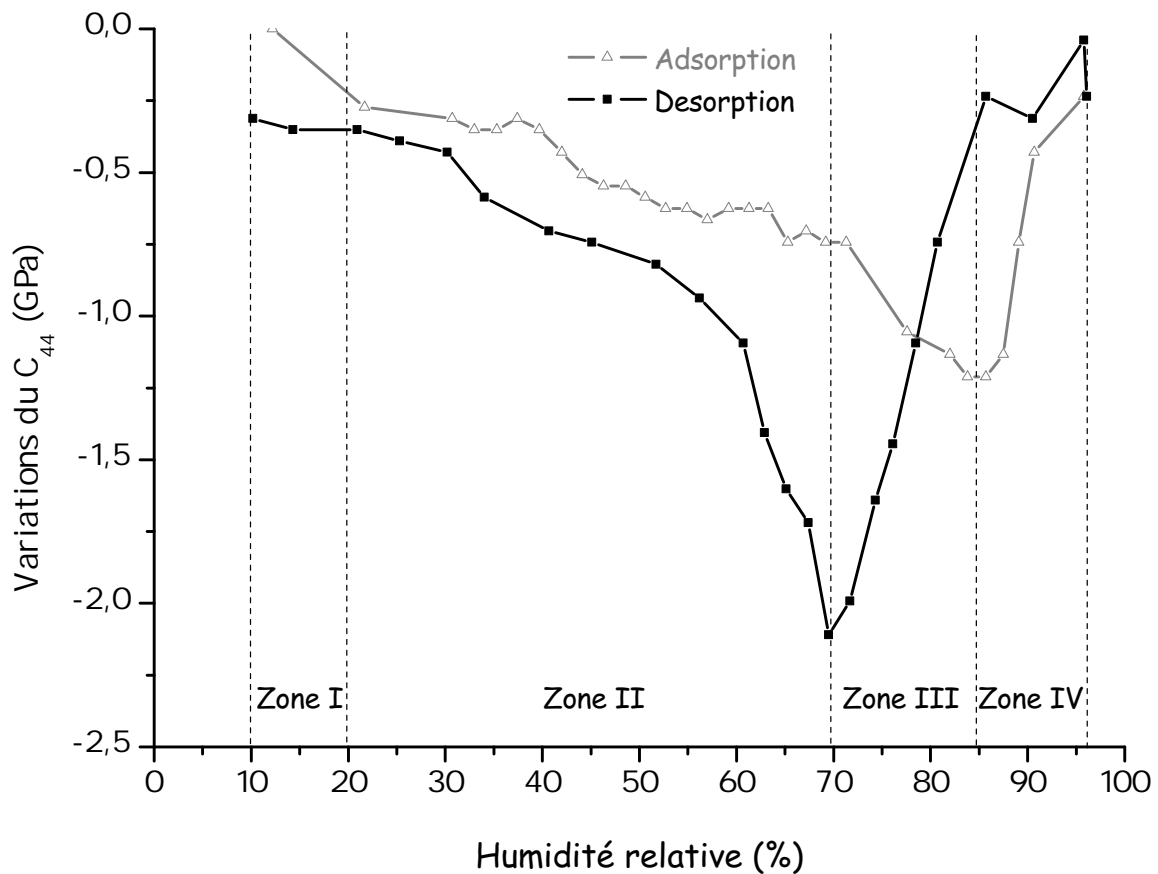


FIGURE 3.21 – Variation du module de rigidité ( $C_{44}$ ) du film en fonction du taux d'humidité appliqué

La diminution du module de rigidité au cours de la sorption met en évidence l'influence de la sorption d'eau dans le film sur ses propriétés mécaniques. Lors de l'adsorption, la variation du module de rigidité est de 39%, et elle est de 67% au cours de la désorption.

Cet écart entre adsorption et désorption peut s'expliquer par la forme particulière des pores avec un "goulot d'étranglement" (Figure 3.22).

Le film étudié n'est pas entièrement cristallisé ce qui engendre un stress supplémentaire qui influe sur l'évolution de l'épaisseur en réponse à la sorption d'eau. De plus, les mesures réalisées par ellipsométrie se font perpendiculairement au film, tandis que le capteur génère une onde transverse (dans le plan du film).

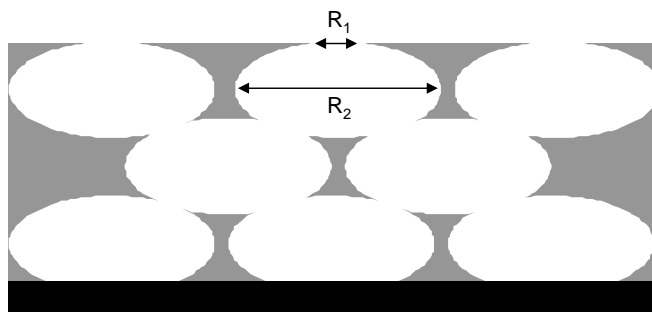


FIGURE 3.22 – Schéma des pores

Cependant, les différentes zones relevées lors de l'évolution du  $C_{44}$  apparaissent sur l'isotherme de sorption, ainsi il est raisonnable de penser que ces variations sont effectivement dues, en grande partie, à l'évolution des stress dans la couche sensible.

Chacune des trois sources de stress décrites précédemment (cf. 3.2.2.2) est à même de produire un effet similaire dans le plan du substrat, et donc sur la valeur du  $C_{44}$ . La pression de gonflement à très basse humidité (adsorption d'eau dans les micropores de la structure) ainsi que la relaxation du "stress sol-gel" induisent un gonflement tridimensionnel du film, à même de diminuer la tension du film dans le plan du substrat. La contraction capillaire, induisant quant à elle une compression normale au film, provoque une dilatation transverse produisant visiblement le même effet cumulatif sur la diminution du module de rigidité.

La masse d'eau adsorbée dans le film n'est pas un facteur influençant fortement la détermination du  $C_{44}$  puisque sa valeur augmente lorsque le film est saturé pour atteindre de nouveau la valeur obtenue après remplissage des micropores.

Il semble donc que les contraintes mécaniques d'une couche sol-gel déposée sur un substrat rigide soit un phénomène important à prendre en compte lorsque l'on souhaite utiliser ces films pour réaliser des couches sensibles. Les diminutions du module de rigidité observées étant importantes et reliées à différents phénomènes de sorption, il est possible d'en tirer profit pour le "design" de couches à sensibilité réglable (en faisant varier la cristallinité, le volume microporeux ou la taille des pores afin d'adapter le module de rigidité dans des conditions d'adsorption choisies), afin d'obtenir une meilleure linéarité de la réponse ou des "effets de zoom" dans des conditions spécifiques d'analyse.

Nous pouvons, par exemple, envisager de créer des capteurs à ondes de Love pour lesquels la couche guidante serait constituée d'un matériau sol-gel mésostructuré (cf. Chapitre 4) dont la densité et la rigidité sont "réglables" permettant ainsi l'ajustement de la vitesse de phase de l'onde (et donc de la sensibilité gravimétrique du capteur) (cf. 2.1.3).

## Conclusion

Ce chapitre a présenté, dans un premier temps, les équations de propagation des ondes de Love et leur résolution sous forme matricielle. Le logiciel LoveCad [TPM], intégrant cette méthode de résolution, permet le calcul de la vitesse de phase de l'onde se propageant dans une structure multicouche.

Nous avons ensuite présenté une méthode de caractérisation couplant porosimétrie ellipsométrique et ondes de Love pour la détermination de l'évolution du module de rigidité d'un film mésoporeux soumis à un cycle de sorption d'humidité. La méthode a été mise au point avec un capteur à ondes de Love ayant pour couche sensible un film de  $\text{TiO}_2$  d'environ 110 nm d'épaisseur. La caractérisation du film bi-couche de silice, d'épaisseur 560 nm, a permis de mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation des ondes acoustiques pour l'étude de films multicouches.

Le principe de la méthode est, dans un premier temps, de placer le capteur, monté en configuration oscillateur, sous l'ellipsomètre. Ainsi, les variations de fréquence du dispositif, ainsi que l'évolution de l'épaisseur et de l'indice de réfraction du film, évoluant au cours de la sorption d'humidité, sont mesurées simultanément. Par la suite, l'évolution de la densité est déterminée à partir des mesures ellipsométriques. L'épaisseur et la densité sont alors intégrées au logiciel LoveCad [TPM]. L'évolution du module de rigidité du film est alors obtenue en corrélant les variations de fréquences simulées à celles mesurées. Nous avons ainsi montré l'influence de la sorption d'humidité sur le comportement mécanique du film avec un module de rigidité variant de 3,1 à 1,0 GPa durant la désorption. De plus, bien que le comportement du film ne soit pas intégralement explicité, il est néanmoins nécessaire de prendre en compte l'influence de la sorption de l'espèce cible lors de la conception de capteurs.

# Chapitre 4

## Applications

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Détection de COV à température ambiante</b>	<b>96</b>
4.1.1	Banc de génération de vapeurs	96
4.1.2	Résultats de détections	98
<b>4.2</b>	<b>Photocatalyse</b>	<b>101</b>
4.2.1	Le TiO <sub>2</sub>	102
4.2.2	Suivi de la photocatalyse avec des capteurs à ondes acoustiques	103
<b>4.3</b>	<b>Application aux biocapteurs</b>	<b>105</b>
<b>4.4</b>	<b>Étude de nouvelles structures</b>	<b>109</b>
4.4.1	Étude de la sensibilité à l'effet de masse	111
4.4.2	Développement d'une couche guidante mésoporeuse	116
4.4.3	Conclusions sur les nouvelles structures	124

---



## Introduction

Ce dernier chapitre porte sur les différentes applications possibles des dispositifs à ondes de Love munis de couches sensibles d'oxydes mésoporeux. En particulier, nous nous sommes intéressés à la détection de composés organiques volatils (COV ; toluène et éthanol) avec des films de silice et de titane mésoporeux [BLA11], à la photocatalyse avec un film de titane, et à l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux pour une application biocapteur. Dans une dernière partie, nous cherchons à réaliser de nouveaux dispositifs possédant une couche à la fois sensible et guidante, et permettant une utilisation en haute température.

### 4.1 Détection de COV à température ambiante

Les oxydes mésoporeux sont largement utilisés pour les capteurs de gaz [TIE07] de part leur grande variété ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ), leur importante surface spécifique et leur facilité de fonctionnalisation [NIC05]. On s'intéresse ici à l'influence de la nature de la couche sensible sur la sensibilité de nos dispositifs à ondes de Love lors de détections d'éthanol et de toluène [BLA11].

Dans un premier temps, le banc de génération de vapeurs est décrit, puis les résultats de détections de toluène et d'éthanol pour différentes couches de silice et de titane sont présentés.

#### 4.1.1 Banc de génération de vapeurs

La génération des vapeurs appliquées aux capteurs est assurée par un équipement développé par la société Calibrage (Figure 4.1)[WEB3]. Il est constitué d'un four générant une vapeur à concentration et à débit donnés avec de l'azote comme gaz vecteur, d'un étage de dilution permettant d'ajuster la concentration de la vapeur et d'un étage de régulation du débit. L'appareil est piloté grâce à un automate programmable, permettant la génération de séquences d'échelons de concentrations programmées par un pupitre de commande.

Le four chauffe un cylindre rempli du polluant désiré, dans notre cas de l'éthanol et du toluène, en phase liquide et traversé par un gaz porteur (azote) à débit constant. On obtient ainsi un gaz à débit fixe et dont la concentration est fixée par la température du four. L'étage de dilution permet de faire varier la concentration obtenue en sortie du four en diluant celle-ci avec de l'azote. Ainsi, en ajustant la quantité d'azote, la concentration finale en polluant est contrôlée. Le dernier étage permet d'obtenir un débit fixe (Figure 4.2).



FIGURE 4.1 – Photographie du générateur de vapeur

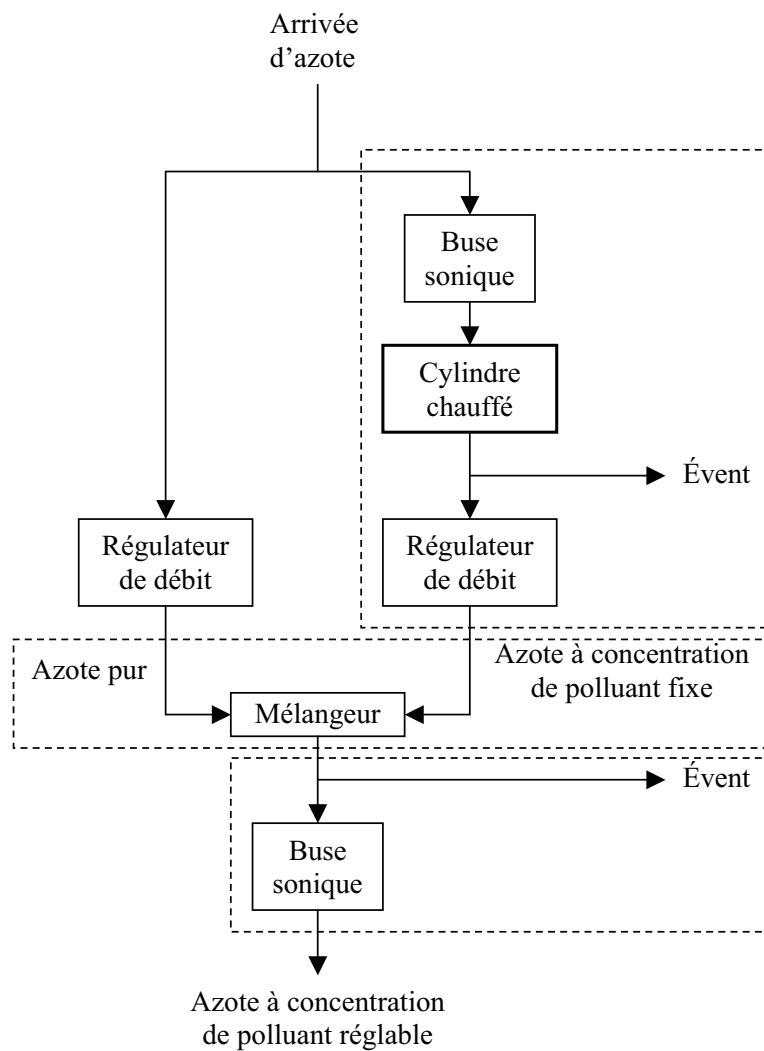


FIGURE 4.2 – Schéma de principe du générateur de vapeur

### 4.1.2 Résultats de détections

Deux capteurs ont été développés, avec des couches sensibles de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  utilisant le même tensioactif lors de la préparation du sol (F127 : block copolymer  $(\text{EO})_{106}(\text{PO})_{70}(\text{EO})_{106}$ ), respectivement nommés *FT* et *FS*, ainsi qu'un capteur *CS* possédant une couche sensible de silice fabriquée avec du CTAB (cetyltriméthylammonium bromide) pour tensioactif (cf. 2.3). Les couches réalisées ont été tout d'abord caractérisées par ellipsométrie. La couche FT présente une porosité de 43% et une taille de pores de 5,7 nm x 7,4 nm, ainsi qu'une surface active de 312 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>. La couche FS présente, quant à elle, une porosité identique, une taille de pores de 4,3 nm x 6,6 nm et une surface active de 720 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>. La couche CS présente une porosité de 48%, une taille de pores de 4 nm x 5,2 nm et une surface active de 1132 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup>.

Les dispositifs sont soumis à différentes concentrations de toluène et d'éthanol dont la séquence de paliers de concentration est détaillée dans le tableau 4.1.

Echelon	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ethanol (mg/m <sup>3</sup> )	250	500	250	1000	250	2000	250	4000	250
Toluène (mg/m <sup>3</sup> )	250	1000	250	2000	250	3000	250	4000	250

TABLE 4.1 – Séquences de concentration des vapeurs d'éthanol et de toluène

Chaque palier dure 20 minutes, permettant ainsi au régime permanent de s'établir. Lors des mesures, les dispositifs sont soumis au préalable à un flux de gaz correspondant à la concentration du palier initial, afin de permettre à la couche mésoporeuse de désorber et de pouvoir commencer la mesure dans un état le plus stable possible.

Les variations de fréquences mesurées pour la couche FS sont présentées Figure 4.3. Aux concentrations les plus élevées, les temps de réponse (à 90% du maximum) sont de l'ordre de 1 min et 15 min, respectivement pour l'éthanol et le toluène.

Les variations de fréquences de chacune des couches (FS, CS, FT) mesurées lors des détections d'éthanol et de toluène sont synthétisées dans la Figure 4.4. Les couches de silice (FS et CS) induisent de plus grandes variations de fréquence que la couche de titane (FT), supérieures à 7,7 kHz pour la silice et inférieures à 1 kHz pour le titane. Elles semblent également être plus sensibles à l'éthanol.

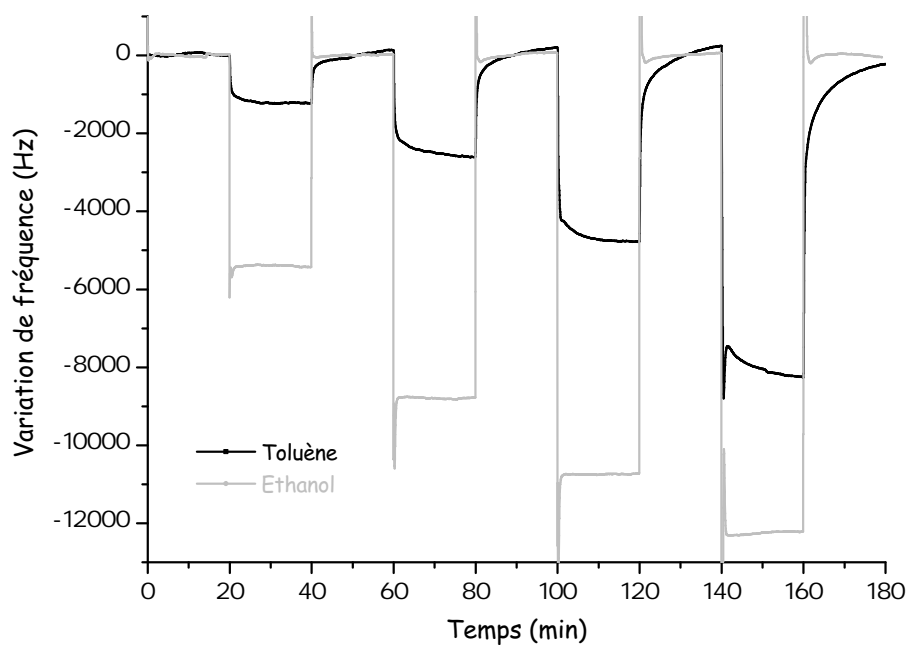


FIGURE 4.3 – Variation de fréquence d'un capteur à ondes de Love recouvert d'une couche de silice (FS) soumis à différentes concentrations de toluène et d'éthanol [BLA11]

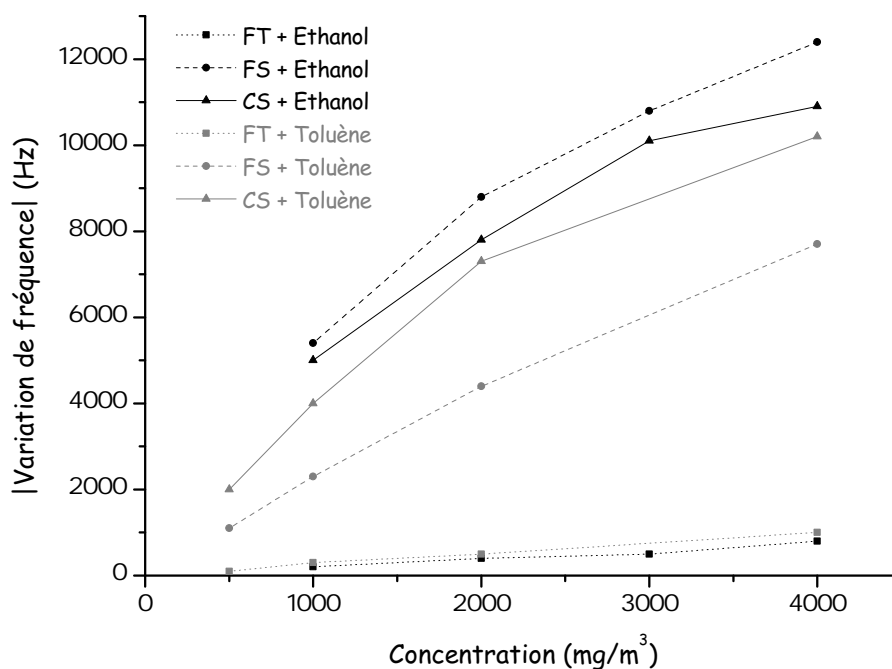


FIGURE 4.4 – Variations de fréquence des capteurs à ondes de Love recouverts de couches de silice (*FS* et *CS*) et de titane (*FT*) pour différentes concentrations de toluène et d'éthanol

Cependant, en raison de la différence de volume de chacun des films, ces mesures ne sont pas représentatives de la sensibilité des capteurs. Ainsi, il est nécessaire de normaliser ces variations de fréquences par rapport aux volumes des films mésoporeux. De même, la porosité et les tailles des pores étant différentes, les surfaces spécifiques des films sont à prendre en compte. Ainsi, les résultats sont également normalisés par rapport à la surface active. Les variations de fréquences normalisées par rapport au volume et à la surface spécifique sont reportées à la Figure 4.5.

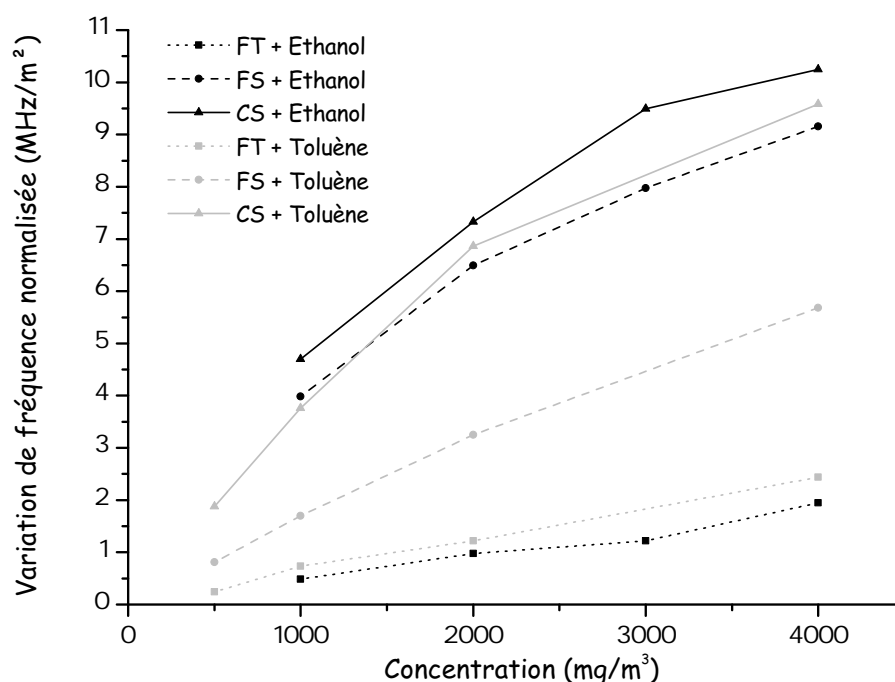


FIGURE 4.5 – Variations de fréquence normalisées par rapport à la surface active et au volume de la couche mésoporeuse pour les capteurs recouverts de couches de silice (*FS* et *CS*) et de titane (*FT*) pour différentes concentrations de toluène et d'éthanol

On constate alors que les couches de silice *FS* et *CS* présentent effectivement de plus grandes variations que la couche d'oxyde de titane *FT*. Ainsi, les couches de silice montrent une meilleure affinité avec l'éthanol et le toluène que la couche de  $\text{TiO}_2$ . Si l'on exprime les concentrations générées en pressions de vapeur saturante, celles-ci varient entre 0,003 et 0,036. A ces faibles pressions, la sorption a principalement lieu dans les micropores des couches mésoporeuses. Or, les mesures ellipsométriques montrent que la présence de micropores est plus importante dans les couches de silice que dans celle de titane (Figure 4.6), d'où une plus grande sensibilité.

De plus, on remarque que la couche *CS* présente une meilleure affinité avec l'éthanol et le toluène que la couche *FS*, contrairement à la figure précédente.

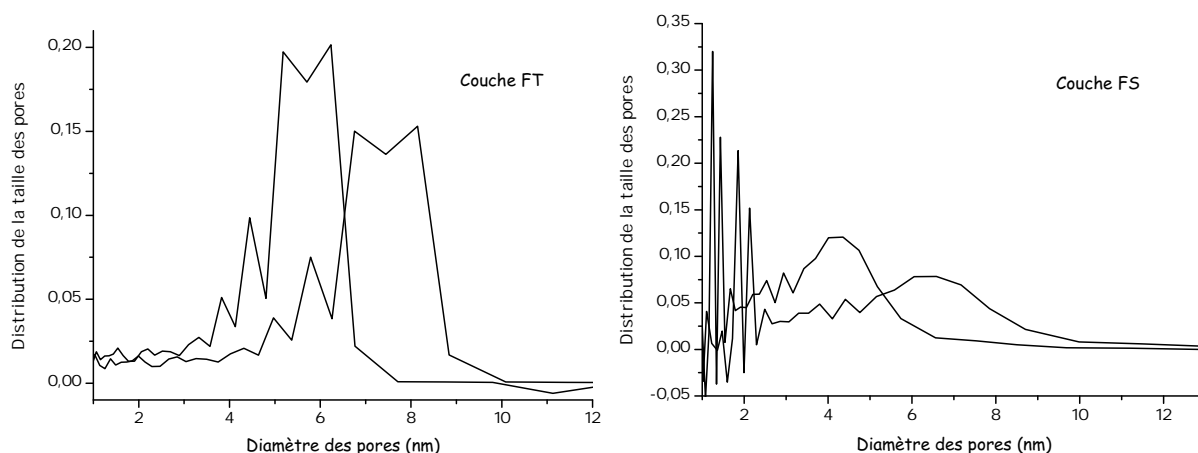


FIGURE 4.6 – Distributions des tailles de pores des couches de titane (*FT*) et de silice (*FS*), mesurées par ellipsométrie [BLA11]

## 4.2 Photocatalyse

La photocatalyse est un phénomène naturel de type oxydo-reduction dans lequel une substance, le catalyseur, initie une réaction chimique grâce à l'action de la lumière sans se dégrader lui-même. Les applications sont diverses : purification de l'eau et de l'air, décomposition de bactéries, ou encore revêtements de surface auto-nettoyants (vitrage, sol, mur, toiture) (Figure 4.7).

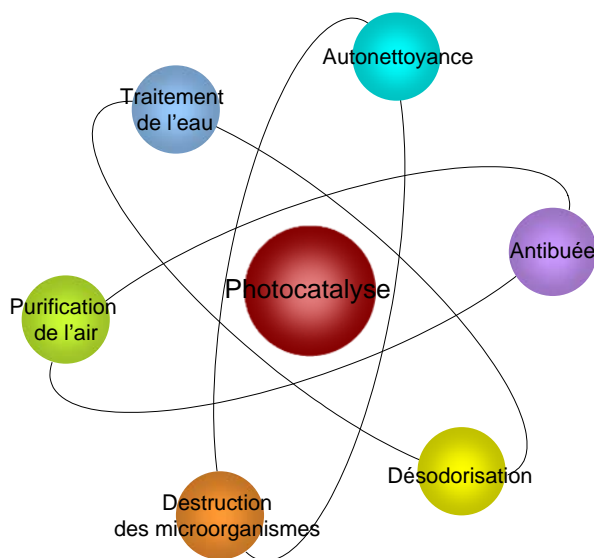


FIGURE 4.7 – Différentes applications de la photocatalyse (d'après [WEB4])

Son principe réside dans la décomposition et la dégradation de polluants tels que les composés organiques volatils (cétones, alcools, acides carboxyliques, esters, éthers, hydrocarbures, ...) en contact avec un catalyseur soumis aux UV. Les seuls catalyseurs

actifs sont de type semi-conducteur. La largeur de la bande interdite (band gap) gouverne la réactivité du semi-conducteur sous irradiation [FOX93]. La photo-excitation avec une lumière possédant une énergie supérieure à celle du gap, génère alors la recombinaison de paires électrons-trous dans le semi-conducteur. Afin que la photocatalyse puisse avoir lieu, il est nécessaire de supprimer la recombinaison. En effet, quand les électrons et les trous se retrouvent en surface du matériau, ils sont alors capables, respectivement, de réduire et d'oxyder tout polluant présent en surface du semi-conducteur. Pour supprimer la recombinaison, il faut donc piéger soit un électron, soit un trou, soit les deux (Figure 4.8).

Le piégeage d'un électron est possible en présence d'oxygène :



Le piégeage d'un trou est, quant à lui, possible en présence d'humidité :



Les radicaux obtenus vont ainsi décomposer les polluants, de types chaînes carbonées, en  $H_2O$  et  $CO_2$ .

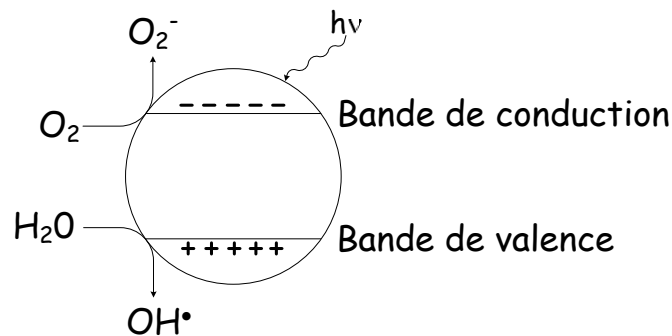


FIGURE 4.8 – Schéma de principe de la photocatalyse

### 4.2.1 Le $TiO_2$

Bien qu'il existe une grande variété de semi-conducteurs autorisant la photocatalyse [STA07, HOF95], le plus utilisé est le  $TiO_2$  [FAN07, CHO06, ZHA03b]. Celui-ci existe sous trois formes cristallines : anatase (tétraogonale allongée), rutile (tétraogonale) et brookite (orthorhombique) (Figure 4.9), et est commercialisé sous les formes anatase et rutile. La forme anatase est la phase la plus photo-active grâce à une plus grande mobilité des électrons, à une plus petite constante diélectrique et à une plus faible densité [TAN94].

Elle possède, en outre, une capacité importante d'adsorption de l'oxygène (contrairement à la forme rutile) limitant ainsi la recombinaison des paires électrons-trous [FOX93]. Les réactions photo-induites interviennent sous une irradiation UV, quand les photons ont une énergie égale ou supérieure au gap du  $\text{TiO}_2$  ( $h\nu \geq 3,2 \text{ eV}$  soit  $\lambda \leq 380 \text{ nm}$ ).

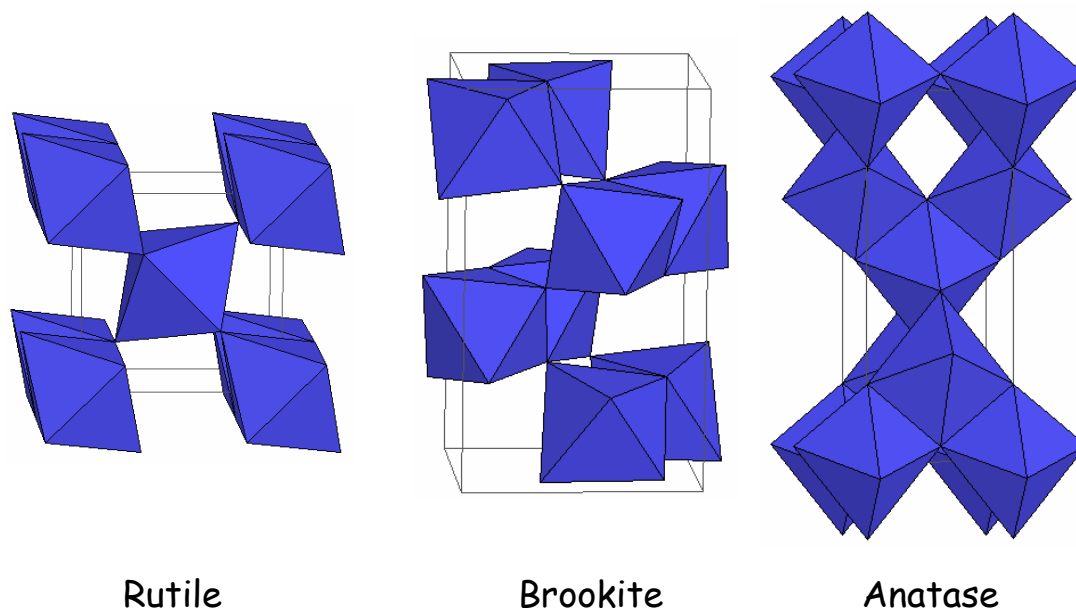


FIGURE 4.9 – Structures cristallographique des trois formes du  $\text{TiO}_2$

#### 4.2.2 Suivi de la photocatalyse avec des capteurs à ondes acoustiques

Les travaux rapportés dans [NAK04] ont montré la dégradation de bleu de méthylène par le suivi de la fréquence de résonance d'une microbalance à quartz recouverte de  $\text{TiO}_2$  dense. Les résultats ont montré d'une part, une augmentation de la fréquence de résonance du dispositif, soumis aux UV, au cours du temps, et d'autre part, une augmentation de la variation de fréquence, et donc de la sensibilité, lorsque la couche de titane est fissurée.

Nous utilisons également ici l'effet gravimétrique (perte de masse) engendré par la dégradation d'un corps gras (acide stéarique :  $\text{C}_{18}\text{OH}$ ) sur un capteur à ondes de Love. Celui-ci est recouvert d'une couche sensible de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux, d'épaisseur 110 nm et de taille de pores de 9,8 nm x 12,8 nm, offrant ainsi une grande surface de contact avec le polluant. Celui-ci se présente sous forme de poudre et est dissous à 10% dans de l'éthanol. La solution obtenue est alors déposée sur le film de  $\text{TiO}_2$ . Le dispositif est ensuite placé sous UV dont la longueur d'onde est 365 nm.



Le résultat obtenu, présenté Figure 4.10, montre une chute de la fréquence du dispositif due au dépôt du corps gras ( $C_{18}OH$ ). Lorsqu'il est soumis aux UV, le polluant se décompose et la fréquence de résonance augmente jusqu'à atteindre de nouveau sa valeur initiale, montrant ainsi la dégradation totale du polluant.

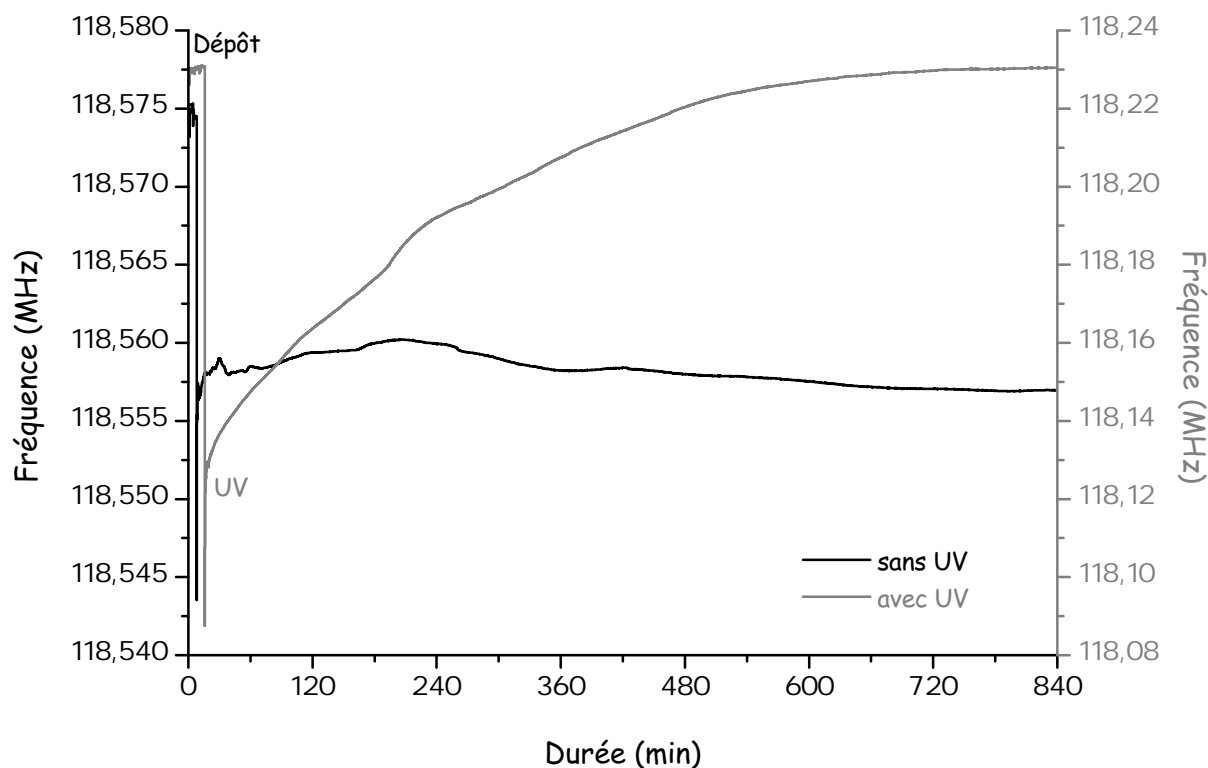


FIGURE 4.10 – Évolution de la fréquence de résonance d'un dispositif avec une couche sensible de  $TiO_2$  après dépôt d'un polluant puis soumis ou non aux UV (longueur d'onde : 365 nm)

De manière générale, les tests classiques pour mesurer l'activité photocatalytique d'un matériau visant à décomposer des molécules de polluant en suspension dans l'atmosphère nécessitent un matériel volumineux et coûteux. Ils consistent soit à mesurer la capacité d'un photocatalyseur immergé dans de l'eau à décomposer un colorant (souvent du bleu de méthylène), soit à déposer un polluant à la surface du catalyseur et à analyser et mesurer les produits issus de la dégradation par spectrométrie de masse [FAN07, ZHA03b]. Ainsi, ce n'est pas l'activité photocatalytique du matériau qui est effectivement mesurée mais sa résultante.

Il faut également noter que les activités en catalyse ne sont pas les mêmes dans l'eau que dans l'air. Actuellement, des normes sont à l'étude afin de définir des tests standards pour pouvoir comparer les activités des catalyseurs séparément dans chaque milieu.

Ainsi, depuis Mai 2007, une Commission de Normalisation française AFNOR B441

"Photocatalyse" a été créée afin de mettre en place des normes d'essais et d'analyses. Deux normes, publiées en 2009, portent sur des méthodes d'essais pour l'évaluation de matériaux photocatalytiques pour l'élimination de NO<sub>x</sub> et de COV [WEB5]. Au niveau européen, six groupes de travail (Comité Technique Européen CEB/TC 386 "Photocatalyse") ont pour but d'élaborer des normes européennes et des spécifications techniques européennes [WEB6]. Une norme internationale ISO/TC 206/WG37 est en cours d'élaboration sur les "méthodes d'essais pour les matériaux photocatalytiques" [WEB7].

Ce premier résultat montre qu'il est possible de suivre directement la décomposition d'un polluant en temps-réel grâce aux ondes acoustiques. De plus, plusieurs avantages peuvent être portés au crédit des capteurs à ondes de Love :

- Facilité de réalisation du dispositif
- Faible coût de développement
- Faible encombrement du capteur et de l'électronique associée (possibilité de miniaturisation)
- Facilité de la mesure
- Possibilité de quantifier la dégradation de matière en temps-réel et donc de remonter à des mesures d'activité directement normalisée par unité de volume ou de masse de catalyseur déposé sur le capteur.

Ainsi, les dispositifs à ondes de Love permettraient d'étudier les cinétiques de dégradation de différents polluants. Ils pourraient également être un outil intéressant pour étudier l'influence de la longueur d'onde des UV sur la vitesse de dégradation. Une dernière perspective est la réalisation de capteurs auto-nettoyants pour la surveillance de la pollution de l'air, à usage industriel ou domestique.

### 4.3 Application aux biocapteurs

Les travaux de thèse de I. Gammoudi (Co-tutelle IMS (France) - INRAP (Tunisie), en cours au jour du dépôt de cette thèse) portent sur la réalisation de biocapteurs utilisant les ondes de Love pour la détection de métaux lourds. Il s'agit de déposer des polyelectrolytes (PEL), sur le chemin de propagation du capteur à ondes acoustiques, servant de couche d'accroche pour des bactéries *E.coli* utilisées comme biorécepteurs. Ces dernières, sensibles à la présence de métaux lourds tels que le cadmium ou le mercure, voient leur viscoélasticité évoluer (modification de la membrane cytoplasmique), influençant de ce fait la propagation de l'onde acoustique. Les résultats rapportés dans [GAM10] ont ainsi montré la faisabilité de ces biocapteurs.

Cependant, une étude menée par Bass et al. [BAS07] a montré, d'une part, que l'utilisation de solution saline sur des surfaces de silice engendre à long terme la dégradation de cette dernière, et d'autre part, que le  $\text{TiO}_2$  mésoporeux possède, quand à lui, une bonne stabilité mécanique et chimique pour des applications biologiques. Nous avons donc envisagé l'ajout d'une couche de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux sur la couche de  $\text{SiO}_2$ , entre les transducteurs interdigités.

Nous avons donc déposé par "spin-coating" une couche de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux (100 nm d'épaisseur) sur le chemin de propagation d'un capteur à ondes de Love. Les polyelectrolytes (PEL) utilisés sont des poly (allylamine hydrochloride) (PAH) et des poly (sodium 4-styrenesulfonate) (PSS), respectivement électropositif et électro-négatif, et sont préparés dans du TBS (Tris-Buffered saline, solution tampon) (5 mg/l dans 0,15 M de TBS). Ils sont déposés couche par couche sur deux capteurs, l'un sans couche de titane, l'autre avec, selon un protocole identique :

- dépôt de TBS, permettant d'avoir un milieu liquide
- dépôt de PAH (200  $\mu\text{l}$  pendant 10 à 20 min)
- dépôt de PSS (200  $\mu\text{l}$  pendant 10 à 20 min)

Rappelons que les dépôts doivent être centrés entre les transducteurs des capteurs. Pour cela, nous utilisons une cellule de PDMS (Polydiméthylsiloxane), développée lors de la thèse de H. Tarbague [TAR10], possédant une chambre d'analyse centrée entre les IDTs (Figure 4.11). Cette dernière permet le dépôt des différentes solutions par micro-pipette.

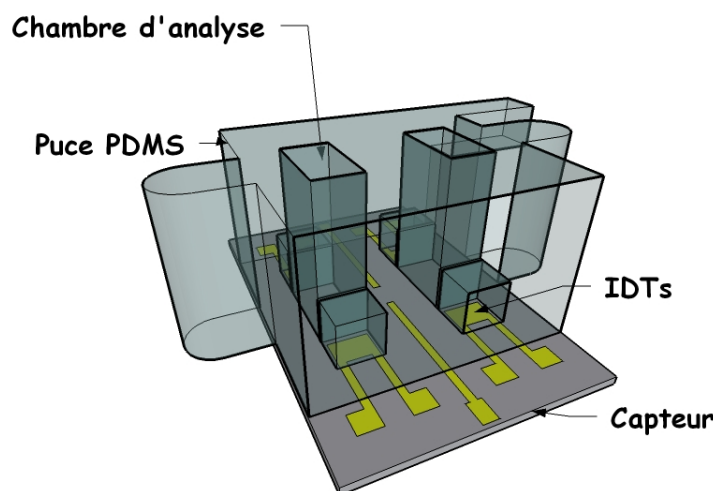


FIGURE 4.11 – Dispositif de test

Trois dépôts de PEL sont effectués successivement ( $PAH - PSS$ )<sub>3</sub>. Un dernier dépôt de PAH ( $PAH_4$ ) complète le protocole et permet l'accroche des bactéries (charge cyto-

plasmique négative). Les variations de fréquence des deux dispositifs sont enregistrées tout au long des différents dépôts. Les résultats sont présentés Figure 4.12.

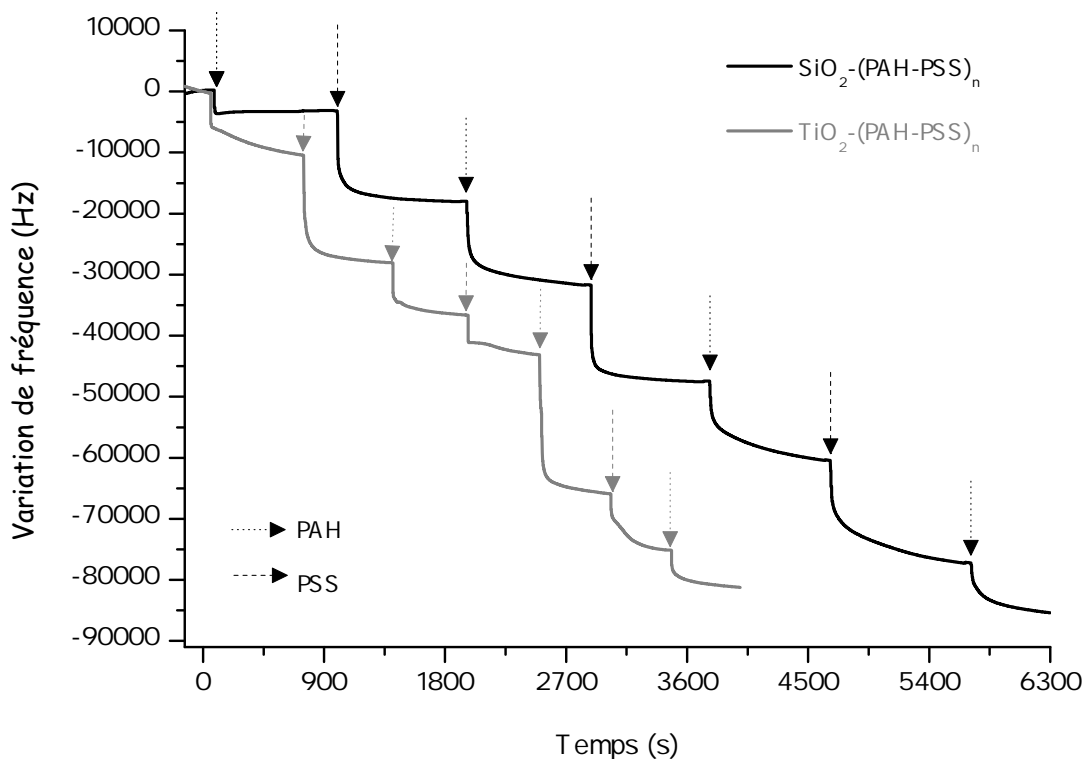


FIGURE 4.12 – Variations de fréquence des capteurs avec et sans couche de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux lors des dépôts de *PAH* et de *PSS*

A la fin des dépôts, les variations maximales de fréquence mesurées sont de l'ordre de 200 kHz pour le dispositif avec couche de  $\text{TiO}_2$  et de 150 kHz pour le dispositif avec  $\text{SiO}_2$ . On observe une variation de fréquence après dépôt du TBS (non représenté sur les courbes) avec la couche de titane de l'ordre de 137 kHz, et de 58 kHz avec la seule couche de silice. Afin de déterminer la contribution de chaque dépôt de PEL, nous avons rassemblé les résultats dans le tableau ci-après (Table 4.2).

	TBS	PAH <sub>1</sub>	PSS <sub>1</sub>	PAH <sub>2</sub>	PSS <sub>2</sub>	PAH <sub>3</sub>	PSS <sub>3</sub>	PAH <sub>4</sub>
$\text{TiO}_2$ (kHz)	131,7	9,7	17,6	8,6	6,5	22,8	9,2	6,2
$\text{SiO}_2$ (kHz)	57,8	3,4	14,9	13,7	15,8	12,9	16,9	8,5

TABLE 4.2 – Comparaison des variations de fréquence relatives au dépôt de TBS et au premier bi-couche de PEL des dispositifs avec et sans couche de  $\text{TiO}_2$

On constate que le premier bi-couche de PEL  $(\text{PAH-PSS})_1$  présente de plus importantes variations de fréquence lorsque le capteur est recouvert de  $\text{TiO}_2$ .

Les bactéries *E.coli*, en solution dans du TBS, sont ensuite déposées par micro-pipette, et immobilisées par la couche  $PAH_4$ , puis plusieurs concentrations de cadmium sont appliquées de  $10^{-12}$  M à  $10^{-3}$  M. Les résultats sont présentés Figure 4.13.

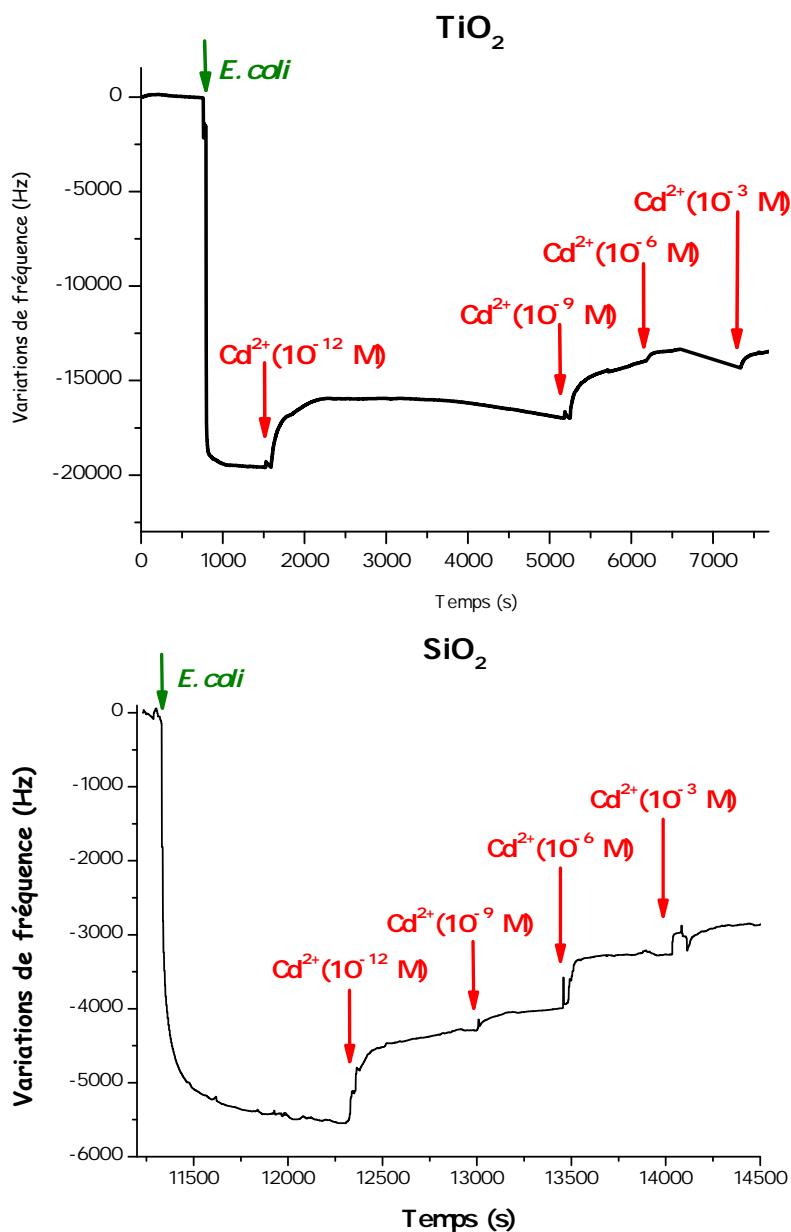


FIGURE 4.13 – Comparaison des variations de fréquences relatives au dépôt des bactéries et des concentrations de Cadmium avec des capteurs avec et sans couche de  $TiO_2$  mésoporeux

Les variations maximales de fréquence mesurées sont de l'ordre de 20 kHz pour le dispositif avec couche de  $TiO_2$  et de 5,5 kHz pour le dispositif avec  $SiO_2$ . De même que précédemment, les résultats obtenus pour la détection des bactéries et des différentes concentrations de cadmium sont rassemblés dans le tableau ci-après (Table 4.3).

	<i>E. coli</i>	$\text{Cd}^{2+}$ ( $10^{-12}$ M)	$\text{Cd}^{2+}$ ( $10^{-9}$ M)	$\text{Cd}^{2+}$ ( $10^{-6}$ M)	$\text{Cd}^{2+}$ ( $10^{-3}$ M)
$\text{TiO}_2$ (kHz)	19,6	2,7	3	0,6	0,9
$\text{SiO}_2$ (kHz)	5,4	1,3	0,3	0,7	0,4

TABLE 4.3 – Comparaison des variations de fréquences des dispositifs avec et sans couche de  $\text{TiO}_2$  pour le dépôt de TBS et le premier bi-couche de PEL

On constate également que les variations de fréquence sont plus importantes lorsque la couche de  $\text{TiO}_2$  est présente.

L'augmentation de la sensibilité des dispositifs pourrait s'expliquer par la mésoporosité du titane. Les premières couches de PAH et PSS s'insèreraient dans les pores et les microcanaux du  $\text{TiO}_2$  permettant une meilleure adhésion des bi-couches de PEL. Ces dernières seraient alors liées au dispositif plus rigidement que sur la seule surface de  $\text{SiO}_2$ , augmentant alors la sensibilité du dispositif lors des détections de métaux lourds.

## 4.4 Étude de nouvelles structures

Les travaux de thèse de G. Tortissier ont montré la faisabilité du suivi temps réel de la cristallisation d'un film mésoporeux à l'aide d'un capteur à ondes de surface [TGT]. Une couche de  $\text{TiO}_2$  a été déposée sur un capteur ayant un substrat de Langasite (LGS), autorisant une utilisation sous haute température (pas de transition de phase jusqu'à  $1470^\circ\text{C}$ ). Une plateforme, mise au point durant ces travaux, intégrant un dispositif SAW et une céramique chauffante, assure la cuisson du film tout en permettant la mesure de la fréquence de résonance du capteur (Figure 4.14) [TOR11].

La variation de fréquence mesurée permet d'observer l'évaporation des solvants (variation de 11 kHz, comme montré Figure 4.14) ainsi que le départ des tensioactifs (41 kHz). En revanche, la transition amorphe/cristallin du titane observable par ellipsométrie (à travers la variation de l'épaisseur du film) à environ  $400^\circ\text{C}$  [BAS08] n'est pas visible, d'une part parce que la mesure est très bruitée, d'autre part car on suppose que le capteur à ondes de surface n'est pas suffisamment sensible pour "détecter" de si faibles variations d'épaisseur. Une solution serait de développer un capteur à ondes de Love permettant une utilisation à haute température. Pour cela, le substrat de quartz habituellement utilisé doit être remplacé par un substrat approprié, tel que la langasite. La couche guidante de silice doit également être remplacée par un matériaux compatible avec le substrat de langasite (cf. 2.1.3).

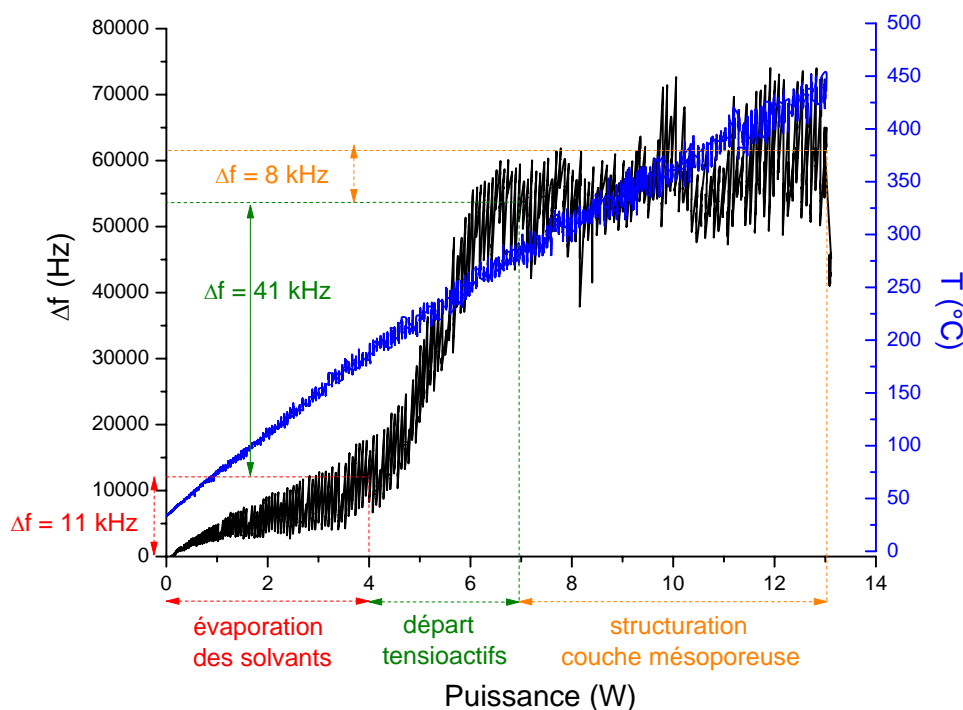


FIGURE 4.14 – Évolution de la température et de la fréquence du capteur SAW lors de la cuisson de la couche mésoporeuse [TGT]

Ainsi que nous l'avons vu dans le Chapitre 2, la densité et le module de rigidité des matériaux mésoporeux étant faibles, la génération d'ondes de Love dans une couche mésoporeuse est possible. Il est donc envisageable de réaliser un dispositif possédant une seule couche assurant simultanément les fonctions de guide d'ondes et de détecteur.

Un tel dispositif permettrait alors de suivre la cristallisation de films mésoporeux et d'observer les différentes transitions de phase (amorphe/cristallin), ou encore dans le cas du titane, d'observer les transitions cristallographiques (anatase/rutile/brookite).

Dans ce contexte, une première étude a porté sur la sensibilité à l'effet de masse d'un dispositif avec substrat de quartz et différents matériaux mésoporeux comme couche guidante. Puis, une comparaison de la sensibilité gravimétrique de capteurs avec substrats de quartz et de LGS a été faite. Une coupe de LGS permettant la propagation d'une onde transverse horizontale a été déterminée de manière à obtenir un dispositif le plus sensible possible. Enfin, nous avons développé plusieurs protocoles pour réaliser un capteur à ondes de Love avec un substrat de Quartz et une couche guidante de  $\text{TiO}_2$ , afin de vérifier la faisabilité de la propagation d'une onde dans un matériau mésoporeux.

#### 4.4.1 Étude de la sensibilité à l'effet de masse

Afin de développer un dispositif le plus sensible possible, nous nous intéressons à la sensibilité gravimétrique en fonction du type de substrat (quartz et langasite) et de la nature de la couche guidante ( $\text{SiO}_2$  (déposée au LAAS),  $\text{TiO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  mésoporeux (déposées au laboratoire IMS)). La génération d'ondes de Love dans une structure multicouche est possible lorsque la vitesse de phase dans le substrat est supérieure à celle dans la couche guidante. Plus l'écart entre ces deux vitesses est important, plus la sensibilité gravimétrique est élevée. Cette dernière est calculée avec l'équation (2.4). La couche sensible utilisée lors des simulations est une couche de PMMA (PolyMethylMethaCrylate) qui est un polymère couramment utilisé et dont les propriétés sont disponibles dans la littérature [VAN90].

Le tableau ci-après donne les vitesses de phase des matériaux utilisés dans les simulations présentées (Table 4.4).

		<b>Masse volumique (<math>\text{kg/m}^3</math>)</b>	<b><math>C_{44}</math> (GPa)</b>	<b><math>V_p</math> (m/s)</b>	
Substrats	<b>Quartz</b> (coupe AT)	2648	57.9	5103	[SLO73]
	<b>LGS</b>	5764	53.3	2876	[BUN99]
Couches guidantes	<b>SiO2 dense</b>	2200	31.2	3765	[SLO73]
	<b>TiO2 mésoporeux</b> (porosité: 40%)	2220	3.1	1182	Eq. 3.25
	<b>SiO2 mésoporeux</b> (porosité: 40%)	1200	1.7	1194	Eq. 3.25
Couche sensible	<b>PMMA</b> (PolyMethylMethaCrylate)	1100	1.1	1000	[VAN90]

TABLE 4.4 – Tableau récapitulatif de la masse volumique, du module de rigidité transverse ( $C_{44}$ ) et des vitesses de phase des différents matériaux

Les différentes structures possibles sont :

- Quartz -  $\text{SiO}_2$  dense (LAAS)
- Quartz -  $\text{TiO}_2$  mésoporeux (IMS - LCMCP)
- Quartz -  $\text{SiO}_2$  mésoporeux (IMS - LCMCP)
- LGS -  $\text{TiO}_2$  mésoporeux (IMS - LCMCP)
- LGS -  $\text{SiO}_2$  mésoporeux (IMS - LCMCP)

*Remarque* : Bien que le quartz ne soit pas le substrat le plus approprié pour une utilisation en haute température, la faisabilité du développement d'une couche guidante



épaisse a été démontrée sur ce substrat (cf. 4.4.2), pour des raisons de coût et de rapidité de fabrication des capteurs.

#### 4.4.1.1 Influence de la nature de la couche guidante

Une première série de simulations de la sensibilité à l'effet de masse a été réalisée pour les structures suivantes :

- Quartz - SiO<sub>2</sub> dense
- Quartz - TiO<sub>2</sub> mésoporeux
- Quartz - SiO<sub>2</sub> mésoporeux

Ainsi, nous nous intéressons en premier lieu à l'influence de la nature de la couche guidante sur la sensibilité à l'effet de masse dans le cas d'un dispositif avec un substrat de quartz. Les paramètres d'entrée des simulations sont les suivants :

- Substrat : quartz coupe AT
- Longueur d'onde  $\lambda$  : 40  $\mu\text{m}$
- Couche sensible : PMMA d'épaisseur  $b = 50$  nm
- Variation de masse volumique du PMMA :  $\Delta\rho_b = 55$  kg/m<sup>3</sup>

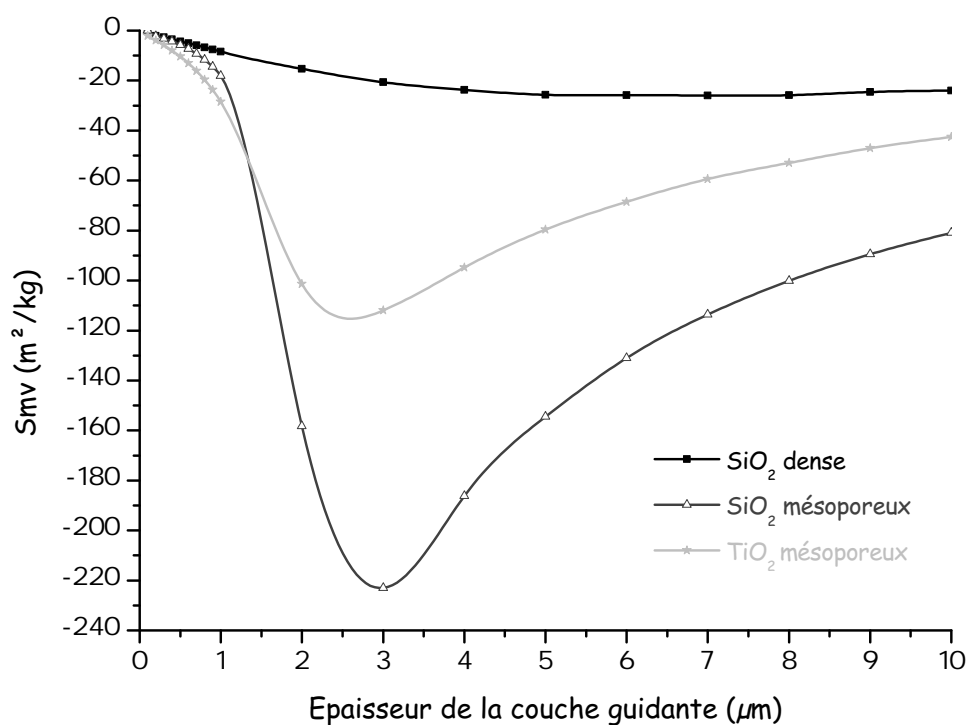


FIGURE 4.15 – Sensibilité à l'effet de masse en fonction de l'épaisseur et de la nature de la couche guidante

Les résultats des simulations (Figure 4.15) montrent, d'une part, une augmentation de la sensibilité lorsque les oxydes mésoporeux sont utilisés, ce qui était attendu étant donné que les écarts entre les vitesses de propagation du quartz et des oxydes mésoporeux sont plus importants que l'écart entre les vitesses du quartz et du  $\text{SiO}_2$  [DU98].

D'autre part, bien que les vitesses de phase de  $\text{TiO}_2$  et du  $\text{SiO}_2$  soient proches, la sensibilité maximale est deux fois plus importante dans le cas de la silice. Ceci s'explique par le fait que la densité et le module de rigidité de celle-ci sont deux fois plus faibles que ceux de l'oxyde de titane.

En dépit de résultats prometteurs obtenus avec le  $\text{SiO}_2$  mésoporeux, nous avons choisi d'utiliser le  $\text{TiO}_2$  car, au cours de ces travaux, nous avons pu observer que la silice a une durée de vie limitée : la couche n'étant pas complètement cristallisée (à l'inverse du  $\text{TiO}_2$ ), elle a tendance à "s'effondrer" au cours du temps.

#### 4.4.1.2 Choix de la coupe de langasite

Afin de simuler des dispositifs ayant un substrat de langasite, il est nécessaire de déterminer une coupe cristallographique permettant la propagation d'une onde de Love et offrant un maximum de sensibilité.

Pour générer une onde transverse horizontale, les angles d'Euler du LGS doivent être  $(0^\circ, \theta, 90^\circ)$ . Dans la littérature, la coupe  $(0^\circ, 22^\circ, 90^\circ)$  générant une onde de surface transverse horizontale est utilisée pour des applications de détection en milieu liquide [BER04]. Nous avons cependant étudié la sensibilité gravimétrique en fonction de l'angle  $\theta$  afin d'obtenir un dispositif le plus sensible possible. Les paramètres d'entrée des simulations sont les suivants :

- Longueur d'onde  $\lambda$  : 40  $\mu\text{m}$
- Couche sensible : PMMA d'épaisseur  $b = 50 \text{ nm}$
- Variation de masse volumique du PMMA :  $\Delta\rho_b = 55 \text{ kg/m}^3$

La figure 4.16 présente l'évolution de la sensibilité gravimétrique d'un dispositif LGS -  $\text{TiO}_2$  en fonction de  $\theta$ .

Il en résulte que la coupe  $(0^\circ, 60^\circ, 90^\circ)$  donnerait une sensibilité maximale. Cette coupe sera utilisée pour les simulations dans la section suivante.

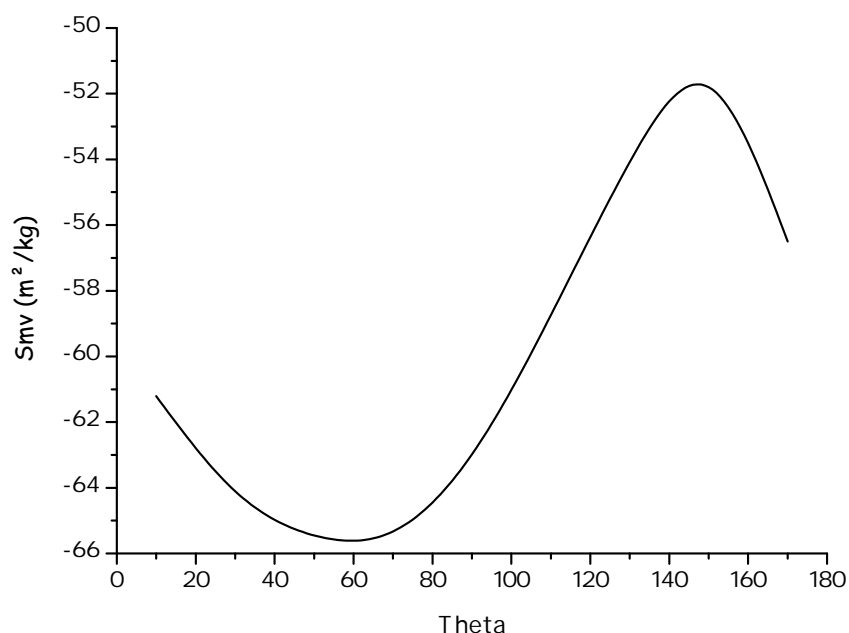


FIGURE 4.16 – Sensibilité à l’effet de masse en fonction de l’angle  $\theta$

#### 4.4.1.3 Influence de la nature du substrat

Une seconde série de simulations de la sensibilité gravimétrique a été effectuée pour les structures suivantes :

- Quartz - TiO<sub>2</sub> mésoporeux (IMS - LCMCP)
- LGS - TiO<sub>2</sub> mésoporeux (IMS - LCMCP)

Nous nous intéressons maintenant à l’influence de la nature du substrat sur la sensibilité à l’effet de masse dans le cas de dispositifs ayant pour couche guidante un film de TiO<sub>2</sub> mésoporeux (Figure 4.17). Les paramètres d’entrée des simulations sont les suivants :

- Substrat : quartz coupe AT
- Longueur d’onde  $\lambda$  : 40  $\mu\text{m}$
- Couche sensible : PMMA d’épaisseur  $b = 50 \text{ nm}$
- Variation de masse volumique du PMMA :  $\Delta\rho_b = 55 \text{ kg/m}^3$

Nous obtenons une sensibilité plus élevée pour le dispositif Quartz - TiO<sub>2</sub> mésoporeux étant donné l’écart important entre les vitesses de phase de ces matériaux (cf. 4.4). La sensibilité maximale est obtenue pour une épaisseur d’environ 3  $\mu\text{m}$ .

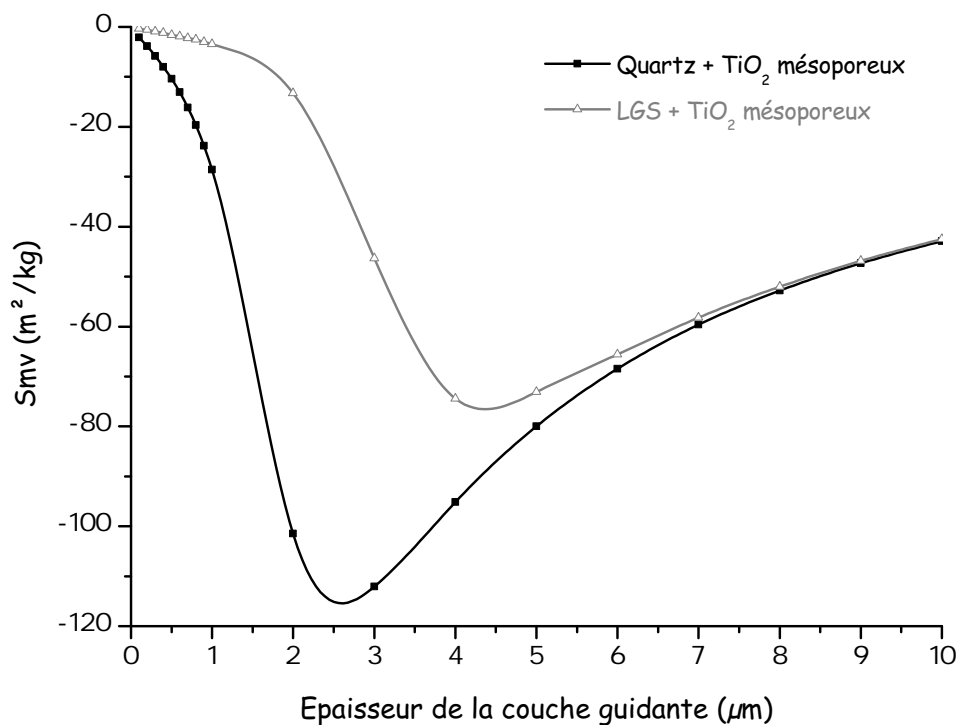


FIGURE 4.17 – Sensibilité à l'effet de masse en fonction de l'épaisseur de la couche guidante et de la nature du substrat

D'autre part, si l'on compare les simulations du dispositif LGS -  $TiO_2$  mésoporeux avec celles de la structure classique Quartz -  $SiO_2$  (Figure 4.18), le dispositif à base de Langasite permettrait d'obtenir des sensibilités plus élevées (supérieures à  $25 m^2/kg$ ) dès lors que l'épaisseur du  $TiO_2$  est supérieure à  $2,5 \mu m$ . Nous nous sommes donc attachés à développer, dans un premier temps, des films mésoporeux de cette épaisseur.

En effet, la réalisation de films de cette épaisseur est relativement complexe avec les techniques de dépôt disponibles au laboratoire (sérigraphie, "spin-coating", "dip-coating" et "spray-coating"). La nature très acide des solutions mésoporeuses interdit l'utilisation du banc de dépôt par spray (problème de corrosion), et leur faible viscosité ne permet pas l'utilisation de la sérigraphieuse. Ainsi, seuls les dépôts par "spin-" et "dip-coating" peuvent être envisagés.

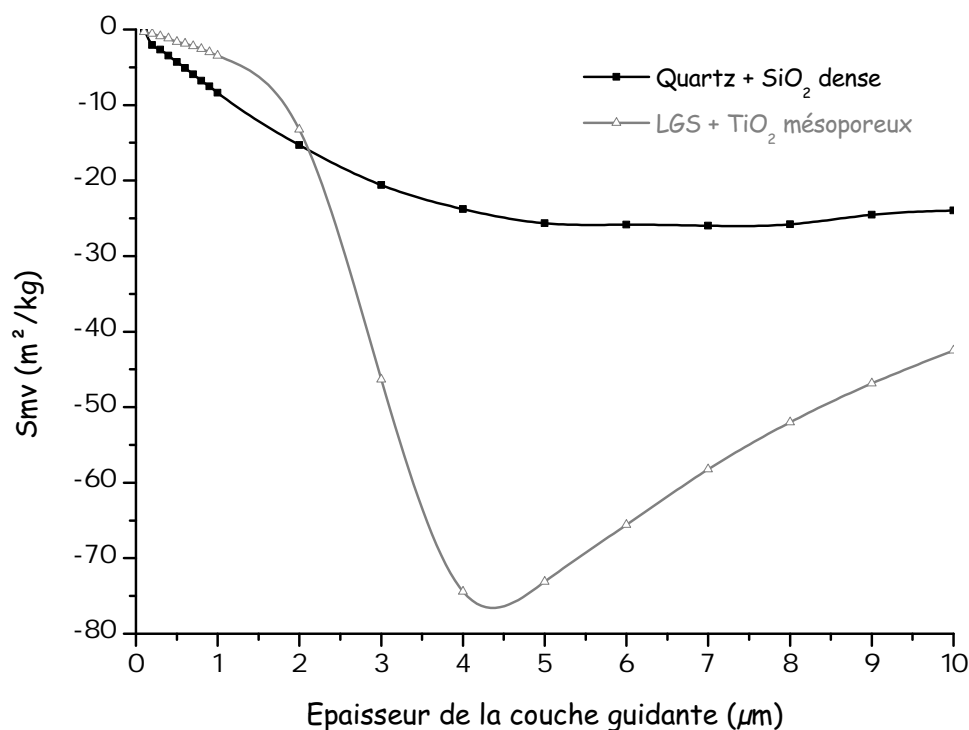


FIGURE 4.18 – Comparaison entre les sensibilités du dispositif LGS - TiO<sub>2</sub> mésoporeux et du dispositif "classique"

## 4.4.2 Développement d'une couche guidante mésoporeuse

Nous nous intéressons dans cette partie à l'élaboration de films épais de TiO<sub>2</sub> mésoporeux ( $>1 \mu m$ ). Deux protocoles ont été développés au laboratoire par "spin-coating", un troisième a été mis au point au LCMCP par "dip-coating". La solution est déposée sur toute la surface des capteurs (substrat de quartz, Figure 4.19). Ces derniers sont toujours réalisés au LAAS mais sans couche guidante de SiO<sub>2</sub>.

### 4.4.2.1 Protocoles de dépôt

Avant dépôt, le capteur est soumis à un protocole de nettoyage classique (bains d'acétone et d'éthanol). Les contacts métalliques sont protégés par du Kapton. La solution de TiO<sub>2</sub> est ensuite déposée en plusieurs couches successives par spin-coating, avec une accélération de 1000 rpm/s et une vitesse de 2000 rpm pendant 30 s, afin d'obtenir l'épaisseur offrant le maximum de sensibilité. Les dispositifs sont placés sous humidité (75%) pendant 10 h, puis en étuve à 110 °C pendant 12 h. Le traitement thermique est réalisé avec une montée en température de 4 °C/min jusqu'à 400 °C pendant 3 h et une redescende de 4 °C/min jusqu'à température ambiante.

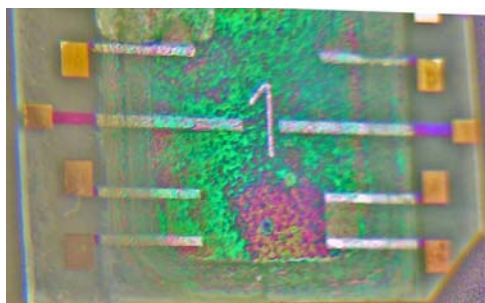
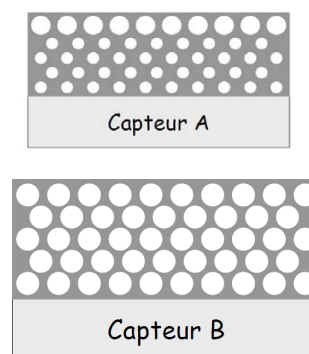


FIGURE 4.19 – Photographie du Capteur A

Nous avons mis au point deux protocoles de dépôt permettant d'obtenir des épaisseurs différentes. En effet, le premier dispositif subit un traitement thermique après chaque dépôt ce qui entraîne une contraction des films et donc une épaisseur plus faible que celle du second dispositif. Notons que la réponse en transmission du capteur pourrait se trouver affectée par ces différents traitements.

Les protocoles développés sont synthétisés dans le tableau ci-après (Table 4.5).

<b>Capteur A</b>	Couches 1 à 5	- Dépôt - Humidité - Etuve - Cuisson	Pores libérés après le traitement thermique Obturation de la couche $n-1$ par le dépôt de la couche $n$ Taille de pores plus élevée pour la couche 5
	Couches 1 à 4	- Dépôt - Humidité - Etuve	Pores non libérés
<b>Capteur B</b>	Couche 5	- Dépôt - Humidité - Etuve - Cuisson	Libération des pores des 5 couches par le traitement thermique final

TABLE 4.5 – Protocoles de dépôts des couches guidantes de  $\text{TiO}_2$  mésoporeux

#### 4.4.2.2 Mesures ellipsométriques

Les mesures ellipsométriques réalisées sur le Capteur A montrent que le matériau présente une porosité proche de 30% ainsi que deux tailles de pores bien distinctes : 2,4 nm x 4 nm et 5,1 nm x 8,8 nm (Figure 4.20). L'épaisseur finale est de 590 nm, soit une épaisseur d'environ 120 nm par couche.

Concernant le Capteur B, la mauvaise qualité optique du film n'a pas permis d'obtenir une isotherme de sorption par ellipsométrie. L'épaisseur du film a cependant été mesurée par profilométrie et est d'environ 630 nm. Ainsi, malgré des traitements thermiques différents, les dispositifs présentent des épaisseurs très proches.

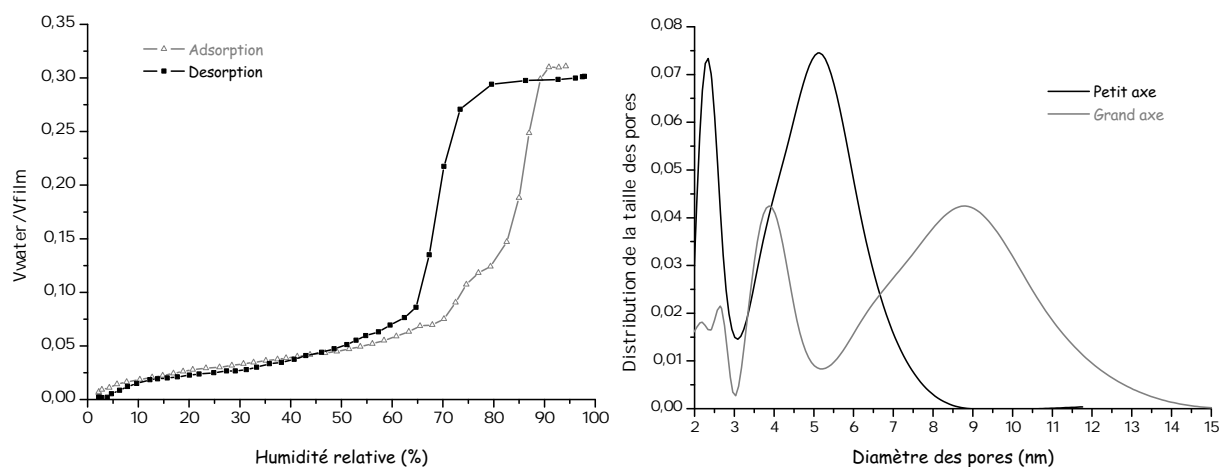


FIGURE 4.20 – Isotherme de sorption et répartition de la taille des pores du Capteur A, mesurées par ellipsométrie

#### 4.4.2.3 Caractérisation électrique

La réponse fréquentielle du Capteur A a été mesurée après la cuisson de chaque couche. Dans un souci de lisibilité, la figure 4.21 présente uniquement la réponse en transmission  $S_{21}$  du dispositif sans couche (référence) et celle du capteur avec les cinq couches de  $TiO_2$ , afin de faire apparaître la génération de l'onde de Love. Le lobe principal apparaît clairement avec une fréquence de résonance de 126,5 MHz et un minimum de perte de 46 dB.

La figure 4.22 présente l'évolution du minimum de pertes en fonction du nombre de dépôts.

La réponse en transmission du Capteur B, présentée Figure 4.23, a été mesurée pour le dispositif sans couche et avec les cinq couches finales de  $TiO_2$ . Aucune mesure n'a été faite entre les dépôts : les couches étant simplement stabilisées, le dispositif n'a pu être sorti de la salle blanche sous peine de dégrader le film. Le Capteur B présente un minimum de pertes de 41,5 dB avec une fréquence de résonance de 126 MHz.

En conclusion, il apparaît que les deux capteurs ont des épaisseurs similaires et leurs réponses en transmission présentent des allures très proches, où les lobes principaux et secondaires se distinguent nettement. On observe pour le capteur B une diminution des pertes après dépôt des cinq couches.

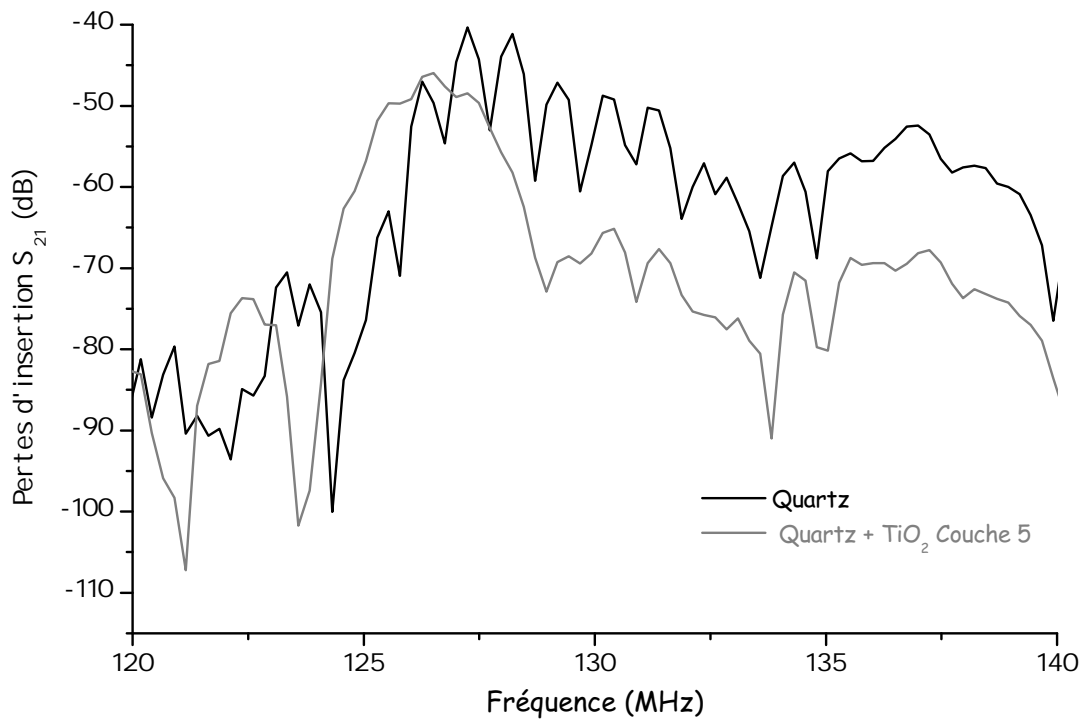
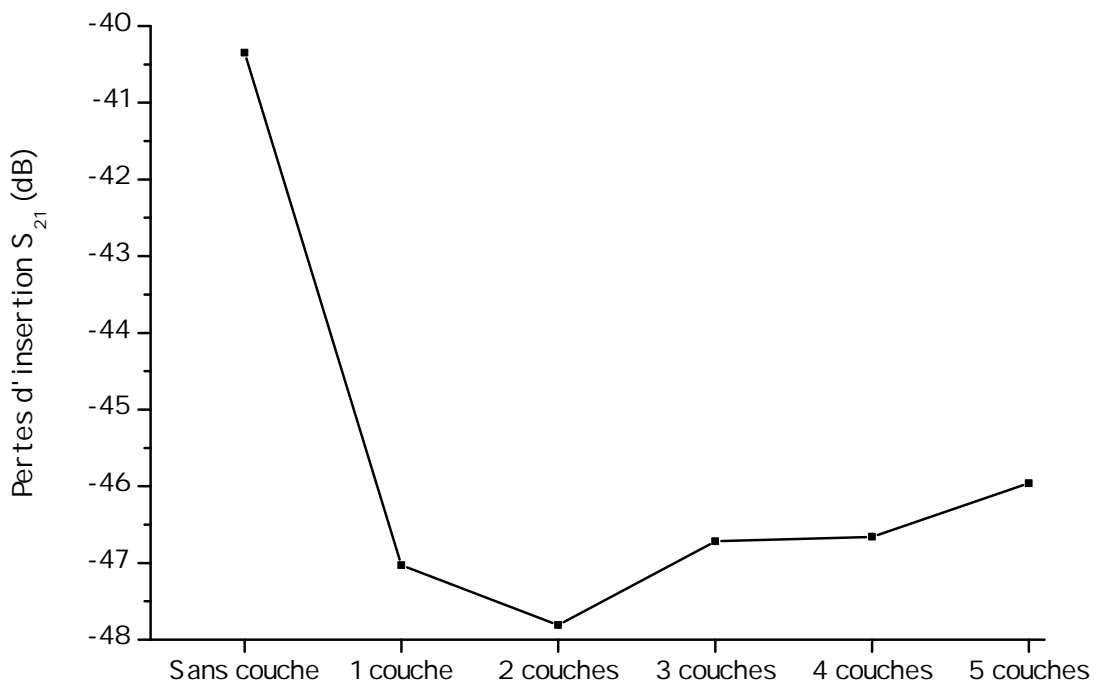


FIGURE 4.21 – Réponse en transmission du Capteur A

FIGURE 4.22 – Évolution du coefficient de transmission  $S_{21}$  du Capteur A en fonction du nombre de dépôts



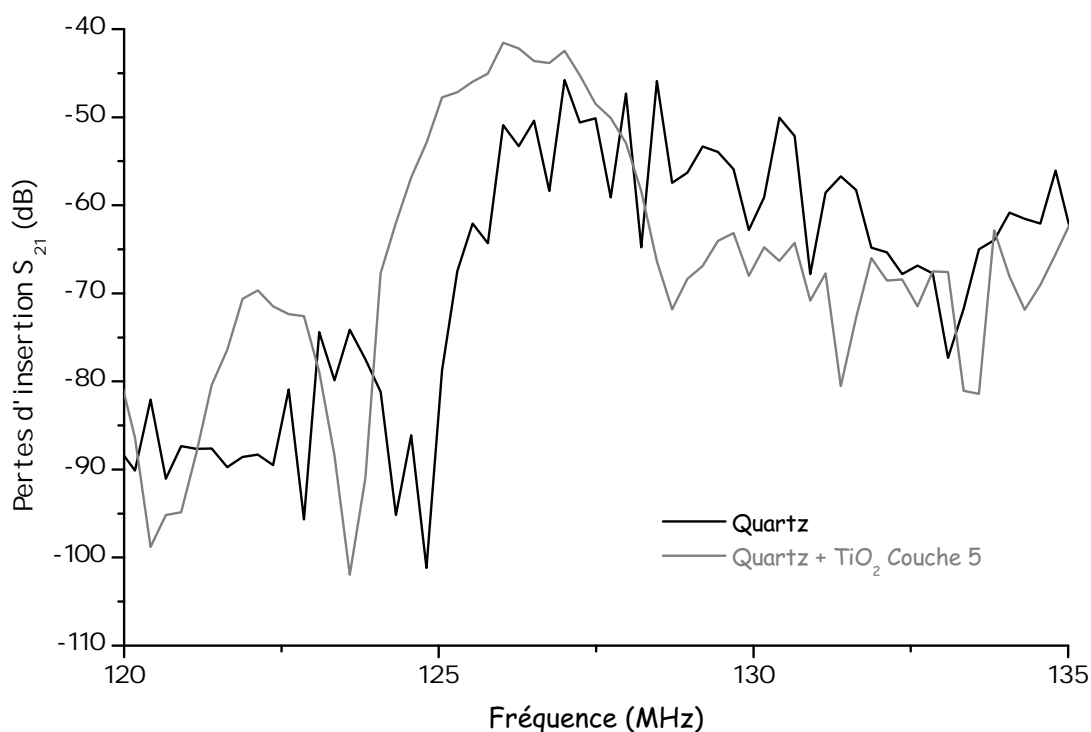


FIGURE 4.23 – Réponse en transmission du Capteur B

#### 4.4.2.4 Mesures acoustiques

Les pertes d'insertion du Capteur A étant trop élevées pour permettre un fonctionnement avec l'oscillateur (compensation maximale de 45,5 dB) aucune mesure acoustique n'a pu être effectuée.

En revanche, une isotherme de sorption acoustique a été obtenue avec le Capteur B (Figure 4.24). Une microporosité importante est observée. La condensation capillaire intervient autour de 70% d'humidité relative et la variation de fréquence maximale est de 50 kHz.

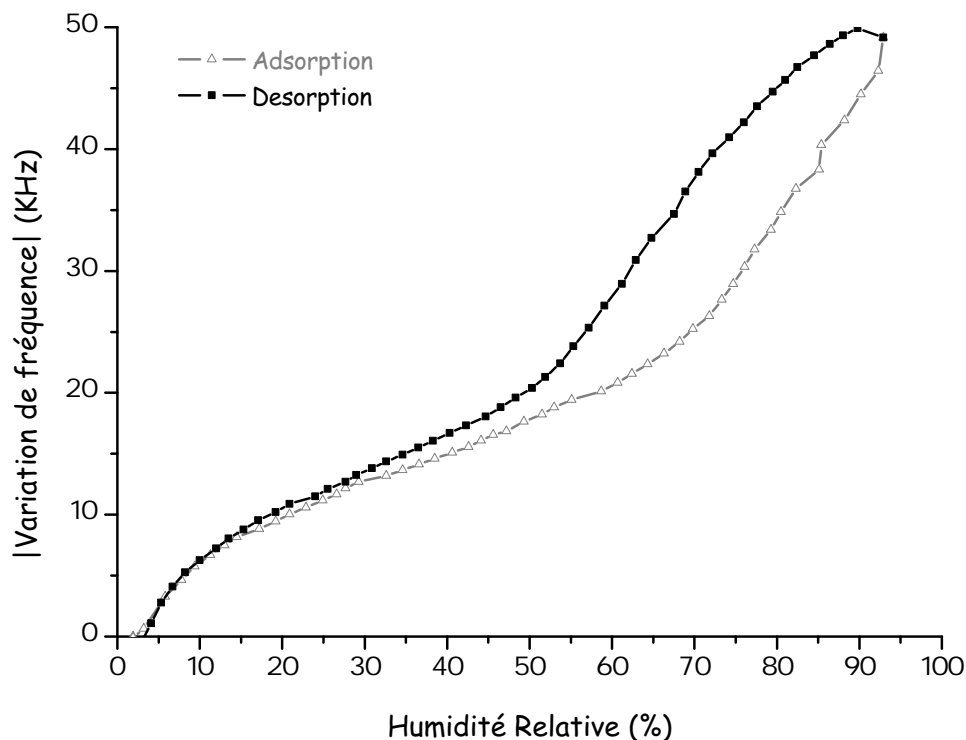


FIGURE 4.24 – Variation de la fréquence du Capteur B lors de la sorption d'humidité

#### 4.4.2.5 Protocole de dépôt développé au LCMCP

Les couches guidantes mésoporeuses développées et présentées ci-avant ont montré la possibilité de générer des ondes de Love dans une structure Quartz-TiO<sub>2</sub>. En revanche, avec les protocoles développés au laboratoire IMS, il est très difficile d'obtenir une épaisseur suffisamment importante, permettant d'atteindre une sensibilité maximale.

Une solution serait d'augmenter le nombre de dépôts et de diminuer les paramètres du "spin-coating" (accélération et vitesse). En divisant ceux-ci par deux, le film présente une épaisseur de 180 nm. Une diminution plus importante de ces paramètres entraîne une fissuration de la couche après cristallisation. Une seconde solution est la réalisation des dépôts avec le protocole décrit ci-après, qui a été mis au point au LCMCP.

Les dépôts ont été fait par "dip-coating", ce qui permet d'obtenir une épaisseur relativement importante en un minimum de "passages" notamment grâce au contrôle de la température au moment du dépôt.

Avant le premier dépôt, le capteur est nettoyé à l'éthanol. Le film multicouche est réalisé en alternant deux étapes. La première a pour but de déposer une couche de TiO<sub>2</sub> mésoporeuse. La seconde sert à obturer les pores de la couche déposée et cristalliser avec un agent organique, ceci dans le but d'éviter l'introduction de précurseurs de titane dans les pores lors du dépôt suivant. Cet agent est ensuite éliminé par le traitement thermique.

Les deux étapes sont détaillées ci-après.

### ***Étape 1 : Dépôt d'une couche mésoporeuse d'oxyde de titane***

Le film est déposé avec une vitesse de 0,5 mm/s à une température de 80 °C. Les contacts des transducteurs sont ensuite nettoyés à l'éthanol. La couche subit enfin un traitement thermique afin d'être cristallisée (3 °C/min jusqu'à 350 °C pendant 5 min).

### ***Étape 2 : Obturation des pores***

Le capteur est trempé dans une solution contenant principalement de l'éthanol à température ambiante et est retiré à une vitesse de 5 mm/s.

Un film à six couches a ainsi été obtenu en alternant ces deux étapes. Le film a ensuite été caractérisé par ellipsométrie (Figure 4.25). Il présente une porosité proche de 20% avec une taille de pores de 5,5 nm x 7,7 nm. Son épaisseur est de 1,3 µm ce qui, d'après la figure 4.15, permettrait d'obtenir une sensibilité légèrement supérieure.

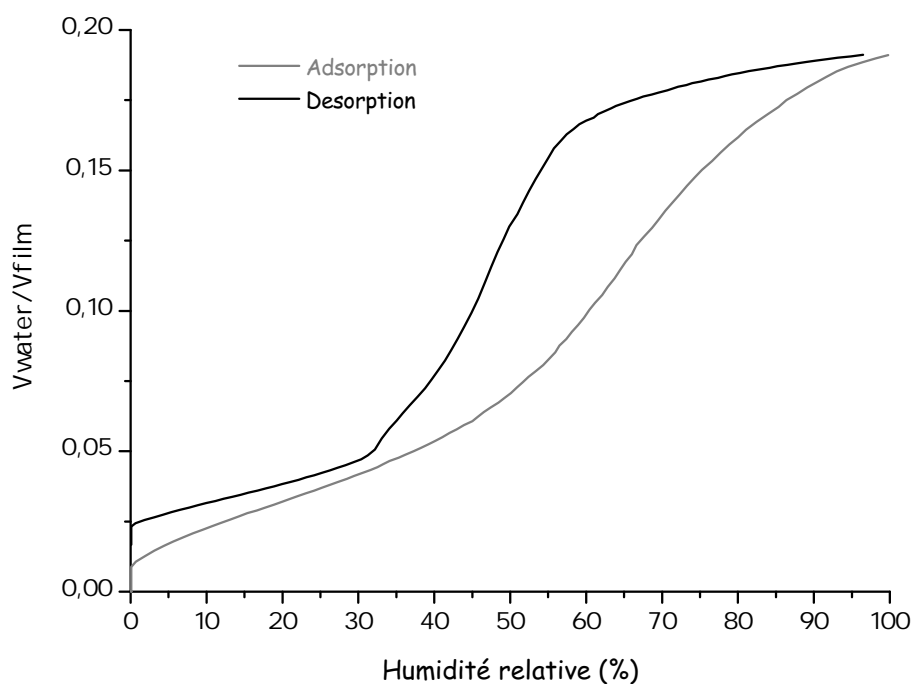


FIGURE 4.25 – Isotherme de sorption du film multicouche de titane, d'épaisseur 1,3 µm, mesurée par ellipsométrie

De plus, la présence de la phase cristalline anatase du film est confirmée par diffractométrie des rayons X (Figure 4.26).

Des caractérisations électriques ont également été réalisées avant et après dépôt des six couches. La figure 4.27 présente la réponse en transmission  $S_{21}$  du capteur. Le lobe

principal montre une variation de la fréquence de résonance du dispositif de 3,2 MHz et une faible augmentation des pertes d'insertion (0,3 dB). Les lobes secondaires apparaissent clairement pour le dispositif avec le film de  $\text{TiO}_2$ .

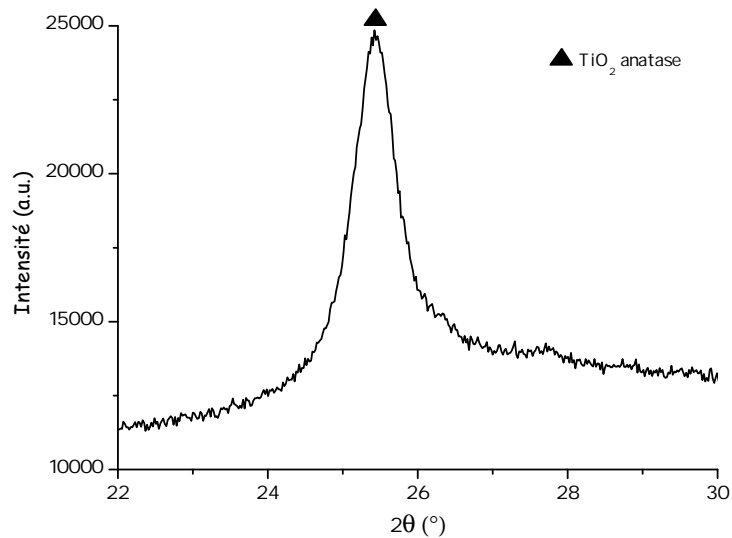


FIGURE 4.26 – Diffractogramme de rayons X du capteur recouvert de 6 couches de  $\text{TiO}_2$

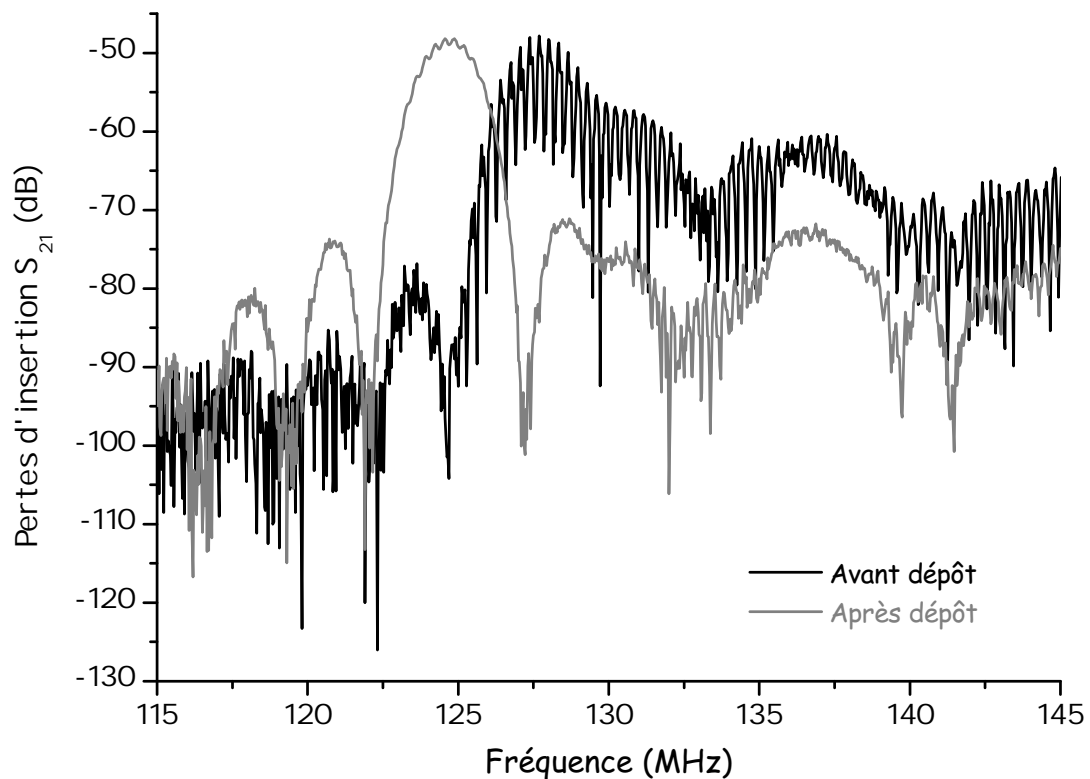


FIGURE 4.27 – Réponse en transmission du capteur avec une couche guidante de  $\text{TiO}_2$  d'épaisseur  $1,3 \mu\text{m}$

### 4.4.3 Conclusions sur les nouvelles structures

Cette partie a montré la possibilité de développer un dispositif à ondes de Love avec un substrat de LGS et une couche guidante et sensible d'oxyde de titane mésoporeux. L'étude de la sensibilité à l'effet de masse a montré que pour atteindre des valeurs de sensibilité élevées il est nécessaire d'avoir une épaisseur de couche guidante relativement importante (proche de 3  $\mu\text{m}$ ). Or, les protocoles de dépôts par "spin-coating" disponibles au laboratoire IMS ne le permettent pas. Un nouveau protocole développé au LCMCP a permis d'obtenir un film d'épaisseur 1,3  $\mu\text{m}$ , ayant une bonne réponse acoustique (lobes principal et secondaires bien distincts). Or, comme nous l'avons vu dans la partie 4.4.1.3, une épaisseur de  $\text{TiO}_2$  de 2,5  $\mu\text{m}$  serait nécessaire pour obtenir un dispositif LGS -  $\text{TiO}_2$  possédant une sensibilité équivalente à celle de nos dispositifs habituels (Quartz -  $\text{SiO}_2$ ). Il est donc nécessaire d'améliorer ce protocole pour atteindre cette épaisseur. En revanche, ces résultats sont très encourageants pour l'amélioration du dispositif actuel à base de quartz.

## Conclusion

Ce dernier chapitre a présenté différentes applications couplant capteurs à ondes acoustiques et matériaux mésoporeux.

La première application est liée à la détection de composés organiques volatils. Trois dispositifs ont été réalisés avec des couches sensibles mésoporeuses de titane (un dispositif) et de silice (deux dispositifs de tailles de pores différentes). L'influence de la nature de la couche sensible sur la sensibilité gravimétrique a été montrée avec, en particulier, une augmentation importante de celle-ci pour les couches de silice.

L'activité photocatalytique du titane a pu être observée à travers la variation de fréquence d'un capteur recouvert de polluant ( $\text{C}_{18}\text{OH}$ ), soumis aux UV. Le résultat obtenu a permis d'observer la dégradation du polluant, et ce protocole sera envisagé pour l'étude des cinétiques de dégradation d'autres types de polluants.

Une troisième étude a porté sur l'utilisation du dispositif à ondes de Love en tant que biocapteur. En particulier, l'ajout d'une couche sensible de  $\text{TiO}_2$  sur le chemin de propagation a montré une augmentation de la sensibilité à l'effet de masse du capteur lors des dépôts des polyélectrolytes et des bactéries constituant le biocapteur, et lors des détections de plusieurs concentrations de Cadmium.

Finalement, des simulations de la sensibilité gravimétrique d'un capteur à ondes de Love en fonction de la nature du substrat et du type de matériau mésoporeux a permis d'établir une configuration optimale pour une utilisation sous haute température. Le

dispositif retenu est constitué d'un substrat de langasite et d'une couche guidante et sensible de titane. Cependant, l'épaisseur optimale pour une sensibilité maximale doit être de 2,5  $\mu\text{m}$ . Nous nous sommes par la suite attachés à développer des couches mésoporeuses de cette épaisseur. Plusieurs protocoles ont été mis en place et une épaisseur maximale de 1,3  $\mu\text{m}$  a pu être obtenue. Bien qu'inférieure à l'épaisseur optimale, elle permettrait l'amélioration du dispositif actuel.

En conclusion, les dispositifs à ondes de Love recouverts de couches sensibles mésoporeuses présentent des avantages évidents en termes de sensibilité gravimétrique. La porosité contrôlable et la grande surface active de ces matériaux les rendent très intéressants pour des applications de détection. De plus, il est également possible de faire varier la rigidité et la masse volumique de ces matériaux en combinant différents oxydes lors de la fabrication du sol. Ainsi, il serait envisageable de développer des matériaux permettant d'optimiser la sensibilité et la réponse en transmission du dispositif actuel.



# Conclusion générale

Ces travaux ont porté sur la caractérisation et la modélisation d'un film mésoporeux à l'aide d'une plateforme à ondes de Love. L'intérêt de ce dispositif a été souligné lors de l'état de l'art : les propriétés mécaniques d'un film mince diffèrent de celles du même matériau massif et dépendent du procédé de dépôt. Il est donc nécessaire d'étudier le film mésoporeux au plus près de son utilisation réelle, dans nos travaux, il est utilisé comme couche sensible d'un capteur chimique à ondes acoustiques.

En premier lieu, nous avons présenté la méthode de fabrication des matériaux mésoporeux, matériaux attractifs pour des applications capteurs de par leur porosité contrôlable, leur grande surface active, ainsi que par leurs possibilités de fonctionnalisation.

Par la suite, différentes techniques de caractérisation du module de rigidité de films minces ont été présentées. L'ellipsométrie porosimétrique, la nano-indentation, la diffusion Brillouin, la micro-traction ou encore les ondes acoustiques, sont couramment utilisées pour la détermination du module de Young.

L'étude de chacune d'elles a montré que seule l'ellipsométrie permet des mesures in-situ et peut être couplée aux dispositifs à ondes de Love, permettant ainsi des mesures conjointes et complémentaires (indice de réfraction et épaisseur du film, variation de la fréquence de résonance de la ligne à retard) en conditions réelles d'utilisation du film poreux.

Les dispositifs à ondes de Love ont été présentés, et différents protocoles de dépôts des solutions mésoporeuses, sur le chemin de propagation du capteur, ont été développés afin d'obtenir des films homogènes et reproductibles. Par la suite, nous avons utilisé la méthode de protection des transducteurs par un adhésif lors du dépôt. Cette méthode offre un bon compromis entre facilité de fabrication et homogénéité pour la réalisation de quelques prototypes de laboratoire. Plusieurs types de films ont ainsi été réalisés ; un film d'oxyde de titane sur lequel la méthode de caractérisation du module de rigidité transverse a été appliquée, des films d'oxydes de silice et de titane pour les applications de détections, ainsi qu'un film bi-couche de silice (de taille de pores différentes) appuyant l'intérêt des dispositifs à ondes acoustiques comme outils de caractérisation. Les dispositifs réalisés



ont été caractérisés électriquement et l'influence du traitement thermique, nécessaire à la structuration du film mésoporeux, sur le fonctionnement du dispositif a pu être observée à travers une augmentation des pertes en transmission d'environ 6 dB et une augmentation de la fréquence de résonance de 400 kHz.

Nous avons présenté la méthode de caractérisation du module de rigidité d'un film soumis à un cycle de sorption d'humidité, couplant ellipsométrie et ondes de Love. Un banc de mesure spécifique a été mis en place permettant d'une part, les mesures de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du film par ellipsométrie et d'autre part, les variations de la fréquence de résonance de la ligne à retard suite à la sorption de vapeur d'eau dans le film mésoporeux. Par la suite, nous avons simulé la fréquence de résonance d'un dispositif soumis au même cycle de sorption (évolution de la densité et de l'épaisseur du film) à l'aide d'un logiciel développé au laboratoire IMS (LoveCAD, sous environnement Matlab). Nous avons ensuite pu extrapoler la variation du module de rigidité du film de  $\text{TiO}_2$  par corrélation entre les variations de fréquence mesurées et celles simulées. Nous avons ainsi observé une variation de  $C_{44}$  de 1,2 GPa lors de la sorption et de 2,1 GPa lors de la désorption. Les différentes phases de l'évolution de la rigidité ont été explicitées et ont permis de montrer l'influence de la sorption d'humidité sur le comportement mécanique du film.

Dans un dernier chapitre, nous avons étudié trois applications des capteurs recouverts de films mésoporeux : la détection de composés organiques volatils, le suivi de la dégradation de polluants par photocatalyse, et la détection en milieu biologique. Lors de détections d'éthanol et de toluène, nous avons observé d'importantes sensibilités en raison des larges surfaces spécifiques mises en jeu avec ces matériaux. Les films de silice présentent des réponses plus élevées en comparaison de celles obtenues avec le film de titane, en raison de la forte microporosité de ces films. Un capteur recouvert de  $\text{TiO}_2$  (matériau photocatalyseur) a permis de suivre la dégradation d'un acide gras ( $\text{C}_{18}\text{OH}$ ) soumis aux UV (longueur d'onde 365 nm). Un capteur de ce type a également été utilisé comme biocapteur et a permis d'obtenir une meilleure sensibilité lors de la détection de métaux lourds (Cadmium).

Une dernière application a porté sur l'utilisation des films mésoporeux en tant que couches à la fois guidantes et sensibles. Une étude de la sensibilité gravimétrique a été réalisée et a montré que le maximum de sensibilité peut être obtenu pour une épaisseur de 3  $\mu\text{m}$  pour des structures  $\text{SiO}_2$  mésoporeux/Quartz-AT et  $\text{TiO}_2$  mésoporeux /Quartz-AT. Les sensibilités sont respectivement de l'ordre de 220  $\text{m}^2/\text{kg}$  et 110  $\text{m}^2/\text{kg}$  alors que la structure classique  $\text{SiO}_2$ /Quartz-AT présente une sensibilité maximale de 25  $\text{m}^2/\text{kg}$  pour une épaisseur de 6  $\mu\text{m}$ . Nous avons tenté de développer un film d'oxyde de titane de cette épaisseur. Plusieurs protocoles de dépôts ont été établis, et une épaisseur de 1,3  $\mu\text{m}$  a pu

être obtenue. Bien qu'elle soit inférieure à celle que l'on désirait, elle devrait, d'après les simulations, permettre d'obtenir une sensibilité deux fois supérieure à celle du dispositif classique.

De nombreuses perspectives découlent de ces travaux, mais nous prévoyons tout d'abord d'appliquer la méthode de caractérisation à d'autres types d'oxydes mésoporeux afin de la valider complètement. Il est cependant possible de tirer profit des résultats obtenus afin de développer des dispositifs pour des applications spécifiques.

En ce qui concerne la photocatalyse, le dispositif pourrait permettre d'étudier les cinétiques de dégradation de divers polluants. Une étude de l'influence de la longueur d'onde des UV sur ces cinétiques serait intéressante. De même, des films de porosités et de tailles de pores différentes pourraient être réalisés dans le but d'obtenir un dispositif le plus performant possible en termes de vitesse de dégradation.

Le développement de guides d'ondes mésoporeux, rendu possible par de faibles densité et rigidité, pourra être poursuivi par l'étude d'autres matériaux mésoporeux. L'utilisation de ces matériaux mésoporeux en tant que couches à la fois guidantes et sensibles permettra le développement de dispositifs plus sensibles, facilement fonctionnalisables, et de faibles pertes acoustiques.

Ainsi, ce travail sur les capteurs à ondes de Love a permis de montrer leurs très bonnes performances, aussi bien pour les applications de détection chimique, que pour la caractérisation de matériaux mésoporeux.



# Bibliographie

- [ABD07] A. Abdollahi, Z. Jiang, S.A. Arabshahi, *Evaluation on Mass Sensitivity of SAW Sensors for Different Piezoelectric Materials Using Finite-Element Analysis*, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 54, n.12, 2446-2455 (2007)
- [ANG07] P.C. Angelomé, L. Andrini, M.E. Calvo, F.G. Requejo, S.A. Bilmes, G.J. A.A. Soler-Illia, *Mesoporous Anatase TiO<sub>2</sub> Films : Use of Ti K XANES for the Quantification of the Nanocrystalline Character and Substrate Effects in the Photocatalysis Behavior*, The Journal of Physical Chemistry C, 111, n. 29, 10886-10893 (2007)
- [ASP82] D.E. Aspnes, *Local-field effects and effective-medium theory : A microscopic perspective*, American Journal of Physics, 50, n.8, 704-709 (1982)
- [AUL90] B.A. Auld, *Acoustic fields and waves in solids*, 2 volumes, Second Edition - Robert E. Krieger, Publishing Company, (1990)
- [BAL97] D.S. Ballantine, S.J. Martin, A.J. Ricco, G.C. Frye, H. Wohltjen, R.M. White, E.T. Zellers, *Acoustic Wave Sensor Theory, Design, and Physico-Chemical Applications*, Academic press, San Diego, (1997)
- [BAR99] T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer, J.C. Vartuli, O.M. Yaghir, *Tailored Porous Materials*, Chemistry of Materials, 11, 2633-2656 (1999)
- [BAS07] J.D. Bass, D. Grosso, C. Boissière, E. Belamie, T. Coradin, C. Sanchez, *Stability of Mesoporous Oxide and Mixed Metal Oxide Materials under Biologically Relevant Conditions*, Chemistry of Materials, 19, 4349-4356 (2007)
- [BAS08] J.D. Bass, D. Grosso, C. Boissière, C. Sanchez, *Pyrolysis, Crystallization, and Sintering of Mesostructured Titania Thin Films Assessed by in Situ Thermal Ellipsometry*, Journal of the American Chemical Society, 130, 7882-7897 (2008)
- [BER04] E. Berkenpas, S. Bitla, P. Millard, M.P. da Cunha, *Pure Shear Horizontal SAW Biosensor on Langasite*, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 51, n.11, 1404-1411 (2004)

- [BLA11] L. Blanc, A. Tetelin, C. Boissiere, G. Tortissier, J.L. Lachaud, C. Dejous, D. Rebiere, *Mesostructured TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> as High Specific Surface Area Coatings for Love Wave Gas Sensors*, Sensor Letters, 9, 1-4 (2011)
- [BOI05] C. Boissière, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. Brunet Bruneau, C. Sanchez, *Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry*, Langmuir, 21, 12362-12371 (2005)
- [BRE09] T. Brezesinski, J. Wang, J. Polleux, B. Dunn, S.H. Tolbert, *Templated Nanocrystal-Based Porous TiO<sub>2</sub> Films for Next-Generation Electrochemical Capacitors*, Journal of the American Chemical Society, 131, n.5, 1802-1809 (2009)
- [BUN99] A. Bungo, C. Jian, K. Yamaguchi, Y. Sawada, R. Kimura, S. Uda, *Experimental and theoretical analysis of SAW properties of the langasite substrate with euler angle (0 °, 140 °, psi)*, IEEE Ultrasonics Symposium (1999).
- [CAR90] G. Carlotti, D. Fioretto, L. Palmieri, G. Socino, L. Verdini, E. Verona, *Brillouin Scattering by Surface Acoustic Modes for Elastic Characterization of ZnO Films*, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 38, n.1, 56-61 (1991)
- [CAR97] G. Carlotti, L. Doucet, M. Dupeux, *Elastic properties of silicon dioxide films deposited by chemical vapour deposition from tetraethylorthosilicate*, Thin Solid Films, 296, 102-105 (1997)
- [CAR02] G. Carlotti, P. Colpani, D. Piccolo, S. Santucci, V. Senez, G. Socino, L. Verdini, *Measurement of the elastic and viscoelastic properties of dielectric films used in microelectronics*, Thin Solid Films, 414, 99-104 (2002)
- [CAR05] G. Carlotti, N. Chérault, N. Casanova, C. Goldberg, G. Socino, *Elastic constants of low-k and barrier dielectric films measured by Brillouin light scattering*, Thin Solid Films, 493, 175-178 (2005)
- [CHE99] J.D.N. Cheeke et Z. Wang, *Acoustic wave gas sensors*, Sensors and Actuators B, 59, 146-153 (1999)
- [CHE06] N. Chemin, M. Klotz, V. Rouessac, A. Ayrat, E. Barthel, *Mechanical properties of mesoporous silica thin films : Effect of the surfactant removal processes*, Thin Solid Films, 495, 210-213 (2006)
- [CHE09] X. Chen, D. Liu, J. Chen, G. Wang, *The effect of a SiO<sub>2</sub> layer on the performance of a ZnO-based SAW device for high sensitivity biosensor applications*, Smart Materials and Structures, 18, 115021 (2009)
- [CHO06] H. Choi, E. Stathatos, D.D. Dionysiou, *Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO<sub>2</sub> films and TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite membranes for environmental applications*, Applied Catalysis B : Environmental, 63, 60-67 (2006)

- [CRE03] E.L. Crepaldi, G.J. de A.A. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, C. Sanchez, *Controlled Formation of Highly Organized Mesoporous Titania Thin Films : From Mesostructured Hybrids to Mesoporous Nanoanatase TiO<sub>2</sub>*, Journal of the American Chemical Society, 125, 9770-9786 (2003)
- [DOR86] J.M. Dorlot, J.P. Bailon, J. Masounave, *Des matériaux*, Edition de l'École polytechnique de Montréal (1986)
- [DU98] J. Du, G.L. Harding, *A multilayer structure for Love-mode acoustic sensors*, Sensors and Actuators A, 65, 152-159 (1998)
- [FAN07] X.X. Fan, T. Yu, L.Z. Zhang, X.Y. Chen, Z.G. Zou, *Photocatalytic Degradation of Acetaldehyde on Mesoporous TiO<sub>2</sub> : Effects of Surface Area and Crystallinity on the Photocatalytic Activity*, Chinese Journal of Chemical Physics, 20, n.6, 733-738 (2007)
- [FOX93] M.A. Fox, M. Dulay, *Heterogeneous Photocatalysis*, Chemical Reviews, 83, 341-357 (1995)
- [FUE08] M.C. Fuertes, S. Colodrero, G. Lozano, A.R. González-Elipe, D. Grosso, C. Boissière, C. Sanchez, G.J. de A.A. Soler-Illia, H. Miguez, *Sorption Properties of Mesoporous Multilayer Thin Films*, Journal of Physical Chemistry C, 112, n.9, 3157-3163 (2008)
- [GAI09] Y. Gaillard, V.J. Rico, E. Jimenez-Pique, A.R. González-Elipe, *Nanoindentation of TiO<sub>2</sub> thin films with different microstructures*, Journal of Physics D : Applied Physics, 42, 1-9 (2009)
- [GAM10] I. Gammoudi, H. Tarbague, A. Othmane, D. Moynet, D. Rebière, R. Kalfat, C. Dejous, *Love-wave bacteria-based sensor for the detection of heavy metal toxicity in liquid medium*, Biosensors and Bioelectronics, 26, 1723-1726 (2010)
- [GAN09] W.Y. Gan, H. Zhao, R. Amal, *Photoelectrocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> thin film electrodes*, Applied Catalysis A : General, 354, 8-16 (2009)
- [GRO03] D. Grosso, G.J. de A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, F. Cagnol, C. Sinturel, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, H. Amenitsch, P.A. Albouy, C. Sanchez, *Highly porous TiO<sub>2</sub> anatase optical thin films with cubic mesostructure stabilized at 700 ° C*, Chemistry of Materials, 15, 4562-4570 (2003)
- [GRO04a] D. Grosso, F. Cagnol, G.J. de A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez, *Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly*, Advanced Functional Materials, 14, n.4, 309-322 (2004)
- [GRO04b] D. Grosso, C. Boissière, B. Smarsly, T. Brezesinski, N. Pinna, P.A. Albouy, H. Amenitsch, M. Antonietti, C. Sanchez, *Periodically ordered nanoscale islands and*

- mesoporous films composed of nanocrystalline multimetallic oxides*, Nature Materials, 3, 787-792 (2004)
- [HOF95] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, Chemical Reviews, 95, 69-96 (1995)
- [HOS04] J. Hossenlopp, L. Jiang, R. Cernosek, F. Josse, *Characterization of Epoxy Resin (SU-8) Film Using Thickness-Shear Mode (TSM) Resonator Under Various Conditions*, Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics, 42, 2373-2384 (2004)
- [IGR04] R. Igreja, C.J. Dias, *Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure*, Sensors and Actuators A, 112, 291-301 (2004)
- [JAK97] B. Jakoby, M.J. Vellekoop, *Properties of Love waves : applications in sensors*, Smart Materials and Structures, 6, 668-679 (1997)
- [KAL02] K. Kalantar-Zadeh, A. Trinchi, W. Wlodarski, A. Holland, *A novel Love mode device based on ZnO-ST cut quartz crystal structure for sensing applications*, Sensors and Actuators A, 100, 135-143 (2002)
- [KUE82] A. Kueny, M. Grimsditch, *Surface waves in a layered material*, Physical Review B, 26, n.8, 4699-4702 (1982)
- [LAN06] E. Lancelle-Beltran, P. Prené, C. Boscher, P. Belleville, P. Buvat, S. Lambert, F. Guillet, C. Boissière, D. Grosso, C. Sanchez, *Nanostructured Hybrid Solar Cells Based on Self-Assembled Mesoporous Titania Thin Films*, Chemistry of Materials, 18, 6152-6156 (2006)
- [LAN08] K. Länge, B.E. Rapp, M. Rapp, *Surface acoustic wave biosensors : a review*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 391, n.5, 1509-1519 (2008)
- [LIC10] C. Licitra, R. Bouyssou, T. Chevolleau, F. Bertin, *Multi-solvent ellipsometric porosimetry analysis of plasma-treated porous SiOCH films*, Thin Solid Films, 518, 5140-5145 (2010)
- [LIU08] J.X. Liu, D.N. Fang, W.Y. Wei, X.F. Zhao, *Love waves in layered piezoelectric/piezomagnetic structure*, Journal of Sound and Vibration, 315, 146-156 (2008)
- [LOV11] A.E.H. Love, *Some problems of geodynamics*, Cambridge University Press (1911)
- [MAR90] S.J. Martin, G.C. Frye, *Surface acoustic wave response to changes in viscoelastic film properties*, Applied Physics Letters, 57, n.18, 1867-1869 (1990)
- [MAY09] R.A. May, M.N. Patel, K.P. Johnston, K.J. Stevenson, *Flow-Based Multiadsorbate Ellipsometric Porosimetry for the Characterization of Mesoporous Pt-TiO<sub>2</sub> and Au-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites*, Langmuir, 25, n.8, 4498-4509 (2009)

- [MOG02] K.P. Mogilnikov, M.R. Baklanovz, *Determination of Young's Modulus of Porous Low-k Films by Ellipsometric Porosimetry*, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5, n.12, 29-31 (2002)
- [NAK04] Y. Nakamura, Y. Katou, S. Rengakuji, *QCM Method to Evaluate Photocatalyst Ability of TiO<sub>2</sub>*, *Electrochemistry*, 72, n.6, 408-11 (2004)
- [NIC05] L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, A. Quach, C. Sanchez, *Mesostructured hybrid organic-inorganic thin films*, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 3598-3627 (2005)
- [OTH06] M.T. Othman, J.A. Lubguban, A.A. Lubguban, S. Gangopadhyay, R.D. Miller, W. Volksen, H.C. Kim, *Characterization of porous low-k films using variable angle spectroscopic ellipsometry*, *Journal of Applied Physics*, 99, 083503.1-083503.7 (2006)
- [OTT96] C.R. Ottermann, K. Bange, *Correlation between the density of TiO<sub>2</sub> films and their properties*, *Thin Solid Films*, 286, 32-34 (1996)
- [QIN07] L. Qin, H. Cheng, J.M. Li, Q.M. Wang, *Characterization of polymer nanocomposite films using quartz thickness shear mode (TSM) acoustic wave sensor*, *Sensors and Actuators A*, 136, 111-117 (2007)
- [RAI08] V. Raimbault, D. Rebière, C. Dejous, *A microfluidic surface acoustic wave sensor platform : Application to high viscosity measurements*, *Materials Science and Engineering C*, 28, 759-764 (2008)
- [RET80] T.F. Retajczyk Jr. , A.K. Sinha, *Elastic stiffness and thermal expansion coefficient of BN films*, *Applied Physics Letters*, 36, n.2, (1980)
- [ROA07] P. Roach, S. Atherton, N. Doy, G. McHale, M.I. Newton, *SU-8 Guiding Layer for Love Wave Devices*, *Sensors*, 7, 2539-2547 (2007)
- [ROA09] J.J. Roa, E. Gilioli b, F. Bissoli b, F. Pattini b, S. Rampino b, X.G. Capdevila a, M. Segarra, *Study of the mechanical properties of CeO<sub>2</sub> layers with the nanoindentation technique*, *Thin Solid Films*, 518, 227-232 (2009)
- [ROU06] V. Rouessac, R. Coustel, F. Bosc, J. Durand, A. Ayral, *Characterisation of mesostructured TiO<sub>2</sub> thin layers by ellipsometric porosimetry*, *Thin Solid Films*, 495, 232-236 (2006)
- [ROY96] D. Royer, E. Dieulesaint, *Ondes élastiques dans les solides", Tome 1, Propagation libre et guidée*, Edition Masson, Paris, (1996)
- [ROY00] D. Royer, E. Dieulesaint, *Elastic waves in solids I : Free and guided propagation*, Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 133-158 (2000)
- [SAK06] Y. Sakatani, D. Grosso, L. Nicole, C. Boissière, G.J. de A.A. Soler-Illia, C. Sanchez, *Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous TiO<sub>2</sub> films : effect of*



- crystallinity, pore size distribution, and pore accessibility*, Journal of Materials Chemistry, 16, 77-82 (2006)
- [SAN08] C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, *Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity*, Chemistry of Materials, 20, 682-737 (2008)
- [SAN10] C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot, C. Laberty-Robert, D. Grosso, C. Sasso, C. Boissière, L. Nicole, "*Chimie douce*" : A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials, C. R. Chimie, 13, 3-39 (2010)
- [SAU59] G. Sauerbrey, *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*, Zeitschrift für Physik, 155, 206-222 (1959)
- [SIN85] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*, Pure and Applied Chemistry, 57, n.4, 603-619 (1985)
- [SLO73] A.J. Slobodnik, *Acoustic wave handbook*, Edition Mason (1973)
- [SON03] D. Son, J.H. Jeong, D. Kwon, *Film-thickness considerations in microcantilever-beam test in measuring mechanical properties of metal thin film*, Thin Solid Films, 437, 182-187 (2003)
- [SON05] G.B. Song, J.K. Liang, F.S. Liu, T.J. Peng, G.H. Rao, *Preparation and phase transformation of anatase-rutile crystals in metal doped TiO<sub>2</sub>/muscovite nanocomposites*, Thin Solid Films, 491, 110-116 (2005)
- [STA07] M. Stamate, G. Lazar, *Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning materials*, MOCM 13, 3, Romanian Technical Sciences Academy (2007)
- [STE07] C. Steinem, A. Janshoff, *Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors, Volume 5 : Piezoelectric Sensors* (2007)
- [TAN94] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P.E. Schmid, F. Lévy, *Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films*, Journal of Applied Physics, 75, 2042-2047 (1994)
- [TAN10] J. Tang, H. Wang, R. Liu, X. Li, Z. Zhang, J. Yao, G. Ding, *A directly strain measuring method for electroplated nickel micro-tensile test*, Microsystem Technologies, Online
- [TAR10] H. Tarbague, J.L. Lachaud, S. Destor, L. Vellutini, J.P. Pillot, B. Bennetau, E. Pascal, D. Moynet, D. Mossalayi, D. Rebière, C. Dejous, *PDMS (Polydimethylsiloxane) Microfluidic Chip Molding for Love Wave Biosensor*, Journal of Integrated Circuits and Systems, 5, n.2, 125-133 (2010)

- [TET09] A. Tetelin, L. Blanc, C. Zimmermann, C. Dejous, J. Pistré, D. Rebière, *Evaluation de l'élasticité de films minces par propagation d'ondes de Love : Application aux capteurs à ondes acoustiques*, I2M (Lavoisier, Paris) 9 - Les ondes en instrumentation, 1-2, 37-57 (2009)
- [TIE07] M. Tiemann, *Porous Metal Oxides as Gas Sensors*, Chemistry A European Journal, 13, 8376-8388 (2007)
- [TOR09] G. Tortissier, L. Blanc, A. Tetelin, C. Zimmermann, J.L. Lachaud, C. Boissière, C. Sanchez, C. Dejous, D. Rebière, *Mesoporous Coated Films on Love Wave Acoustic Devices for Gas Detection*, Sensor Letters, 7, n.5, 984-988 (2009)
- [TOR11] G. Tortissier, L. Blanc, A. Tetelin, J.L. Lachaud, M. Benoit, V. Conédéra, C. Dejous, D. Rebière, *Langasite based acoustic wave sensors for high temperature chemical detection in harsh environment : Design of the transducers and packaging*, Sensors and Actuators B, article in press (2011)
- [VAN90] D.W. Van Krevelen, *Properties of polymers*, Elsevier, 374 (1990)
- [VAR03] O.K. Varghese, C.A. Grimes, *Metal Oxide Nanoarchitectures for Environmental Sensing*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 3, n.4, 277-293 (2003)
- [VIK67] I.A. Viktorov, *Rayleigh and Lamb Waves : Physical Theory and Applications*, Plenum Press, New-York, 1967
- [WAN08] W. Wang, S. He, *Sensitivity Evaluation of a Love Wave Sensor with Multi-guiding-layer Structure for Biochemical Application*, Sensors and Transducers Journal, 96, n.9, 32-41 (2008)
- [WEN89] S.W. Wenzel, R.M. White, *Analytic comparison of the sensitivities of bulk-wave, surface-wave, and flexural plate-wave ultrasonic gravimetric sensors*, Applied Physics Letters, 54, n.20, 1976-1978 (1989)
- [YAD09] R.D.S. Yadava, R. Kshetrimayum, M. Khaneja, *Multifrequency characterization of viscoelastic polymers and vapor sensing based on SAW oscillators*, Ultrasonics, 49, 638-645 (2009)
- [ZHA03a] C. Zhang, J.F. Vetelino, *Chemical sensors based on electrically sensitive quartz resonators*, Sensors and Actuators B, 91, 320-325 (2003)
- [ZHA03b] L. Zhang, Y. Zhu, Y. He, W. Li, H. Sun, *Preparation and performances of mesoporous TiO<sub>2</sub> film photocatalyst supported on stainless steel*, Applied Catalysis B : Environmental, 40, 287-292 (2003)
- [ZHA08] J. Zhao, C. Jiang, Y. Chen, H. Li, S. He, *A study of Love wave Sensors with SU-8 guiding layers*, IEEE International Ultrasonics Symposium Proceedings, 1120-1123 (2008)

- [ZIM01] C. Zimmermann, D. Rebière, C. Dejous, J. Pistré, E. Chastaing, R. Planade, *A Love-wave gas sensor coated with functionalized polysiloxane for sensing organophosphorus compounds*, Sensors and Actuators B, 76, 86-94 (2001)
- [TCZ] Céline 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 2471 (2002)
- [TGT] Grégory Tortissier, *Étude et développement d'une plateforme de détection chimique à ondes acoustiques de surface pour environnement sévère haute température*, thèse de doctorat 3859 (2009)
- [TNM] Nicolas 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 3385 (2007)
- [TPM] Pierre 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 3027 (2005)
- [TI1] O. Maciejak, P. Aubert, *Mesure de dureté par nano-indentation*, Techniques de l'ingénieur, NM 7 200
- [TI2] F. Bernoux, J.P. Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J.H. Lecat, P. Boher, J.L. Stehlé, *Ellipsométrie*, Techniques de l'ingénieur, R 6 490
- [WEB1] [http://fr.wikiversity.org/wiki/Fichier:Eprouvette\\_traction\\_force\\_elongation.svg](http://fr.wikiversity.org/wiki/Fichier:Eprouvette_traction_force_elongation.svg)
- [WEB2] [http://fr.wikiversity.org/wiki/Fichier:Courbe\\_traction\\_ideale\\_ductile.svg](http://fr.wikiversity.org/wiki/Fichier:Courbe_traction_ideale_ductile.svg)
- [WEB3] <http://www.calibrage.com/french/generat.html>
- [WEB4] <http://www.efp-fep.com/file/documents/2/167.pdf>
- [WEB5] <http://www2.afnor.org>
- [WEB6] <http://www.photocatalysis-federation.eu>
- [WEB7] <http://www.iso.org>
- [WEB8] [http://allos.up.univ-mrs.fr/Surface/Cour\\_adsor\\_IV.pdf](http://allos.up.univ-mrs.fr/Surface/Cour_adsor_IV.pdf)

# Annexe A

## Fichier de données des matériaux

Chaque fichier de données des matériaux comprend :

- Nom Masse volumique  $\rho$  Nom Système cristallographique
- Tenseur de rigidité 6x6
- Tenseur de piézoélectricité 3x6
- Tenseur de permittivité 3x3
- Température de référence  $T_0$
- Tenseur des coefficients de température sur la rigidité 6x6
- Coefficients de dilatations suivant X :  
 $x_0 (1 + \alpha_{x1} \Delta T 10^{-6} + \alpha_{x2} \Delta T^2 10^{-9} + \alpha_{x3} \Delta T^3 10^{-12})$
- Coefficients de dilatations suivant Y :  
 $y_0 (1 + \alpha_{y1} \Delta T 10^{-6} + \alpha_{y2} \Delta T^2 10^{-9} + \alpha_{y3} \Delta T^3 10^{-12})$
- Coefficients de dilatations suivant Z :  
 $z_0 (1 + \alpha_{z1} \Delta T 10^{-6} + \alpha_{z2} \Delta T^2 10^{-9} + \alpha_{z3} \Delta T^3 10^{-12})$
- Coefficients de température de la masse volumique :  
 $\rho_0 (1 + \alpha_{\rho 1} \Delta T 10^{-6} + \alpha_{\rho 2} \Delta T^2 10^{-9} + \alpha_{\rho 3} \Delta T^3 10^{-12})$

N.B : Toutes les unités sont les unités SI exceptés les coefficients de rigidité qui sont exprimés en  $10^{11}$  Pa.

## A.1 Quartz

Quartz	2648.0	Quartz	Trig. 32		
0.867	0.070	0.119	-0.179	0.000	0.000
0.070	0.867	0.119	0.179	0.000	0.000
0.119	0.119	1.070	0.000	0.000	0.000
-0.179	0.179	0.000	0.579	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.579	-0.179
0.000	0.000	0.000	0.000	-0.179	0.3985
0.171	-0.171	0.000	-0.0406	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.0406	-0.171
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3.920	0.000	0.000			
0.000	3.920	0.000			
0.000	0.000	4.100			
298					
-48.500	-3000.000	-550.000	101.000	0.000	0.000
-3000.000	-48.500	-550.000	-101.000	0.000	0.000
-550.000	-550.000	-160.000	0.000	0.000	0.000
101.000	-101.000	0.000	-177.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	-177.000	101.000
0.000	0.000	0.000	0.000	101.000	178.000
13.710	6.500	-1.900			
13.710	6.500	-1.900			
7.480	2.900	-1.500			
-34.900	-15.900	5.300			

## A.2 SiO<sub>2</sub>

SiO2	2200.0	Fused_Quartz		Isotropic	
0.785	0.161	0.161	0.000	0.000	0.000
0.161	0.785	0.161	0.000	0.000	0.000
0.161	0.161	0.785	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.312	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.312	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.312
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3.755	0.000	0.000			
0.000	3.755	0.000			
0.000	0.000	3.755			
298					
0.000000	9.052000	9.052000	0.000000	0.000000	0.000000
9.052000	0.000000	9.052000	0.000000	0.000000	0.000000
9.052000	9.052000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
0.000000	0.000000	0.000000	145.0600	0.000000	0.000000
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	145.0600	0.000000
0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	145.0600
.500000	0.000000	0.000000			
.500000	0.000000	0.000000			
.500000	0.000000	0.000000			
0.000	0.000	0.000			

## A.3 TiO<sub>2</sub>

Titane	2220	Titane	Isotropic		
0.102	0.040	0.040	0.000	0.000	0.000
0.040	0.102	0.040	0.000	0.000	0.000
0.040	0.040	0.102	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.031	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.031	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.031
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
80	0	0			
0	80	0			
0	0	80			
298					
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
8.6	0	0			
8.6	0	0			
8.6	0	0			
0	0	0			



# Annexe B

## Utilisation du simulateur en mode manuel

```
%clear all
%clc

%Structures de données *globales*
global precision Ldivers Lnom Lepaisseur Langles Vp delta fichierlog chemindb;

% Initialisation des variables globales
df=0;
freq=0;
V0=0; % Vitesse de phase de la structure sans couche sensible
Vg=0; % Vitesse de groupe
V1=0; % Vitesse de phase de la structure avec couche sensible
delta=0; % Pertes par propagation
precision=0.01; % sur le calcul de chaque vitesse
nbmodes=1; % nombre de modes à calculer
Ldivers.lambda=40e-6; % périodicité des transducteurs
Ldivers.T=298; % Température
Ldivers.polars_a_garder=2; % Polarisation à garder 2=TH
Ldivers.forcer_polars=0; % Forcer

% Pour réinitialiser les données des matériaux après une (éventuelle) exécution précédente
invalide_cache('tous'); % Forcer la relecture des fichiers sur le disque
modif_struct('reset',0,0); % Supprimer les variations de paramètres
```



```

% Calcul de V0 : Vitesse de phase de la structure sans couche sensible

% Déclaration de la structure sans couche sensible
% Lnom contient le nom du fichier qui contient les données
% Lepaisseur contient l'épaisseur des couches
% Langles contient les angles d'euler ([0,0,0] pour les matériaux isotropes)

couche=1;
Lnomcouche='quartz'; Lepaisseur(couche)=-inf; Langles(couche, :)= [0,121.5,90];
couche=couche+1;
Lnomcouche='sio2'; Lepaisseur(couche)=4e-6; Langles(couche, :)=zeros(1,3);
couche=couche+1;
Lnomcouche='vide'; Lepaisseur(couche)=+inf; Langles(couche, :)=zeros(1,3);
Ldivers.nbcouches=couche;

% Calcul de la vitesse de phase
V0=calculevitesses(nbmodes,precision);

% Calcul de la vitesse de groupe
Vg=calculevitessedegroupe(nbmodes,precision);
freq=V0/40e-6;

% Calcul de V1 : Vitesse de phase de la structure avec couche sensible

% Déclaration de la structure avec la couche sensible
% Lnom contient le nom du fichier qui contient les données
% Lepaisseur contient l'épaisseur des couches
% Langles contient les angles d'euler ([0,0,0] pour les matériaux isotropes)

%Modification de la densité de la couche sensible
densite=2237;
modif_struct('structure.densite',3,densite);

couche=1;
Lnomcouche='quartz'; Lepaisseur(couche)=-inf; Langles(couche, :)= [0,121.5,90];
couche=couche+1;
Lnomcouche='sio2'; Lepaisseur(couche)=4e-6; Langles(couche, :)=zeros(1,3);
couche=couche+1;
Lnomcouche='tio2'; Lepaisseur(couche)=98e-9; Langles(couche, :)=zeros(1,3);
couche=couche+1;

```

```
Lnomcouche='vide'; Lepaisseur(couche)=+inf; Langles(couche, :)=zeros(1,3);  
Ldivers.nbcouches=couche;  
  
% Calcul de la vitesse de phase  
V1=calculevitesses(nbmodes,precision);  
  
% Calcul de la variation de fréquence df  
df=(Vg/V0)*((V0-V1)/V0)*freq  
  
end
```



# Publications

## Articles dans des revues avec comité de lecture

1. Tetelin A., Blanc L., Zimmermann C., Dejous C., Pistré J., Rebière D., *Evaluation de l'élasticité de films minces par propagation d'ondes de Love : Application aux capteurs à ondes acoustiques*, I2M (Lavoisier, Paris), 9 - Les ondes en instrumentation, 37-57 (2009)
2. Tortissier G., Blanc L., Tetelin A., Zimmermann C., Lachaud J.-L., Boissière C., Sanchez C., Dejous C., Rebière D., *Mesoporous coated films on Love wave acoustic devices for gas detection*, Sensors Letters, 7, 1-5 (2009)
3. Blanc L., Tetelin A., Boissière C., Tortissier G., Lachaud J.-L., Déjous C., Rebière D., *Mesostructured TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> as high specific surface area coatings for vapour Love wave sensors*, Sensor Letters, 9, 763-766 (2011)
4. Tortissier G., Blanc L., Tetelin A., Lachaud J.-L., Benoit M., Conedera V., Dejous C., Rebière D., *Langasite based Surface Acoustic Wave Sensors for High Temperature Chemical Detection in Harsh Environment : Design of the Transducers and Packaging* Sensors and Actuators B Chemical, 510-516 , (2011)
5. Blanc L., Tetelin A., Tortissier G., Boissière C., Dejous C., Rebière D., *Caractérisation d'oxyde de titane mésoporeux par ondes de Love*, I2M - Du capteur au diagnostic (Lavoisier, Paris), 27-44 (2011)

## Communications internationales avec actes

1. Tortissier G., Blanc L., Tetelin A., Pistre J., Lachaud J.-L., Boissière C., Sanchez C., Dejous C., Rebière D., *Mesoporous thin films as versatile sensitive matrices on Love wave devices for fast sub-ppm vapor detection*, 15th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and microsystems - TRANSDUCERS (2009)
2. Tortissier G., Blanc L., Tetelin A., Lachaud J.-L., Dejous C., Rebière D., *Langasite based surface acoustic wave sensors for high temperature chemical detection in harsh environment*, EUROSENSORS (2009)

3. Blanc L., Tetelin A., Tortissier G., Boissière C., Lachaud J.L., Dejous C., Rebière D., *Investigation of Nanostructured Porous TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> Thin Films as High Specific Area Coatings for High Sensitivity VOC Love Wave (Guided SH-SAW) Sensors*, 13th International Meeting on Chemical Sensors (2010)
4. Tetelin A., Blanc L., Tortissier G., Boissière C., Dejous C., Rebière D., *Guided SH-SAW characterization of elasticity variations of mesoporous TiO<sub>2</sub> Sensitive Films during Humidity Sorption*, 2010 IEEE Sensors Conference (2010)
5. Blanc L., Gammoudi I., Tarbague H., Boissière C., Kalfat R., Dejous C., Tetelin A., Rebière D., *Increased Sensitivity of Love Wave Delay-Lines for Heavy Metal Detection through the Deposition of a Mesoporous TiO<sub>2</sub> Coating*, SBMicro (2011), accepté

#### Communications internationales sans actes

1. Blanc L., Tortissier G., Tetelin A., Boissière C., Sanchez C., Dejous C., Rebière D. *Young's modulus characterisation of mesoporous titania films using Love wave sensors*, IEEE International Ultrasonics Symposium (2009)
2. Tortissier G., Blanc L., Tetelin A., Lachaud J.-L., Boissière C., Sanchez C., Dejous C., Rebière D. *Mesoporous thin films as multipurpose sensitive layer for love wave devices : Applications to volatile organic compounds detection*, 215th Meeting of the ElectroChemical Society (2009)
3. Tortissier G., Blanc L., Tetelin A., Lachaud J.-L., Boissière C., Sanchez C., Dejous C., Rebière D., *Versatile mesoporous sensitive films for Love wave devices : gas and humidity detections*, EMRS (2009)
4. Tortissier G., Blanc L., Tetelin A., Lachaud J.-L., Boissière C., Sanchez C., Dejous C., Rebière D., *Integrated High Temperature Langasite Acoustic Platform for Harsh Environment Chemical Detection*, E-MRS 2010 Spring Meeting (2010)

#### Communications nationales avec actes

1. Tortissier G., Blanc L., Tetelin A., Zimmermann C., Lachaud J.-L., Boissière C., Dejous C., Rebière D., *Dépôts par capillarité de films mésoporeux sur dispositifs à ondes acoustiques : application à la détection de composés organiques volatils*, 6ème Journées Maghreb-Europe sur les Matériaux et leurs Applications aux Dispositifs Capteurs (2008)
2. Blanc L., Tetelin A., Tortissier G., Boissière C., Sanchez C., Dejous C., Rebière D., *Caractérisation d'oxyde de titane mésoporeux par ondes de Love*, Colloque Interdisciplinaire en Instrumentation (2010)

3. Blanc L., Tortissier G., Tetelin A., Lachaud J.L., Boissière C., Dejous C., Rebière D., *Plateforme à ondes de Love (Guides SH-SAW) à couche sensible mésoporeuse pour la détection de composés chimiques à l'état de vapeur*, 10ème Congrès Français d'Acoustique (2010)
4. Blanc L., Gammoudi I., Tarbague H., Boissière C., Kalfat R., Tetelin A. Dejous C., Rebière D., *Increased sensitivity of Love wave delay-lines for polyelectrolyte multilayers through the deposition of a mesoporous TiO<sub>2</sub> coating*, 7e Journées Maghreb-Europe sur les Matériaux et leurs Applications aux Dispositifs Capteurs (2010)

---

## Développement et modélisation de plateformes à ondes acoustiques de surface guidées : caractérisation des propriétés mécaniques de films minces mésoporeux

---

**Résumé :** Ces travaux de thèse présentent le développement de capteurs à ondes acoustiques, plus particulièrement de capteurs à ondes de Love, à l'aide de matériaux mésoporeux. La première partie de ces travaux a porté sur la mise au point d'une méthode de caractérisation du module de rigidité d'un film mésoporeux déposé sur un capteur et soumis à un flux d'humidité. Le banc de mesure développé permet d'effectuer simultanément des mesures acoustiques et ellipsométriques. Les variations du module de rigidité d'un film mésoporeux d'oxyde de titane en fonction du taux d'humidité ont ensuite été calculées à l'aide d'une procédure d'ajustement de courbe entre les résultats expérimentaux et un modèle numérique dédié modélisant la propagation des ondes de Love dans la structure multicouche. Nous avons ainsi montré que l'influence de la sorption sur le comportement mécanique d'un film mésoporeux est un facteur important à prendre en compte, notamment lors de la conception de micro-capteurs. Par la suite, des dispositifs recouverts de SiO<sub>2</sub> et de TiO<sub>2</sub> mésoporeux ont été développés pour différentes applications : la détection de composés organiques volatils, la détection d'espèces biologiques et le suivi d'une réaction de photocatalyse. Enfin, nous avons réalisé des capteurs recouverts d'une unique couche mésoporeuse de TiO<sub>2</sub> assurant simultanément les fonctions de guide d'onde et de couche sensible, permettant d'augmenter de manière significative la sensibilité du capteur.

**Mots-clés :** capteurs à ondes de Love, matériaux mésoporeux, caractérisation mécanique, bio-capteurs, photocatalyse

---

## Development and modeling of guided surface acoustic wave sensors : characterization of the mechanical properties of mesoporous thin films

---

**Abstract :** This research thesis presents the development of acoustic wave sensors, particularly Love wave sensors, using mesoporous materials. The first part of this work has focused on the development of a method to characterize the stiffness modulus of a mesoporous film, deposited on a sensor, and under humidity exposure. The experimental setup allows simultaneous acoustic and ellipsometric measurements. Changes in the stiffness modulus of a mesoporous titania film as a function of humidity were calculated using a curve-fitting procedure between experimental results and a numerical model dedicated to modeling the Love waves propagation in the structure. We have shown that the influence of sorption on the mechanical behavior of a mesoporous film is an important factor to consider, especially in the design of micro-sensors. Subsequently, devices coated with SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> mesoporous were developed for different applications : the detection of volatile organic compounds, the detection of biological species and the monitoring of a photocatalysis reaction. Finally, we realized sensors coated with a single layer of mesoporous TiO<sub>2</sub> that performs the functions of waveguide and sensitive layer, which enable to increase significantly the sensor sensitivity.

**Key-words :** Love wave sensors, mesoporous materials, mechanical characterization, biosensors, photocatalysis

---

**Discipline :** électronique

Université Bordeaux 1, CNRS UMR 5218, IMS Bordeaux - Bâtiment A31 351 Cours de la Libération - 33405 TALENCE