

N° d'ordre : 2471

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

par **Céline ZIMMERMANN**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : ELECTRONIQUE

CONCEPTION, REALISATION ET ETUDE DE MICRO-CAPTEURS A ONDES DE LOVE POUR APPLICATIONS EN MILIEU GAZEUX. CAS DE LA DETECTION DE COMPOSES ORGANOPHOSPHORES

Soutenue le 22 février 2002

Après avis de :

MM.	O. BONNAUD	Professeur, G.M.V.UPRESA 6076 (Rennes)	Rapporteur
	C. CANE	Investigador Cientifico, CNM (Barcelone)	Rapporteur

Devant la commission formée de :

MM.	O. BONNAUD	Professeur, G.M.V.UPRESA 6076 (Rennes)	Rapporteur
	C. CANE	Investigador Cientifico, CNM (Barcelone)	Rapporteur
	A. D'AMICO	Professore ordinario, DIE Tor Vergata (Rome)	Examineur
	C. PELLET	Professeur, Université Bordeaux 1	Examineur
	J. PISTRE	Professeur, Université Bordeaux 1	Examineur
	R. PLANADE	Ingénieur, CEB (Vert le Petit)	Examineur
	D. REBIERE	Maître de Conférences, Université Bordeaux 1	Examineur
	A. TOUBOUL	Professeur, Université Bordeaux 1	Président

" Quand j'aurais la science de tous les mystères
et de toute la connaissance,
s'il me manque l'amour, je ne suis rien"

TOB, 1Cor 13-2

A ma mère
A tous les miens...

Cette étude a fait l'objet d'une convention n° 99.01.123.00.470.94.50/DGA/DCE/CEB

Nous tenons à remercier en particulier le Département Etudes de Défense du Centre d'Etudes du Bouchet pour sa contribution sans laquelle ce travail n'aurait pu être mené à bien.

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire se sont déroulés au sein du Laboratoire d'Etude de l'Intégration des Composants et Systèmes Electroniques (IXL), UMR 5818 CNRS, ENSEIRB, Université Bordeaux 1. Je souhaite ici remercier les nombreuses personnes qui ont contribué à l'élaboration de ces travaux.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur André TOUBOUL, Directeur du Laboratoire IXL, pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire IXL et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'assurer la présidence de ce jury.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Carles CANE, Investigador Científico au Centro Nacional de Microelectronica (CNM – CSIC) de Barcelone, d'avoir accepté, en qualité de rapporteur, d'examiner ce mémoire en se jouant du barrage de la langue. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour sa présence au sein de ce jury.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur Olivier BONNAUD, Professeur à l'université de Rennes, pour avoir accepté la charge de rapporteur de cette thèse et pour l'honneur qu'il me fait en apportant son expertise personnelle à ce travail, ainsi qu'en participant à ce jury.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur Roger PLANADE, Ingénieur au Centre d'Etudes du Bouchet (CEB), pour sa collaboration et son expertise scientifique tout au long de ces travaux, ainsi que pour sa participation à ce jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer ma pleine reconnaissance à Monsieur Arnaldo D'AMICO Professeur à l'Université Tor Vergata de Rome, pour l'honneur qu'il me fait en participant à ce jury. Son expertise sur les capteurs et son engagement dans le développement des actions Microsystèmes au niveau international nous incitent à poursuivre et développer nos activités de recherche.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Claude PELLET, Professeur à l'IUT Bordeaux 1, pour sa participation à ce jury auquel il apporte sa connaissance dans le domaine des microsystèmes, et pour l'intérêt qu'il porte à ces travaux.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Jacques PISTRE, Professeur à l'ENSEIRB, pour la confiance qu'il m'a accordée en dirigeant ces travaux de recherches. Je lui suis particulièrement reconnaissante de son attention permanente au bon déroulement de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur Dominique REBIERE, Maître de Conférences à l'IUT Bordeaux 1, pour ses conseils permanents et son investissement dans l'encadrement de cette thèse, ainsi que pour la grande attention qu'il a portée à la rédaction de ce mémoire.

Mes sincères remerciements vont à Madame Corinne DEJOURS, Maître de Conférences à l'Université Bordeaux 1, pour sa grande disponibilité et sa bonne humeur permanente tout au long de ces travaux, ainsi que pour son aide lors de la rédaction de ce manuscrit.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Jean-François LIPSKIER, Ingénieur du groupe THALES, pour m'avoir permis de réaliser des essais à Thalès Research and Technology (TRT) France (anciennement Laboratoire Central de Recherches de Thomson C.S.F.).

Ma reconnaissance reste entière pour Monsieur Guy NICOLAS qui m'a initiée aux technologies couches épaisses et m'a fait bénéficier de son expérience. Sa récente disparition m'a profondément attristée. Je tiens à remercier également Madame Nicole LAVIGNE pour les travaux qu'elle a effectués avec beaucoup de soins sur les dispositifs, ainsi que Messieurs Patrick BERENGUER et Serge DESTOR pour la qualité et le sérieux de leur travail, lors de la réalisation du banc de dépôt notamment. Je remercie Messieurs Cyril HAINAULT et Jean-Luc LACHAUD pour leur aide technique.

J'exprime mes remerciements à Messieurs Régis DEVREESE et Patrick VILLESUZANE pour leur travail d'ingénieurs système et leur disponibilité de tous les jours.

Je remercie également Mesdames Mireille BERNARD, Fanny DAMAS, Elisabeth DRILLON Valérie DUCASSE et Ute DUCLAIR pour leur aide précieuse.

Je tiens à adresser mes remerciements à Madame Alice TEA, pour sa grande gentillesse, sa serviabilité et son grand dévouement.

Je suis très reconnaissante envers Madame Evelyne CHASTAING de THALES Research and Technology France, et Monsieur Daniel REYNES du Centre d'Etudes du Bouchet, pour leur accueil et leur disponibilité lors des essais effectués dans ces deux centres.

Que les thésards et membres du groupe capteur et microsystèmes, qui m'ont apporté un soutien par les échanges d'idées et les conversations fructueuses durant ces années, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance : Isabelle DUFOUR, Irène ESTEBAN, Ludivine FADEL, Pierre MAZEIN et Ollivier TAMARIN.

Enfin, je tiens à adresser des remerciements particuliers à Catherine BERNOU et Céline LAVILLE, pour leur profonde amitié durant ces années passées ensemble.

Je remercie également l'ensemble des thésards du laboratoire IXL pour l'ambiance amicale qui règne.

INTRODUCTION	17
Chapitre I : DISPOSITIFS A ONDES ACOUSTIQUES SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	21
<i>I.1 Capteurs à ondes acoustiques – généralités.....</i>	<i>23</i>
I.1.1 Principe de génération d'ondes acoustiques	23
I.1.2 Principe de détection	26
<i>I.2 Historique des capteurs à ondes acoustiques.....</i>	<i>29</i>
I.2.1 Capteurs à ondes de volume (BAW)	29
I.2.2 Capteurs à ondes de surface (SAW).....	31
I.2.3 Capteurs à ondes de polarisation transverse horizontale	33
<i>I.3 Capteurs à ondes de Love</i>	<i>36</i>
I.3.1 De l'intérêt des dispositifs à ondes de Love – généralités	36
I.3.2 Capteurs à ondes de Love : modélisation	37
I.3.3 Capteurs à ondes de Love : réalisation	41
<i>I.4 Conclusion</i>	<i>44</i>
Chapitre II : MODELISATION DE LA PROPAGATION D'ONDES DE LOVE	47
<i>II.1 Equations de propagation dans les solides.....</i>	<i>49</i>
II.1.1 Eléments de description des solides	50
II.1.2 Propagation d'ondes dans les solides non piézoélectriques	51
II.1.3 Propagation d'ondes dans les solides piézoélectriques	52
<i>II.2 Propagation d'ondes transverses horizontales guidées</i>	<i>53</i>
II.2.1 Développement du système d'équations dans un dispositif multicouche	54
II.2.2 Réduction du système d'équations.....	56
<i>II.3 Résolution analytique pour une structure à ondes de Love.....</i>	<i>57</i>
II.3.1 Résolution dans la couche guidante ($0 \leq x_3 \leq h$).....	58

II.3.2	Résolution dans le substrat ($x_3 \leq 0$).....	59
II.3.3	Application des conditions aux limites	60
II.3.4	Synthèse des résultats.....	64
II.4	Résultats théoriques	64
II.4.1	Ondes de Love et coupes du quartz.....	65
II.4.2	Vitesse de propagation en fonction de l'épaisseur de couche guidante	66
II.4.3	Déplacement des particules et ordre du mode.....	67
II.4.4	Réalisation de dispositifs à ondes de Love multimodes.....	68
II.5	Conclusion.....	70
 Chapitre III : MODELISATION DE L'EFFET DE MASSE.....		73
III.1	Etude théorique du dispositif avec couche sensible	75
III.1.1	Résolution des équations de propagation.....	76
III.1.2	Application des conditions aux limites	78
III.1.3	Synthèse des résultats	80
III.2	Premiers résultats théoriques	81
III.2.1	Vitesse de propagation en fonction de l'épaisseur des couches guidante et sensible.....	81
III.2.2	Résolution dans le cas $V_b \leq V_p \leq V_h \leq V_s$	82
III.2.3	Modélisation de l'effet de masse.....	86
III.3	Influence des paramètres de la structure à ondes de Love	89
III.3.1	Influence de la coupe du quartz	90
III.3.2	Influence de la longueur d'onde	90
III.3.3	Influence de l'épaisseur de la couche guidante	91
III.4	Influence des paramètres de la couche sensible.....	93
III.4.1	Quelques éléments caractéristiques des polymères	94
III.4.2	Influence du module de rigidité élastique transverse.....	96
III.4.3	Influence de la masse volumique.....	96
III.4.4	Influence de l'épaisseur.....	97
III.5	Conclusion	98

Chapitre IV : REALISATION ET CARACTERISATION DE DISPOSITIFS A ONDES DE LOVE..... 101

<i>IV.1 Réalisation de prototypes à ondes de Love</i>	103
IV.1.1 Réalisation des transducteurs interdigités.....	103
IV.1.2 Dépôt de la couche guidante.....	106
IV.1.3 Les prototypes à ondes de Love.....	108
<i>IV.2 Caractérisations électriques</i>	110
IV.2.1 Réponse fréquentielle	110
IV.2.2 Réponse temporelle	112
<i>IV.3 Oscillateur à ondes de Love</i>	113
IV.3.1 Conditions d'oscillation	113
Constitution de la chaîne d'oscillation	114
IV.3.3 Stabilité de l'oscillateur.....	115
<i>IV.4 Ajustement du modèle théorique aux prototypes réalisés</i>	116
IV.4.1 Paramètres élastiques des matériaux	116
IV.4.2 Prise en compte de la configuration en oscillateur	117
IV.4.3 Sensibilité des prototypes à ondes de Love	120
<i>IV.5 Influence de la température</i>	120
IV.5.1 Expressions des paramètres en fonction de la température	121
IV.5.2 Premiers résultats théoriques	123
IV.5.3 Optimisation des capteurs vis-à-vis de la température	127
IV.5.4 Etude expérimentale	128
IV.5.5 Etude de l'influence du débit.....	131
<i>IV.6 Conclusion</i>	138

Chapitre V : APPLICATION A LA DETECTION DE GAZ ORGANOPHOSPHORES..... 139

<i>V.1 Dispositifs de test</i>	141
V.1.1 La cellule de test sous gaz.....	141

V.1.2 Les dispositifs à ondes de Love appliqués à la détection de gaz	142
V.2 Choix de la couche sensible.....	143
V.3 Dépôt de la couche sensible.....	145
V.3.1 Développement d'un banc de dépôt	145
V.3.2 Accrochage des couches à la surface des dispositifs	147
V.3.3 Résultats de dépôts.....	148
V.3.4 Evaluation de l'épaisseur de la couche sensible.....	149
V.4 Application à la détection de gaz organophosphorés	152
V.4.1 Equipements utilisés	152
V.4.2 Détection de DMMP	153
V.4.3 Détection de Sarin (GB).....	156
V.4.4 Comparaison des résultats sous DMMP et sous Sarin.....	159
V.4.5 Comparaison avec les autres dispositifs à ondes acoustiques.....	165
V.5 Conclusion	166
CONCLUSION	169
ANNEXES	175
Annexe A : Ondes élastiques	177
A.1. Généralités	179
A.2. Les ondes de surface	180
A.2.1. Les ondes de Rayleigh	181
A.2.2. Les ondes de Bleustein-Gulyaev.....	181
A.2.3. Les ondes STW (Surface Transverse Wave)	182
A.3. Les ondes de plaque	183
A.3.1. Les ondes SH-APM	183
A.3.2. Les ondes de Lamb	183
A.4. Les ondes se propageant dans un milieu inhomogène.....	184

A.4.1. Les ondes de Love.....	184
A.4.2. Les ondes de Stoneley.....	185
Annexe B : Analyse tensorielle	187
<i>B.1. Tenseur des déformations.....</i>	<i>189</i>
<i>B.2. Tenseur des contraintes</i>	<i>189</i>
<i>B.3. Relation entre contraintes et déformations.....</i>	<i>190</i>
<i>B.4. Réduction des tenseurs</i>	<i>191</i>
<i>B.5. Propriété piézo-électrique d'un solide</i>	<i>191</i>
<i>B.6. Induction électrique.....</i>	<i>192</i>
Annexe C : Constantes caractéristiques.....	193
<i>C.1. Constantes caractéristiques du quartz [C.1].....</i>	<i>195</i>
<i>C.2. Constantes du SiO₂ [C.1].....</i>	<i>196</i>
<i>C.3. Constantes caractéristiques du PMMA [C.4]</i>	<i>197</i>
Annexe D : Calcul de la vitesse de groupe	199
<i>D.1. Calcul théorique</i>	<i>201</i>
<i>D.2. Résultat de simulation</i>	<i>201</i>
Annexe E : Choix du matériau de la couche sensible	203
<i>E.1. Mécanismes d'interaction couche sensible / composé gazeux.....</i>	<i>205</i>
E.1.1. Définition du coefficient de partage et de la relation de LSER.....	205
E.1.2. Les paramètres du soluté (analyte en phase gazeuse)	206

E.1.3. Les paramètres du solvant (polymère)	207
E.1.4. Synthèse des propriétés physico-chimiques	207
<i>E.2. Choix des polysiloxanes.....</i>	208
BIBLIOGRAPHIE	213



INTRODUCTION

Le domaine des capteurs à ondes acoustiques n'a pas cessé de se développer depuis la première balance à quartz développée par Sauerbrey en 1959. Ce type de capteur répond à une forte demande des domaines de l'agroalimentaire, du médical et de la sécurité civile et militaire pour des systèmes de mesure dédiés, portables et autonomes.

Le laboratoire IXL a débuté l'étude des capteurs à ondes acoustiques voilà plus de dix ans avec la thèse de Dominique Rebière sur les dispositifs à ondes de surface (SAW). Les dispositifs à modes de plaque transverses horizontaux (SH-APM) ont ensuite été étudiés par Corinne Déjous puis Irène Estéban. Et c'est dans la continuité de ces études que s'inscrit ce travail de thèse concernant les dispositifs dits à ondes de Love. L'ensemble de ces travaux a été soutenu par un programme spécifique du Centre d'Etudes du Bouchet de la DGA, visant la réalisation de microsystèmes de détection de toxiques.

Les dispositifs à ondes de Love sont basés sur un substrat piézoélectrique permettant la génération d'une onde acoustique. Ils se différencient des autres dispositifs par la présence sur le substrat d'une couche mince et rigide appelée couche guidante, puisque c'est elle qui supporte la propagation de l'onde. Le confinement de l'énergie acoustique dans cette couche dont l'épaisseur est contrôlée permet d'atteindre un haut niveau de sensibilité. De plus, la polarisation transverse horizontale de l'onde autorise une utilisation en milieu liquide. L'utilisation des dispositifs à ondes de Love en tant que capteur s'obtient par le dépôt sur le chemin acoustique de l'onde d'une couche sensible choisie pour ses affinités particulières avec les espèces à détecter. La sorption de ces dernières dans la couche sensible produit alors une perturbation de l'onde acoustique (vitesse de phase, atténuation). Les dispositifs sont insérés dans la boucle de rétroaction d'un amplificateur de façon à constituer un oscillateur, les variations de la fréquence de synchronisme de l'oscillateur sont une image directe des perturbations de l'onde acoustique et de la concentration des espèces chimiques.

Ce mémoire présente les premiers travaux de recherche concernant les capteurs à ondes de Love. Il s'attache donc à étudier les propriétés et la propagation dans une structure multicouche de telles ondes pour aboutir à la réalisation d'un capteur chimique en milieu gazeux.

Le premier chapitre replace l'étude des dispositifs à ondes de Love dans l'évolution des capteurs à ondes acoustiques.

Le principe général de la détection chimique à l'aide de tels capteurs est d'abord présenté. Nous donnons ensuite un état de l'art du développement de ces dispositifs depuis les balances à quartz jusqu'aux capteurs à ondes de Love. Le principe de fonctionnement, les applications ainsi que les facteurs qui peuvent influencer la sensibilité de chaque type de dispositif sont décrits. Une synthèse bibliographique des études menées plus particulièrement sur les dispositifs à ondes de Love termine ce chapitre. Elle met en évidence les propriétés particulières de ce type de dispositif, ainsi que les applications envisageables.

Les deuxième et troisième chapitres sont consacrés à l'étude théorique des dispositifs à ondes de Love. Le chapitre II s'attache plus particulièrement au développement de la résolution analytique des équations de propagation. Il permet d'établir l'équation de dispersion de la structure à ondes de Love sans couche sensible (substrat / couche guidante). La relation de dispersion ainsi obtenue a été implémentée dans le logiciel de calcul symbolique MapleV et les propriétés de la structure en fonction des paramètres du substrat de quartz et de la couche guidante de SiO_2 sont discutées.

Le chapitre III reprend la résolution analytique en considérant la présence d'une couche sensible sur le dispositif. La relation de dispersion de la structure complète est ainsi établie, elle permet l'étude de la sensibilité à l'effet de masse. L'objectif des parties 3 et 4 est alors de considérer l'influence des différents paramètres (coupe cristallographique du substrat, épaisseur de la couche guidante et de la couche sensible, ...) de la structure sur la sensibilité à l'effet de masse, de façon à déterminer les caractéristiques pouvant permettre d'optimiser en particulier la sensibilité gravimétrique des capteurs.

Le quatrième chapitre présente la réalisation de dispositifs à ondes de Love et souligne les contraintes technologiques liées à leur configuration particulière. Les caractérisations électriques des prototypes réalisés permettent de valider les options technologiques retenues. Enfin, les effets de la température sont étudiés et permettent une évaluation de l'influence de cette grandeur principale.

L'application des dispositifs à ondes de Love à la détection de composés gazeux fait l'objet du cinquième chapitre. La cellule de test, le choix et le dépôt de la couche sensible sont d'abord présentés. Les tests de détection de gaz organophosphorés font l'objet de la dernière partie. La discussion des résultats obtenus permet de confirmer la bonne sensibilité des dispositifs à ondes de Love, ainsi que de valider une partie de la modélisation.

Chapitre I
DISPOSITIFS A ONDES ACOUSTIQUES
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

L'utilisation de dispositifs à ondes acoustiques pour la réalisation de capteurs est aujourd'hui bien connue [I.1]. Leur fort développement tient d'abord à leur bonne sensibilité, et à leur adaptabilité à un grand nombre d'applications, aussi bien pour la détection en milieu gazeux que liquide. Des caractéristiques telles que leur faible taille, leur bonne stabilité, leur simplicité d'utilisation et leur faible puissance d'alimentation jouent également en leur faveur. Un grand nombre d'applications utilisant divers types d'ondes ont été présentées à ce jour [I.1, I.2, I.3].

Afin de situer notre contribution, nous nous proposons de retracer dans ce qui suit un historique du développement des capteurs à ondes acoustiques, après une rapide présentation de leur principe général.

I.1 Capteurs à ondes acoustiques – généralités

Un capteur est un transducteur qui transforme une quantité à mesurer (mesurande) en grandeur électrique, généralement une tension, un courant ou une fréquence.

Comme tout capteur, les capteurs à ondes acoustiques se composent d'un élément sensible à l'espèce à détecter et d'un transducteur qui « traduit » la présence d'espèces chimiques en une mesure de fréquence.

1.1.1 Principe de génération d'ondes acoustiques

Le principe de génération d'ondes acoustiques est fondé sur les propriétés électroacoustiques de certains matériaux dits piézoélectriques tels que :

- le Quartz (SiO_2)
- le Niobate de Lithium (LiNbO_3)
- l'Oxyde de Zinc (ZnO), etc...

Les matériaux possédant cette propriété transforment l'énergie électrique en énergie mécanique et réciproquement, avec un coefficient de conversion qui dépend du facteur de couplage électro-acoustique K^2 , très variable d'un matériau à l'autre.

Cette propriété permet de générer des ondes acoustiques dans le matériau par application d'un potentiel électrique alternatif. Suivant le type d'onde généré, on peut classer les dispositifs à ondes acoustiques en quatre grands groupes :

- Les dispositifs à ondes de volume (BAW)* dans un milieu infini.
- Les dispositifs à ondes de surface (SAW)* dans un milieu semi-infini.
- Les dispositifs à ondes de plaque dans un milieu fini (entre deux surfaces parallèles). Ces ondes résultent de la superposition d'ondes de surface ou d'ondes de volume.
- Les dispositifs à ondes guidées dans un milieu inhomogène (constitué de plusieurs matériaux).

Le premier groupe se distingue des trois autres par la réalisation des électrodes permettant de générer l'onde. En effet, l'excitation d'ondes de volume peut se faire à l'aide d'un dispositif simple : deux électrodes sont réalisées en métallisant les deux faces d'une lame piézoélectrique (cf. Figure I-1). L'application d'un champ électrique alternatif sur ces électrodes permet de générer une onde de volume dans la lame. La fréquence de la vibration mécanique ainsi créée dépend des caractéristiques cristallographiques, et des dimensions de la lame.

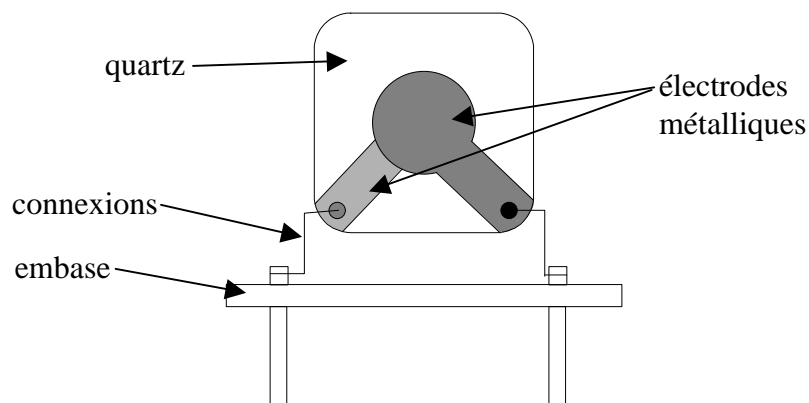


Figure I-1 : Résonateur à ondes de volume (BAW)

Pour ce qui est des autres types d'ondes, le dispositif mis en œuvre est un peu différent. La génération d'ondes élastiques se fait au moyen de deux électrodes parallèles et coplanaires déposées à la surface du substrat piézoélectrique. Un effet cumulatif peut être obtenu à partir d'un ensemble interdigité constituant le transducteur (cf. Figure I-2). En appliquant une tension alternative au niveau du transducteur d'entrée, on génère une alternance de compressions et d'expansions qui peuvent se propager le long du substrat.

* Abréviations respectives de « Bulk Acoustic Waves » et « Surface Acoustic Waves », termes universellement utilisés.

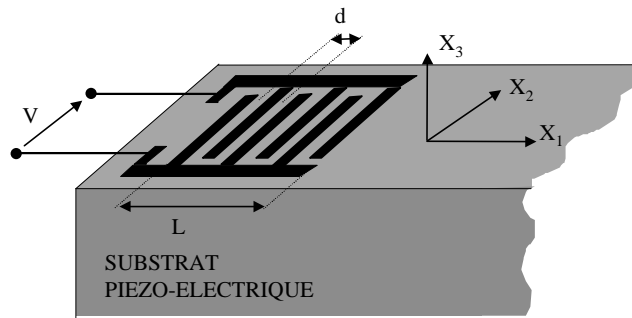


Figure I-2 : Electrode interdigitée déposée à la surface d'un substrat piézoélectrique

Le système étant réversible, un ensemble identique sert de récepteur et permet de recueillir le signal sous forme électrique. Le signal reçu est retardé et atténué par rapport au signal émis, d'où l'appellation de ligne à retard. Il est possible d'augmenter le coefficient de qualité Q du système, en augmentant le nombre de doigts constituant chaque électrode, dans la limite de la faisabilité technologique. La distance entre les doigts est déterminée de façon à obtenir un phénomène cumulatif d'ondes constructives à une fréquence donnée (pulsation de synchronisme ω_0). La Figure I-3 donne les caractéristiques principales d'un dispositif à ondes acoustiques de surface.

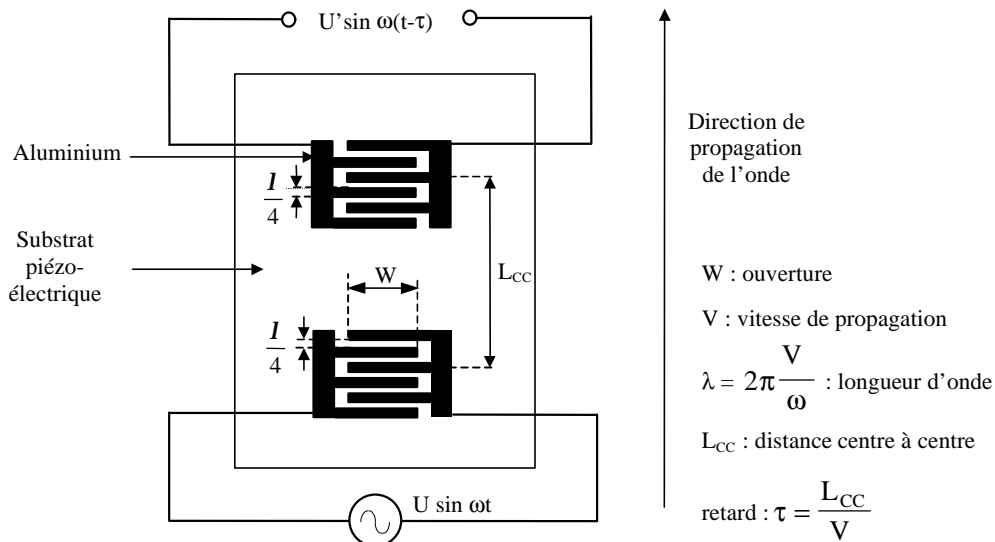


Figure I-3 : Principe et caractéristiques d'un dispositif à ondes acoustiques

L'amélioration du coefficient de qualité des dispositifs à ondes de surface peut également être obtenue en utilisant une configuration un peu différente de la ligne à retard décrite ci-dessus, il s'agit de la configuration en résonateur. Elle s'obtient en ajoutant une grille métallique composée de bandes parallèles (réflecteur) de part et d'autre des deux transducteurs

interdigités, cet ensemble forme une cavité acoustique résonante caractérisée par une fréquence de résonance et une bande très étroite. Cela se traduit par une meilleure stabilité des dispositifs, ainsi que par une amélioration du rapport signal sur bruit. Notons que dans ce cas, on peut utiliser le même transducteur pour la génération et la réception du signal acoustique (la résonance dépend des réflecteurs et non des transducteurs), on parlera alors de dispositif à un port. Ces configuration sont illustrées sur la Figure I-4.

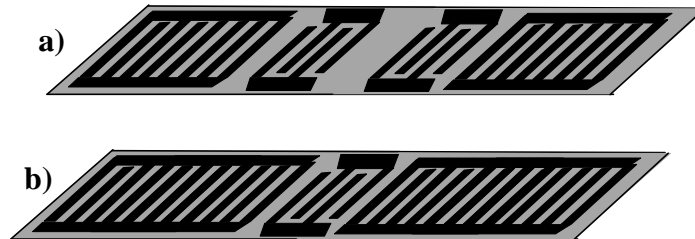


Figure I-4 : Configuration en résonateur pour les dispositifs SAW. a) configuration 2 ports.
b) configuration 1 port

Dans le cas le plus général, pour obtenir une plus grande facilité d'utilisation du dispositif, nous utilisons une configuration en oscillateur. La détection d'espèces chimiques en milieu gazeux ou liquide consiste alors à suivre les changements de fréquence dus à la présence d'espèces.

1.1.2 Principe de détection

Nous venons de voir comment on peut générer une onde acoustique dans un substrat piézoélectrique. Nous allons maintenant nous intéresser à la manière de détecter des espèces chimiques à partir de ce principe de base.

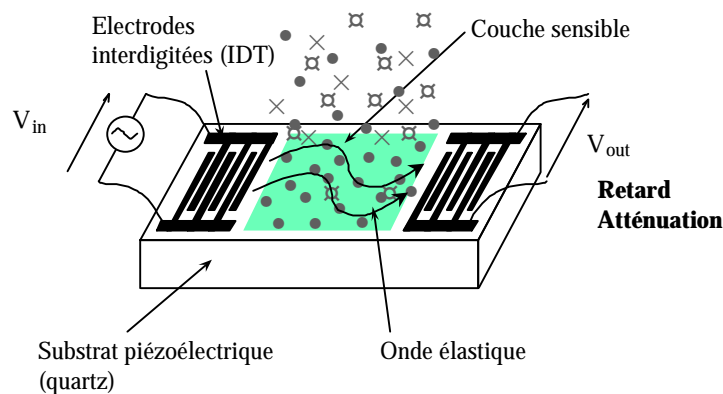


Figure I-5 : Principe de détection par capteur à ondes acoustiques

Le type d'onde acoustique se propageant dans un cristal piézoélectrique dépend de paramètres tels que la coupe cristallographique du cristal, les caractéristiques du milieu et le mode considéré. Une variation de ces paramètres perturbe l'onde et en change les caractéristiques, vitesse de propagation et amplitude notamment. Parmi ceux-ci, on peut citer les propriétés des matériaux telles que la masse volumique, l'élasticité, la viscosité ou l'épaisseur des couches, ainsi que des paramètres extérieurs tels que la température ou la pression. Dans le cadre de l'application des dispositifs à ondes acoustiques à la détection d'espèces chimiques, nous retiendrons en premier lieu la masse volumique. En effet, l'étude des dispositifs à ondes acoustiques montre que les caractéristiques de propagation de l'onde sont fortement liées à la masse volumique des matériaux intervenant dans la structure considérée (substrat, couche sensible). Sous certaines conditions cet effet appelé effet de masse est prépondérant par rapport aux effets induits par les autres paramètres. L'ajout d'une couche mince (couche sensible) sur le chemin de propagation perturbe l'onde par effet de masse dû au dépôt, sa vitesse de phase est modifiée. Si la couche est choisie pour ses affinités avec une espèce chimique particulière, lorsque l'espèce est présente dans l'atmosphère du capteur, elle interagit avec la couche sensible principalement par sorption, induit une variation de sa masse, et perturbe à nouveau l'onde acoustique. La mesure précise de ces perturbations nous permet de détecter des espèces chimiques spécifiques et de remonter à leur concentration (cf. Figure I-5).

Type d'onde	Dénomination	Polarisation	Sensibilité théorique à l'effet de masse	Fréquence fondamentale typique	Exemple de sensibilité à l'effet de masse S_m (m^2/kg) (1)	Applications typiques
Ondes de volume	BAW : Bulk Acoustic Wave	Transverse Horizontale	$-2/\rho\lambda$ [I.1]	5 à 10 MHz	1,4 (6 MHz) [I.1]	gaz liquide
	SAW : Surface Acoustic Wave	Quasi Elliptique	$-(k_1 + k_2)f_0$ [I.9]	100 MHz	19 (98 MHz) [I.9]	gaz
Ondes de surface	Bleustein – Gulyaev (SH-SAW)	Transverse Horizontale	$-K(\rho,\mu,h)/\rho h$ [I.10]	100MHz	5,2 (158 MHz) [I.10]	liquide
	STW : Surface Transverse Wave	Transverse Horizontale	$-K_{STW}/\rho\lambda$ [I.1]	250 MHz	18 (250 MHz) [I.1]	
Ondes de plaque	Lamb ou FPW : Flexural Plate Wave	Quasi Elliptique	$-1/2\phi$ [I.1]	2 à 10 MHz	95 (2,6 MHz) [I.1]	liquide
	SH-APM : Shear Horizontal Acoustic Plate Mode	Transverse Horizontale	$-J_m/\rho h$ [I.13]	100 à 200 MHz	6,5 (104 MHz) [I.1]	liquide biocapteur
Ondes dans un milieu inhomogène	Love	Transverse Horizontale	$-K(\rho_{1,2},\mu_{1,2},h)/\rho_1\lambda$ [I.1]	100 MHz	38 (100 MHz) [I.17]	liquide biocapteur

(1) $S_m = |\Delta f/f_0|(1/\Delta m)$, Δf : variation de fréquence due à une variation de masse surfacique Δm , f_0 : fréquence fondamentale.

Tableau I-1 : Revue des capteurs à ondes acoustiques

I.2 Historique des capteurs à ondes acoustiques

Le concept de capteur à ondes acoustiques mettant à profit l'effet de masse a vu le jour avec Sauerbrey en 1959 [I.4] qui a quantifié cet effet sur un dispositif à ondes de volume (micro balance à quartz). La première application à la détection d'une vapeur organique a, quant à elle, été proposée en 1964 par King également avec une micro balance à quartz [I.5]. A partir de là, le domaine des capteurs à ondes acoustiques n'a cessé de se développer, divers types d'ondes ont été utilisés pour un grand nombre d'applications. Nous nous proposons de passer en revue les types de capteurs les plus utilisés en comparant leurs avantages et leurs inconvénients pour les différentes applications envisagées. Un récapitulatif des différents types d'ondes, de leur sensibilité ainsi que des applications typiques est proposé dans le Tableau I-1. Les différents types d'ondes guidées sont également présentés en annexe A.

I.2.1 Capteurs à ondes de volume (BAW)

Comme nous l'avons déjà vu dans les paragraphes précédents, le premier type d'onde utilisé dans la réalisation de capteurs à ondes acoustiques est l'onde de volume. Cela consiste à faire vibrer une lame de quartz par application d'un potentiel alternatif sur les électrodes placées sur les deux faces de la lame (cf. Figure I-1). L'application d'une tension sinusoïdale à un dispositif de ce type provoque une vibration selon un mode transversal. Une résonance apparaît à une fréquence dépendant de la nature, de la coupe cristallographique et des dimensions du matériau piézoélectrique, des paramètres associés aux éventuels matériaux adjacents (couche sensible ...), ainsi que de paramètres extérieurs tels que la température. Ce dispositif simple a été étudié par Sauerbrey en 1959, qui a établi une équation empirique décrivant l'effet de masse sur la fréquence de résonance [I.4] :

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{-2f_0 \Delta m_s}{\sqrt{\mu_q \rho_q}} = \frac{-2\Delta m_s}{\rho_q \lambda_0} \quad (\text{I-1})$$

avec :

f_0 : fréquence de résonance

Δf : variation de fréquence due à l'effet de masse

μ_q : module de rigidité élastique transverse du quartz

ρ_q : masse volumique du quartz

m_s : masse surfacique

Δm_s : variation de masse surfacique modélisant l'effet de masse

Pour passer au membre de droite, on définit la vitesse de phase de l'onde de volume transverse : $V = \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}}$ et la relation entre la vitesse V , la fréquence f_0 , et la longueur d'onde

$$\lambda_0 : \lambda_0 = \frac{V}{f_0}.$$

La sensibilité à l'effet de masse d'un dispositif à ondes acoustiques est définie comme le rapport de la variation de fréquence relative sur la variation de masse surfacique :

$$S_m^f = \frac{\Delta f}{f_0 \Delta m_s} \quad (\text{I-2})$$

Lors du développement de dispositifs à ondes acoustiques pour la détection d'espèces chimiques, les paramètres les plus importants à prendre en compte pour qualifier le comportement du dispositif sont :

- la stabilité de l'oscillateur qui conditionne le seuil de détection
- la sensibilité à l'effet de masse qui traduit l'efficacité de la détection

L'équation I-1 fait apparaître immédiatement que la sensibilité à l'effet de masse est directement proportionnelle à la fréquence de résonance du dispositif. Or la fréquence de résonance d'un dispositif à onde de volume n'est pas très élevée, de l'ordre de la dizaine de mégahertz, et dépend directement de l'épaisseur de la lame de quartz utilisée. Pour augmenter cette fréquence, il est donc nécessaire de réduire l'épaisseur du quartz et l'on est alors rapidement confronté à des contraintes technologiques, les plaques trop minces deviennent trop fragiles. Nous pouvons également considérer l'amélioration de la sensibilité à l'effet de masse du point de vue énergétique. En effet, nous avons indiqué précédemment que l'effet de masse consiste en une perturbation des propriétés de l'onde par un ajout de masse en surface du dispositif, on conçoit donc aisément que plus l'énergie de l'onde est proche de la surface dite sensible, plus la perturbation sera importante. Or, dans le cas des dispositifs à ondes de volume, l'onde et son énergie sont réparties dans tout le volume du cristal : plus l'épaisseur du cristal est faible, plus l'énergie proche de la surface est importante, et la sensibilité en est améliorée.

Les dispositifs les plus couramment utilisés fonctionnent entre 5 et 15 MHz, et utilisent des quartz de diamètre 10 à 16 mm. Pour une fréquence de résonance de 10 MHz et une surface d'électrode de 0,22 cm² la sensibilité à l'effet de masse en phase gazeuse est d'environ 1 Hz par nanogramme [I.2].

Les dispositifs à ondes de volume présentent des avantages intéressants en termes de robustesse, de stabilité, et de simplicité de réalisation et d'utilisation. Ils ont ainsi été appliqués dans un certain nombre de domaines. On trouvera notamment des exemples d'applications dans l'état de l'art proposé par Ballantine *et al.* dans l'ouvrage "Acoustic wave sensors" [I.6].

Cependant, l'inconvénient majeur des dispositifs à ondes de volume qui réside dans leur faible sensibilité due aux limites en fréquence évoquées ci-dessus, a poussé les équipes de recherche à se tourner vers d'autres type d'ondes susceptibles de donner de meilleurs résultats.

1.2.2 Capteurs à ondes de surface (SAW)

Le principe des capteurs à ondes de volume décrit dans le paragraphe précédent a été directement mis à profit pour réaliser des dispositifs à ondes de surface (SAW). La différence fondamentale réside dans la manière de générer l'onde élastique dans le substrat piézoélectrique. On utilise ici la technique des transducteurs interdigités présentée au paragraphe I.1.1. L'onde ainsi générée se propage en surface du substrat de quartz, son énergie est confinée sur une épaisseur équivalente à environ une longueur d'onde sous la surface. Cette onde découverte par Lord Rayleigh en 1887 a pris son nom. On parlera donc indifféremment d'onde de surface ou d'onde de Rayleigh. Wohltjen a proposé la première application concernant l'utilisation d'un dispositif à ondes de surface comme détecteur de gaz [I.7]. L'étude théorique de ces dispositifs s'appuie sur une expression simplifiée donnant la variation de fréquence relative à un dépôt de masse sous forme de film mince, obtenue à partir des travaux de AULD [I.8] concernant l'analyse des perturbations induites par le dépôt du film :

$$\Delta f = (k_1 + k_2)f_0^2 h \rho - k_1 f_0^2 h \frac{4\mu}{V_R} \left[\frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} \right] \quad (I-3)$$

avec :

f_0 : fréquence fondamentale (Hz)

V_R : vitesse de l'onde de Rayleigh (m/s)

h : épaisseur du film (m)

λ et μ : constantes de Lamé du film (N/m²)

ρ : masse volumique du film (kg/m³)

k_1 et k_2 : constantes dépendantes du matériau et de la coupe cristallographique

Dans le cadre de l'équation I-3, la couche mince est considérée comme non conductrice, isotrope et d'épaisseur inférieure à 1% de la longueur d'onde. Dans le cas particulier où les

paramètres élastiques de la couche peuvent être négligés, le deuxième membre de l'équation peut être éliminé et l'on obtient une équation rendant compte d'un effet de masse pur :

$$\Delta f = (k_1 + k_2)f_0^2 h \rho \quad (\text{I-4})$$

Les dispositifs à ondes de surface fonctionnant à des fréquences beaucoup plus élevées que les dispositifs à ondes de volume, de l'ordre de la centaine de mégahertz, les variations de fréquence obtenues sont également plus élevées et la sensibilité est bien meilleure (cf. Tableau I-1). D'autre part, comme nous l'avons décrit plus haut, ici l'énergie de l'onde est fortement confinée en surface et la sensibilité en est donc d'autant améliorée.

Avec les microbalances, les dispositifs à ondes de surface sont les plus largement étudiés et appliqués dans le domaine des capteurs à ondes acoustiques. On peut trouver de nombreuses études théoriques concernant la modélisation de tels dispositifs, ainsi que des exemples divers d'applications. On trouvera une bibliographie donnant des exemples d'applications dans l'étude de Cheeke et Wang [I.1], concernant les capteurs de gaz à ondes acoustiques.

C'est également par l'étude des capteurs SAW qu'ont débuté les travaux concernant les capteurs à ondes acoustiques au laboratoire IXL, avec la thèse de Dominique Rebière [I.9], en 1989. Il s'est attaché à démontrer la faisabilité d'un capteur chimique à ondes acoustiques de surface. D'un point de vue théorique, la structure multicouche composée du substrat de quartz et d'une couche sensible a été modélisée, et la sensibilité à l'effet de masse des SAW ainsi que son évolution en fonction l'épaisseur de la couche sensible ont été évaluées. La possibilité d'appliquer ces dispositifs à la détection de dioxyde d'azote, à des concentrations de l'ordre du ppm et avec des sensibilités allant jusqu'à 10 Hz/ppm a été montrée. Par la suite les capteurs à ondes acoustiques de surface ont également été appliqués à la détection de gaz organophosphorés (cf. Figure I-6) et leur sensibilité a pu être améliorée grâce en particulier à l'étude de couches sensibles spécifiques ; des sensibilités de plusieurs centaines de hertz par ppm ont ainsi pu être obtenues.

Nous pouvons en conclure que les capteurs à ondes de surface donnent de bien meilleurs résultats que les capteurs à ondes de volume, tout en conservant certains de leurs avantages comme la bonne stabilité ainsi que la simplicité d'utilisation. Cependant, leur limitation vient de la difficulté, voire l'impossibilité d'utiliser de tels dispositifs pour des détections en milieu liquide. En effet, l'onde de Rayleigh est une onde dont la polarisation elliptique comporte une composante transverse verticale. La présence d'un liquide adjacent provoque le rayonnement

de la composante verticale de l'onde et donc une perte du signal. Cela nécessite de rechercher d'autres types d'ondes susceptibles d'être utilisés en milieu liquide.

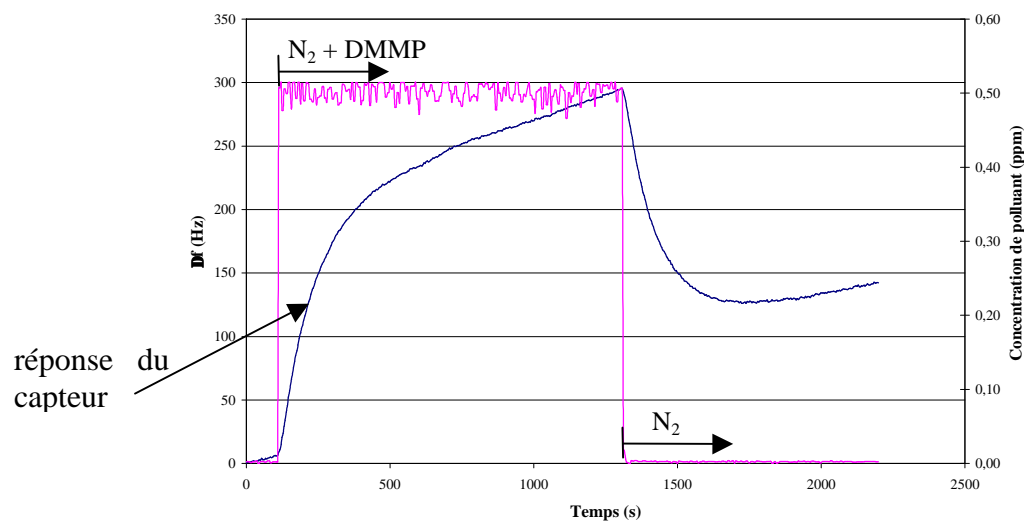


Figure I-6 : Réponse du capteur SAW à un échelon de 0,5 ppm de gaz organophosphoré (diméthylméthylphosphonate, DMMP). La variation de fréquence est corrélée à la présence de gaz.

1.2.3 Capteurs à ondes de polarisation transverse horizontale

Comme nous venons de le voir, les capteurs à ondes acoustiques de surface donnent entière satisfaction en termes de sensibilité et de stabilité, cependant on se heurte toujours au problème de l'utilisation en milieu liquide. Or, le domaine des biocapteurs est en pleine expansion, et il est rapidement apparu que la possibilité de réaliser des détections en milieu liquide ouvrait une large gamme d'applications. Il a donc été nécessaire de conduire des études soit pour contourner le problème du rayonnement dans les capteurs à ondes de Rayleigh, soit pour développer un nouveau type de capteurs.

L'inconvénient majeur des ondes de Rayleigh lié à l'existence d'une composante transverse verticale qui occasionne un rayonnement en présence de liquide peut cependant être surmontée. Une des solutions proposée consiste à utiliser un type d'onde qui ne présente pas de composante verticale, c'est le cas des ondes dites transverses horizontales (TH, ou SH pour shear horizontal en anglais). En effet, la polarisation transverse horizontale se caractérise justement par un déplacement transverse par rapport à la direction de propagation mais dans un plan horizontal (cf. Figure I-7).

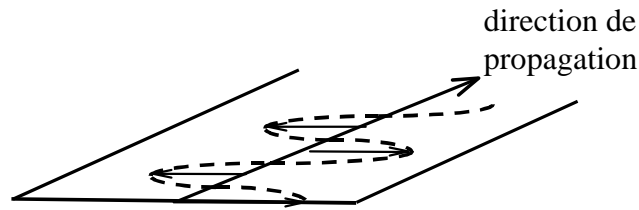


Figure I-7 : Polarisation transverse horizontale

Ce type d'onde existe dans différents types de structure (cf. annexe A) : dans un substrat semi-infini (pour certains matériaux piézoélectriques), ce sont les ondes de Bleustein Gulyaev (ou SSBW) ; dans une plaque mince, ce sont les ondes dites à modes de plaque transverses horizontales ; dans une structure multicouche (substrat semi-infini, couche mince), ce sont les ondes de Love. Les ondes de Bleustein Gulyaev sont peu utilisées, car bien que présentant une polarisation transverse horizontale, elles ne sont pas fortement confinées en surface du substrat, comme dans le cas des ondes de Rayleigh, mais pénètrent assez profondément. Leur sensibilité est donc limitée, une seule équipe a proposé leur utilisation en milieu liquide [I.10]. C'est pourquoi un certain nombre d'équipes se sont tournées vers l'étude des dispositifs à ondes de plaques transverses horizontales ou ondes SH-APM (Shear Horizontal Acoustic Plate Mode) pour des applications en milieu liquide [I.11 – I.12]. De telles ondes ont été étudiées au laboratoire IXL dans le cadre de la thèse de Corinne Déjous [I.13]. L'étude a porté sur la modélisation des ondes SH-APM, ainsi que sur l'influence des paramètres d'un liquide adjacent. La possibilité d'utiliser les ondes SH-APM en milieu liquide a été démontrée. Cependant, comme les ondes de plaque se propagent par réflexion sur les deux faces d'une plaque mince (propagation guidée, cf. Figure I-8), et constituent un système multimode, leur modélisation est plus complexe que pour les dispositifs décrits précédemment. Il n'est de ce fait pas possible de déterminer une relation simple donnant l'écart de fréquence occasionnée par un dépôt de masse. L'étude plus précise de la modélisation de tels dispositifs ainsi que l'amélioration de leurs performances a fait l'objet de la thèse d'Irène Esteban [I.14]. Un modèle algébrique complet a été développé permettant de rendre compte de l'effet de masse sur les dispositifs SH-APM. D'autre part, l'aspect réalisation technologique de tels dispositifs a été largement étudié, et M^{elle} Esteban a pu définir des dispositifs optimisés dont la sensibilité a pu être améliorée.

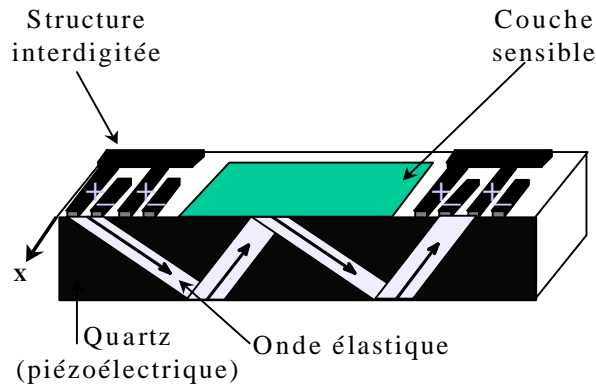


Figure I-8 : Propagation guidée d'une onde SH-APM.

Nous pouvons retenir deux avantages principaux des capteurs SH-APM :

- La polarisation transverse horizontale de l'onde permet une utilisation en milieu liquide.
- La propagation guidée par réflexion sur les deux faces de la plaque permet d'utiliser une face pour la génération de l'onde (IDTs) et l'autre pour la détection. La connectique est ainsi protégée du milieu de test.

Cependant, comme nous l'avons remarqué pour les dispositifs à ondes de volume, nous nous retrouvons à nouveau ici avec une onde dont l'énergie est répartie dans toute l'épaisseur de la plaque mince, la sensibilité des capteurs est donc réduite par rapport aux dispositifs à ondes de surface. Pour augmenter la sensibilité, la solution consiste à nouveau à réduire l'épaisseur de la plaque de quartz, on est alors limité par les contraintes technologiques évoquées dans le cas des ondes de volume.

Les deux travaux de thèse portant sur les SH-APM ont permis de montrer la faisabilité d'une détection en milieu liquide, mais avec des sensibilités à l'effet de masse inférieures à celles des dispositifs SAW (cf. Tableau I-1).

Cette dernière remarque nous a conduit à poursuivre les travaux dans la voie des ondes transverses horizontales en recherchant des dispositifs susceptibles de présenter de meilleures sensibilités que les dispositifs à modes de plaque. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers un troisième type d'ondes transverses horizontales, qui a été découvert dans le cadre des études d'ondes sismiques : les ondes de LOVE.

Ces ondes se propagent dans une plaque mince rigidement liée à un substrat semi-infini. Ce mémoire est consacré à l'étude de leur modélisation et de leur application à la détection de

gaz. Nous allons présenter dans la partie suivante l'intérêt de ce type de propagation à partir des travaux publiés sur ce sujet.

I.3 Capteurs à ondes de Love

I.3.1 De l'intérêt des dispositifs à ondes de Love – généralités

Si l'on replace l'étude des ondes de Love dans l'historique des travaux sur les dispositifs à ondes acoustiques évoqué dans la partie précédente, celle-ci s'appuie sur plus de deux décennies de développement de capteurs à ondes acoustiques, aussi bien pour la détection d'espèces en milieu gazeux que liquide, et sur dix ans de recherches sur ces mêmes dispositifs au sein de l'équipe de recherche de l'IXL.

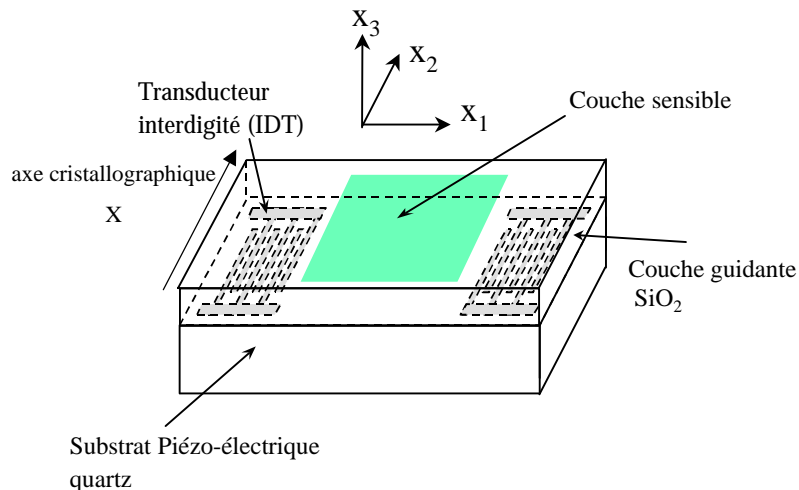


Figure I-9 : Principe des dispositifs à ondes de Love

Ces dispositifs apparaissent dans la littérature au début des années 90 [I.15, I.16], mais c'est en 1997 et 1998 que des travaux approfondis détaillent leur mécanisme. Comme pour les SH-APM, les ondes de Love sont des ondes guidées mais dans une plaque mince déposée sur le substrat piézoélectrique. Comme le montre la Figure I-9, les transducteurs interdigités placés sur le substrat semi-infini de quartz parallèlement à l'axe cristallographique X, permettent de générer une onde purement transverse horizontale. Sous certaines conditions que nous détaillerons plus loin, l'onde peut être couplée dans la couche mince de SiO₂ rigidement liée au substrat et appelé couche guidante. L'onde se confine dans la couche guidante et peut être perturbée par l'ajout d'une couche sensible. On retrouve alors le fonctionnement classique des capteurs à ondes acoustiques. L'intérêt par rapport aux capteurs SH-APM réside dans le fait

que l'épaisseur de la couche guidante est facilement contrôlable, l'énergie de l'onde peut à nouveau être confinée sur une petite épaisseur, d'où une sensibilité accrue.

1.3.2 Capteurs à ondes de Love : modélisation

Dans la plupart des études théoriques présentées dans la littérature, la modélisation des dispositifs à ondes de Love se décompose en deux parties :

- Modélisation de la propagation de l'onde dans le système multicouche substrat / couche guidante (calcul de la vitesse de phase de l'onde)
- Prise en compte de l'effet de masse induit par le dépôt d'une couche mince ou la sorption de molécules.

Dans le cadre des étapes décrites ci-dessus, les travaux de B.A. Auld [I.8] offrent une base permettant d'estimer la sensibilité à l'effet de masse des dispositifs à ondes de Love. D'une part, le chapitre 10 de l'ouvrage de B.A. Auld propose une résolution de la propagation des ondes de Love et aboutit à l'équation de dispersion qui permet de calculer la vitesse de phase de l'onde dans un système substrat semi-infini non piézoélectrique, isotrope, couche guidante isotrope [I.8, chap. 10, p 96]. D'autre part, le chapitre 12 présente la théorie des perturbations qui permet de modéliser l'effet de masse. Le dépôt d'un film mince dont l'épaisseur est très inférieure à la longueur d'onde est considéré comme une perturbation au premier ordre de la propagation de l'onde de Love déjà modélisée précédemment (cf. Figure I-10). On peut alors estimer la variation de la constante de propagation due à l'ajout de masse induite par le dépôt du film. Dans le cas d'une onde transverse horizontale, on obtient la relation [I.8, chap. 12, p 277] :

$$\frac{\Delta\beta}{\beta} = -\frac{\Delta V_p}{V_p} = \frac{V_p b \rho_b}{4P} \left(1 - \left(\frac{V_b}{V_p} \right)^2 \right) u_{x2} \quad (I-5)$$

Avec :

V_p : vitesse de phase de l'onde

b : épaisseur du film

μ_b : module de rigidité élastique transverse du film

ρ_b : masse volumique du film

V_b : vitesse de l'onde de volume transverse dans le film, $V_b = (\mu_b/\rho_b)^{1/2}$

β : constante de propagation ($\beta = \omega/V_p$, ω la pulsation)

u_{x2} : amplitude du déplacement mécanique dans la direction x_2 (direction transverse)

P : flux de puissance moyen par unité de largeur le long de la direction de propagation

La vitesse de phase est calculée à partir de la modélisation de la propagation de l'onde évoquée plus haut. La sensibilité à l'effet de masse est définie par :

$$S_{\beta} = -S_V = -\frac{\Delta V_p}{V_p (\rho_b b)} \quad (\text{I-6})$$

Les équations I-5 et I-6, permettent de calculer la sensibilité à l'effet de masse d'un dispositif à ondes de Love dont on connaît les propriétés physiques. On peut ainsi prévoir le comportement de tels dispositifs.

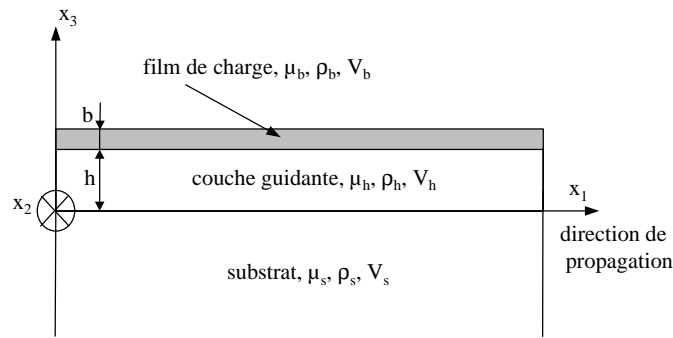


Figure I-10 : Structure multicouche à ondes de Love

Plusieurs équipes se sont appuyées sur ces résultats théoriques pour les comparer à leurs résultats d'expériences, on retiendra notamment ceux de Gizeli [I.15], et de Du [I.16].

Gizeli a obtenu une correspondance satisfaisante entre les résultats théoriques utilisant la théorie des perturbations et des résultats d'expériences sur des dispositifs composés d'un substrat de quartz, d'une couche guidante de PMMA (polyméthylméthacrylate) et d'un film mince de Langmuir-Blodgett. Dans ce cas, les propriétés élastiques du film mince peuvent être négligées et la sensibilité dépend alors uniquement des paramètres du système substrat / couche guidante ($V_b = 0$ dans l'équation I-5).

De son côté, Du a obtenu des résultats cohérents pour des dispositifs composés d'un substrat de quartz, d'une couche guidante de SiO_2 sur lequel des îlots d'or ont été déposés pour créer un effet de masse. La Figure I-11 montre l'évolution de la sensibilité à l'effet de masse (définie par l'équation I-6) des dispositifs étudiés en fonction de l'épaisseur de la couche guidante de SiO_2 . Les résultats expérimentaux correspondent à l'effet de masse dû au dépôt d'îlots d'or ($< 2 \text{ nm}$). Les résultats théoriques sont obtenus avec le modèle décrit ci-dessus.

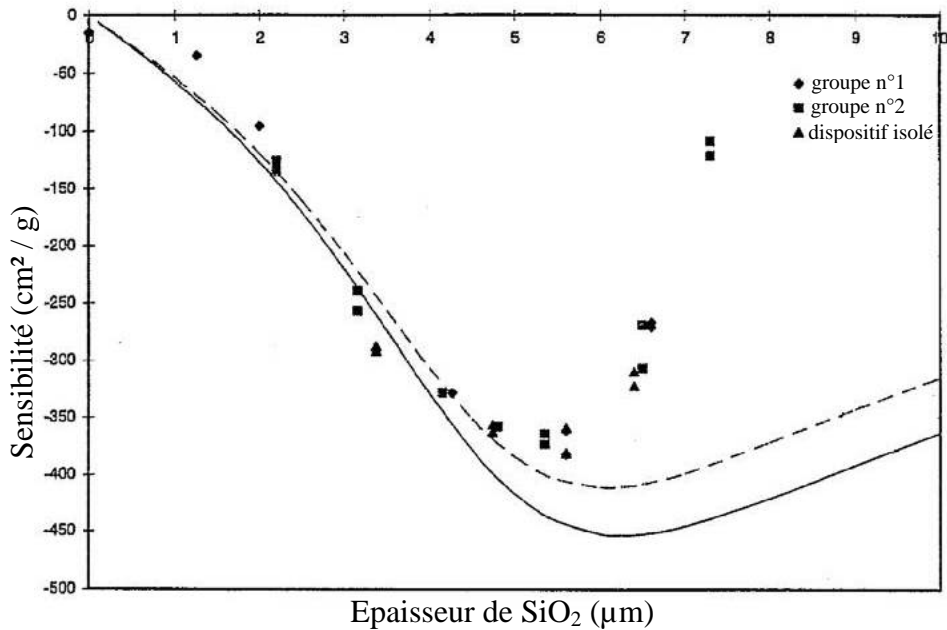


Figure I-11 : Sensibilité à l'effet de masse en fonction de l'épaisseur de couche guidante. Groupe n°1 et 2, résultats expérimentaux avec un dépôt uniforme de SiO₂, dispositif isolé avec un dépôt en couches successives. Trait plein et pointillé, résultats théoriques respectivement en tenant compte ou non des propriétés élastiques de la couche d'or.
Caractéristiques des dispositifs : quartz coupe ST, $\lambda = 40 \mu\text{m}$, couche sensible d'or (îlots), épaisseur < 2 nm D'après [I.16].

La Figure I-11 fait apparaître une des propriétés fondamentales de la sensibilité des dispositifs à ondes de Love : il existe une épaisseur de couche guidante optimale pour laquelle la sensibilité à l'effet de masse est maximale (en valeur absolue). Il est donc possible de choisir l'épaisseur de couche guidante de manière à optimiser la réponse des dispositifs.

L'équipe de Wang et Cheeke a ainsi proposé une expression approchée permettant de calculer analytiquement la sensibilité maximale des dispositifs à ondes de Love [I.17]. Cette expression approchée est valable dans le cas d'un dispositif isotrope (substrat et couche guidante) et d'un film mince (effet de masse) dont les propriétés élastiques sont négligées. Les résultats obtenus sont comparés à ceux des refs. [I.15] et [I.18] et la concordance est satisfaisante.

La Figure I-11 montre également que les résultats théoriques ne permettent pas d'expliquer entièrement l'expérience, en particulier, l'évolution de la sensibilité en fonction de l'épaisseur de couche guidante pour des épaisseurs supérieures à l'épaisseur optimale [I.16]. C'est pourquoi J.A. Ogilvy a proposé en 1997 [I.19] de reprendre les résultats précédents en utilisant un modèle plus complet prenant en compte l'anisotropie et la piézoélectricité du substrat. Ce modèle développé dans la référence [I.20] s'appuie sur la décomposition en ondes partielles de l'onde de Love. La comparaison des résultats théoriques avec les résultats

expérimentaux obtenus avec des dispositifs constitués d'un substrat de quartz coupe ST, d'une couche guidante de SiO₂ et d'un film mince d'or, montre que la théorie reproduit l'évolution générale de la sensibilité à l'effet de masse en fonction de l'épaisseur de couche guidante. On retrouve l'existence d'une épaisseur optimale de couche guidante conduisant à une sensibilité maximale, dont la valeur théorique prédite (en utilisant la théorie anisotrope) correspond à la valeur expérimentale. J.A. Ogilvy conclut que le modèle plus complet qu'elle a développé donne de meilleurs résultats que les modèles précédents et améliore la qualité des prédictions (cf. Figure I-12). Cependant, aucun modèle ne permet de rendre compte de la décroissance rapide de la sensibilité après le maximum observé expérimentalement. Le fait que le modèle présenté ici prenne en compte la piézoélectricité du substrat et donc les effets électriques associés à l'onde indique que ces effets ne modifient pas sensiblement les résultats, il faut donc chercher dans d'autres approximations les faiblesses du modèle. Les orientations proposées sont les hypothèses faites sur la couche guidante : adhésion parfaite sur le substrat et homogénéité.

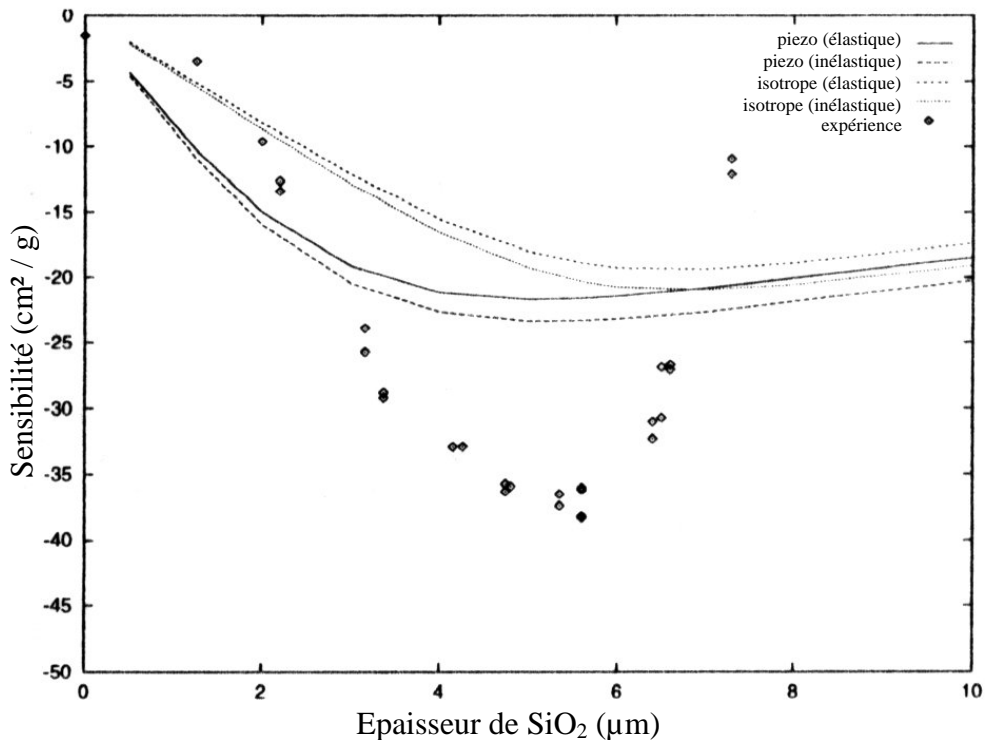


Figure I-12 : Evolution de la sensibilité à l'effet de masse due au dépôt d'îlots d'or (< 2nm) en fonction de l'épaisseur de couche guidante de SiO₂. D'après [I.19]. Théorie et expérience divergent sensiblement.

1.3.3 Capteurs à ondes de Love : réalisation

Nous nous intéressons dans cette partie aux dispositifs à ondes de Love effectivement réalisés ainsi qu'aux applications proposées.

La Figure I-13 rappelle les différents paramètres de la structure à ondes de Love :

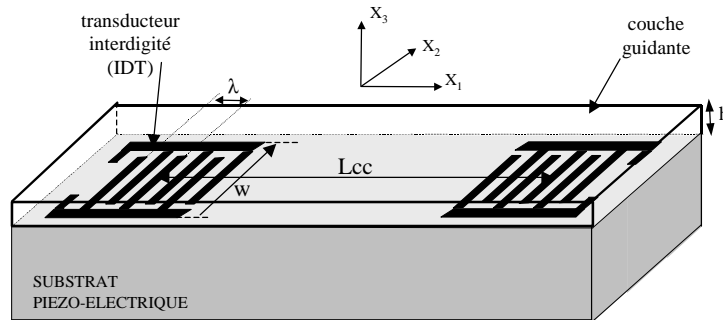


Figure I-13 : Structure à onde de Love – définition des paramètres

Le Tableau I-2 recense les principales géométries de dispositifs à ondes de Love présentées dans les publications. On peut remarquer que deux voies ont été explorées par les équipes travaillant sur le sujet :

- couche guidante de SiO_2 , l'utilisation en tant que capteur nécessite l'ajout d'une couche sensible.
- couche guidante type polymère, la couche guidante peut faire office de couche sensible.

La plupart des études utilisant les géométries présentées dans le Tableau I-2 concernent la sensibilité des dispositifs à ondes de Love à l'effet de masse. Très peu de travaux présentent des résultats de détection de gaz ou d'espèces chimiques.

En ce qui concerne les études sur la sensibilité à l'effet de masse des dispositifs à ondes de Love, nous avons déjà cité dans la partie précédente les travaux de Gizeli et al. [I.15] ainsi que de Du [I.16]. Ces deux équipes comparent leurs résultats théoriques et expérimentaux pour un effet de masse réalisé respectivement par le dépôt d'un film de Langmuir Blodgett et par des îlots d'or. On peut y ajouter les travaux de Kovacs [I.18] qui étudie la sensibilité à l'effet de masse due au dépôt d'un film mince de résine photosensible. Ces premiers résultats expérimentaux ont permis de confirmer l'existence d'une épaisseur optimale de couche sensible qui conduit à une sensibilité maximale. Ils montrent également la très bonne sensibilité des dispositifs à ondes de Love à l'effet de masse. La sensibilité maximale est de

l'ordre de 38 m²/kg sur les dispositifs de Du [I.16], ce qui est 25 fois supérieur à ce qui a pu être observé sur les dispositifs SH-APM.

Caractéristiques du dispositif		Equipe de recherche			
		Kovacs <i>et al.</i> [I.18]	Jakoby <i>et al.</i> [I.21] [I.22]	Gizeli <i>et al.</i> [I.23]	Du <i>et al.</i> [I.16] [I.24]
Substrat quartz	coupe	ST	ST / AT	ST	ST
	taille				20 x 19 mm
	épaisseur			0,5 mm	0,5 mm
IDTs	matériau(x)	aluminium	aluminium	chrome / or	chrome
	épaisseur	250 nm	300 nm	10 nm / 200 nm	250 nm
	nbre paires doigts	50	50	80	75
	w	80 λ	50 λ	3 mm \approx 66 λ	3 mm \approx 75 λ
	Lcc	125 λ	125 λ	9 mm \approx 200 λ	6 mm \approx 150 λ
	λ (μ m)	40, 32, 24, 16	40, 52	45	40
couche guidante	matériau (x)	SiO ₂	SiO ₂	PMMA (1)	PMMA + SiO ₂
	épaisseur (μ m)	0,9 et 1,46	4,6 - 5,7 - 6	< 2	(< 2) (< 7,3)
	technique de dépôt	pulvérisation cathodique	PECVD (2)	tournette	(3)
effet de masse		résine photosensible	MIM (4)	film LB (5) ou charge liquide	film d'or (îlots) (< 2nm)

- (1) polyméthylméthacrylate
 (2) Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
 (3) SiO₂ : pulvérisation cathodique, PMMA : tournette
 (4) matériau à empreintes moléculaires
 (5) Langmuir - Blodgett

Tableau I-2 : Géométries des dispositifs à ondes de Love présentés dans la littérature

En ce qui concerne l'application de dispositifs à ondes de Love à la détection d'espèces chimiques, on peut citer les travaux de l'équipe de Jakoby sur la détection de gaz avec une couche sensible en matériau à empreintes moléculaires [I.21]. Il s'agit de la seule détection de gaz présentée à ce jour avec des capteurs à ondes de Love. L'empreinte moléculaire du matériau sensible correspond au gaz à détecter, ici le MMP (2-méthoxy 3-méthyl pyrazine) une substance utilisée en parfumerie. Les tests de détection donnent des résultats tout à fait satisfaisants. La variation de fréquence due à l'introduction d'une vapeur saturée en MMP est sans équivoque et vaut environ 18 kHz. Cette valeur est comparée à ce qui a pu être obtenu avec des dispositifs BAW recouverts du même matériau sensible : environ 200 Hz. Ces travaux confirment la bonne sensibilité des capteurs à ondes de Love.

Une autre application des capteurs à ondes de Love est présentée par Du et al. [I.25] et concerne le domaine de la biologie. Il s'agit d'une application en milieu liquide qui est l'un des points essentiels ayant conduit au développement des dispositifs à ondes de Love. Les

dispositifs utilisés sont ceux du Tableau I-2 avec une couche guidante de SiO_2 d'épaisseur $5,6 \mu\text{m}$ fonctionnant à 110 MHz . Une configuration à deux lignes à retard dont l'une sert de référence permet de s'affranchir des effets de température, il s'agit d'une configuration très largement répandue pour l'utilisation des capteurs à ondes acoustiques. L'application choisie ici concerne le milieu médical, elle consiste à utiliser un capteur à ondes de Love pour suivre en temps réel une réaction antigène – anticorps, et donc à pouvoir détecter la présence d'anticorps dans une solution liquide (cf. Figure I-14). Dans ce cadre, la configuration à deux lignes à retard, l'une étant utilisée pour la détection de la réaction antigène – anticorps, l'autre comme référence, permet à la fois de s'affranchir des effets de température et de contrôler la spécificité de la réaction. Les résultats obtenus sont satisfaisants, les capteurs réagissent à la présence de l'anticorps sans ambiguïté. Ces travaux ont ainsi permis de montrer la possibilité de réaliser des immunocapteurs à ondes de Love sensibles, sélectifs et fonctionnant en temps réel. Les antigènes ont pu être détectés jusqu'à environ 1 ng/ml .

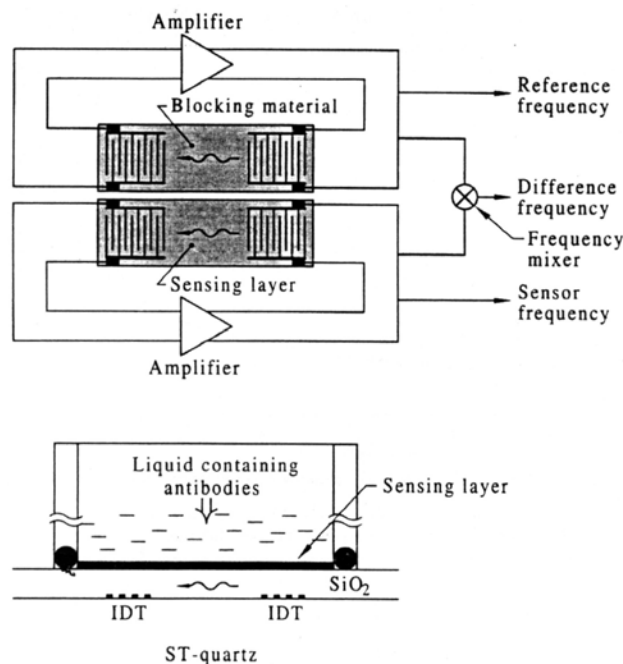


Figure I-14 : Schéma du dispositif utilisé, électronique et cellule en milieu liquide. Les deux ligne à retard sont configurées en oscillateur. La cellule en Teflon est placée à l'extérieur des deux lignes avec un joint torique. D'après [I.25].

Cette étude ainsi que celle de Gizeli *et al.* [I.26] qui utilise le même principe, ont ouvert la voie de l'application des dispositifs à ondes de Love dans le domaine de la biologie et plus largement, ont confirmé la possibilité d'utiliser de tels dispositifs pour la détection d'espèces en milieu liquide.

La plupart des études présentées dans la littérature s'attachent d'ailleurs à montrer l'intérêt des dispositifs à ondes de Love pour des applications en milieu liquide, que ce soit pour des applications de détection de composés, ou pour caractériser les liquides. Dans ce cadre, nous pouvons citer plusieurs travaux visant à utiliser les dispositifs à ondes de Love comme outil de caractérisation de liquides, et notamment comme viscosimètres [I.27, I.28, I.29]. Ces applications étant plus éloignées de notre propos, nous ne détaillons pas les résultats obtenus. Cependant, l'étude des ondes de Love pour la détection en milieu liquide fait également partie de nos thèmes de recherche. Une deuxième thèse concernant les ondes de Love se déroule en parallèle aux travaux exposés ici : Ollivier Tamarin s'attache à étudier la possibilité d'appliquer ce type de dispositifs à la détection de composés en milieu liquide, tant d'un point de vue théorique qu'expérimental.

I.4 Conclusion

Nous avons fait dans ce chapitre un état de l'art des capteurs à ondes acoustiques depuis les premières balances à quartz développées par Sauerbrey en 1959 jusqu'aux dispositifs à ondes de Love, les plus prometteurs actuellement. Cela nous permet de replacer les dispositifs à ondes de Love, qui font l'objet de nos travaux, dans un contexte plus général d'étude de la sensibilité et des applications des divers types d'ondes acoustiques existants. Les travaux présentés dans ce qui suit s'appuient fortement sur l'expérience accumulée depuis dix ans dans ce domaine.

L'évolution des dispositifs à ondes acoustiques a suivi une logique de recherche de la meilleure sensibilité, de la diversification des applications (milieu liquide, biocapteurs, etc..), de la simplicité d'utilisation et du meilleur coût. Après les microbalances qui ont ouvert la voie de l'application des ondes acoustiques dans le domaine des capteurs chimiques, les dispositifs SAW ont permis une amélioration très nette de la sensibilité à l'effet de masse. Ils sont de ce fait probablement les plus connus et les plus utilisés. La demande croissante dans le domaine des biocapteurs nécessitant la détection en milieu liquide a conduit à l'étude des ondes transverses horizontales parmi lesquelles les dispositifs SH-APM présentent des avantages certains, avec cependant une sensibilité inférieure aux SAW. Les dispositifs à ondes de Love semblent dès lors capables de réunir les avantages des SAW : bonne sensibilité, et ceux des SH-APM : utilisation en milieu liquide.

Un certain nombre de travaux sont disponibles sur les ondes de Love, mais l'on peut remarquer que peu d'études concernent leur utilisation en tant que capteur proprement dits, que se soit d'espèces en milieu gazeux ou liquide. Nous avons vu au paragraphe I.3.2 que la réponse à l'effet de masse est modélisée par la théorie des perturbations, couplée à une résolution numérique de la propagation des ondes dans les dispositifs étudiés. Cette méthode permet de montrer l'existence d'une épaisseur optimale de couche guidante correspondant à la sensibilité maximale des capteurs. Cependant, elle ne tient pas compte de l'épaisseur de la couche sensible et nécessite de longs calculs.

C'est pourquoi nous avons souhaité développer un modèle théorique suivant une démarche totalement différente qui utilise une résolution analytique des équations du mouvement. Cela nous conduit à un modèle simplifié, mais qui prend en compte les paramètres mécaniques de tous les matériaux mis en jeu, et permet d'étudier analytiquement leur influence sur la réponse des capteurs. Cette démarche a pour but d'étudier les mécanismes de propagation des ondes de Love de façon à expliquer les réponses des capteurs en présence de gaz, mais également leur comportement vis-à-vis des paramètres extérieurs, et ceci afin d'en optimiser les performances.

Chapitre II
MODELISATION DE LA PROPAGATION
D'ONDES DE LOVE

Nous avons vu dans le chapitre précédent (I.3.2) plusieurs propositions concernant la modélisation de la propagation dans les dispositifs à ondes de Love. Elles sont, pour la plupart, fondées sur une résolution numérique des équations de propagation dans les systèmes multicouches [II.1, II.2, II.3]. Ce type de résolution donne des résultats satisfaisants, mais ne permet pas de décrire précisément l'influence des différents paramètres sur la vitesse de phase de l'onde. De plus, les équipes citées négligent l'influence des paramètres de la couche sensible dans la réponse du capteur, ce qui n'est valable que dans le cas de couches très minces et en première approximation. Seule l'équipe de Wang et Cheeke a proposé une résolution analytique donnant une expression approchée de la sensibilité maximale des dispositifs à ondes de Love [II.4], mais ici encore, dans le cadre très particulier d'un système multicouche entièrement isotrope et en négligeant les propriétés élastiques (module de rigidité transverse μ) du film de charge.

Pour notre part, nous avons souhaité développer un modèle permettant de rendre compte plus précisément de l'influence des paramètres élastiques des différents matériaux mis en jeu sur la réponse des dispositifs à ondes de Love. C'est pourquoi, nous proposons dans ce qui suit une résolution analytique des équations de propagation dans chaque couche, qui conduit à l'expression de l'équation de dispersion de la structure à ondes de Love et permet de prédire le comportement de tels dispositifs dans de nombreuses configurations. Cette résolution s'appuie sur celle décrite par Royer et Dieulesaint [II.5], qui considèrent un système isotrope sans couche sensible. Nous reprenons le même type de résolution, mais en complétant le modèle notamment par la prise en compte de l'anisotropie du substrat.

Après un rappel des différentes relations dans les milieux solides et des équations de propagation, nous détaillons la résolution de ces équations dans le système multicouche considéré. Enfin, nous donnons des résultats de simulations décrivant le comportement des dispositifs à ondes de Love.

II.1 Equations de propagation dans les solides

Une onde élastique résulte du déplacement de particules, elle se propage donc uniquement dans les milieux matériels. Nous nous intéressons ici aux ondes se propageant dans les solides élastiques et / ou piézoélectriques. Un solide est dit élastique si, après s'être déformé sous l'action de forces extérieures, il reprend sa forme initiale lorsque ces forces cessent.

L'étude de la propagation des ondes dans les solides permet de différencier plusieurs types d'ondes qui résultent toutes de la combinaison de deux types fondamentaux :

- les ondes longitudinales, qui résultent d'une oscillation dans la direction de propagation et qui peuvent se propager dans les fluides et dans les solides.
- les ondes transversales, qui résultent d'une oscillation perpendiculaire à la direction de propagation. Elles ne se propagent que dans les solides et dans les fluides visqueux.

Pour décrire les différents types d'ondes, on peut différencier la propagation dans les solides illimités (dont les dimensions latérales sont grandes devant l'étendue du faisceau d'ondes élastiques) et celle dans les solides limités dans lesquels des conditions aux limites sont imposées. On fera alors la distinction entre :

- les ondes planes dans un milieu infini (ondes de volume)
- les ondes guidées :
 - ✓ par la surface libre (milieu semi-infini)
 - ✓ dans une plaque (solide limité dont les interfaces sont distantes d'une longueur de l'ordre de la longueur de l'onde guidée λ , ou de quelques 10λ)
 - ✓ dans un milieu inhomogène

II.1.1 Eléments de description des solides

L'étude des propriétés physiques des solides est facilitée par l'utilisation de l'analyse tensorielle, développée en annexe B. La notion de tenseur a été introduite par W. Voigt à la fin du XIX^{ème} siècle pour définir l'état de tension mécanique d'un solide. Dans ce cadre, chaque matériau est caractérisé par ses paramètres physiques décrits sous forme de tenseurs. Un matériau anisotrope et piézoélectrique est ainsi caractérisé par les tenseurs de rigidité [c], de piézoélectricité [e] et de permittivité [ϵ].

Les paramètres décrivant le comportement du solide lorsqu'il subit des déformations peuvent être représentés par des tenseurs de rang deux : le tenseur des déformations (S_{ij}) et le tenseur des contraintes (T_{ij}). Le tenseur des déformations rend compte des différentes déformations que subit le solide dans les trois directions ($\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3$) d'un repère orthonormé. Le tenseur des contraintes rend compte des forces internes au solide qui assurent sa cohésion, il est composé des vecteurs forces par unité de surface appliquées à chacune des faces d'un volume élémentaire.

Le tenseur des déformations (S_{ij}) est lié au vecteur déplacement \bar{U} (déplacement des particules du solide) par la relation :

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \text{ avec } i,j = 1,2,3 \quad (\text{II-1})$$

Avec :

u_i : déplacement de particules suivant l'axe x_i

Dans le cas d'un solide non piézoélectrique, les tenseurs des contraintes (T_{ij}) et des déformations (S_{ij}) sont liés par la loi de HOOKE :

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl} \quad (\text{II-2})$$

Les coefficients c_{ijkl} sont les composantes d'un tenseur de rang 4 appelé *tenseur des rigidités*. Les symétries de ces différents tenseurs ($S_{ij} = S_{ji}$, $T_{ij} = T_{ji}$,...) permettent d'alléger l'écriture en utilisant la convention de Voigt (cf. Annexe B), on obtient alors :

$$T_\alpha = c_{\alpha\beta} S_\beta$$

avec $\alpha, \beta = 1..6$.

On peut également simplifier l'écriture de S_{ij} :

$$S_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}.$$

II.1.2 Propagation d'ondes dans les solides non piézoélectriques

La description mathématique de la propagation d'une onde plane dans un solide se base sur les équations du mouvement qui résultent de la relation fondamentale de la dynamique :

$$\frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k} + f_i = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad (\text{II-3})$$

Avec :

T_{ik} : contraintes internes

ρ : masse volumique

u_i : déplacement de particules suivant l'axe x_i

f_i : densité de force extérieure par unité de volume suivant l'axe x_i

L'équation II-3 est l'équation fondamentale de l'élastodynamique des milieux solides.

En tenant compte de la loi de Hooke et en négligeant la pesanteur (pas de force extérieure), l'équation du mouvement dans un solide anisotrope et non piézoélectrique s'écrit :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_m}{\partial x_j \partial x_k} \quad i,j,k,m = 1,2,3 \quad (\text{II-4})$$

La résolution de cette équation dans le système considéré permet de décrire entièrement les caractéristiques de l'onde élastique susceptible de se propager.

II.1.3 Propagation d'ondes dans les solides piézoélectriques

Dans le cas d'un cristal piézoélectrique il faut tenir compte, en plus des grandeurs mécaniques, des grandeurs électriques : \vec{E} le champ électrique et \vec{B} le champ magnétique. L'interdépendance de ces grandeurs implique un couplage entre les ondes élastiques et les ondes électromagnétiques. Les solutions de l'équation de propagation sont alors des ondes élastiques de vitesse de phase V_p accompagnées d'un champ électrique et des ondes électromagnétiques de vitesse $c \cong 10^5 \times V_p$ accompagnées d'une déformation mécanique. Cependant, le champ magnétique associé aux ondes élastiques, créé par le champ électrique qui se déplace à la vitesse V_p très inférieure à la vitesse c des ondes électromagnétiques, est quasiment nul [II.5], on pourra donc le négliger. De plus, la vitesse des ondes électromagnétiques étant très supérieure à celle des ondes élastiques, leur interaction est faible puisque leurs vitesses sont très différentes, leur propagation se traite alors de manière indépendante. La propagation des ondes élastiques dans un cristal piézoélectrique sera donc étudiée dans l'approximation *quasi-statique* qui considère que le champ électrique est statique vis-à-vis des phénomènes de propagation électromagnétiques.

Les équations utiles sont alors les suivantes :

D'après l'équation de Maxwell :

$$\text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cong 0 \quad \text{soit} \quad \vec{E} = -\text{grad} \Phi$$

où Φ est le potentiel électrique.

La loi de Hooke est modifiée pour tenir compte des grandeurs électriques, l'équation II-2 devient :

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{km} - e_{kij} E_k$$

où e_{kij} sont les composantes du tenseur piézoélectrique ($i,j,k = 1,2,3$).

En utilisant l'expression II-1 de la déformation et l'expression du champ électrique quasi-

statique $E_k = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_k}$, on obtient :

$$T_{ij} = c_{ijkl} \frac{\partial u_m}{\partial x_k} + e_{kij} \frac{\partial \Phi}{\partial x_k} \quad (\text{II-5})$$

En utilisant l'équation II-5 dans l'équation II-3, on obtient l'équation du mouvement :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_m}{\partial x_j \partial x_k} + e_{kij} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} \quad (\text{II-6})$$

D'autre part, l'induction électrique D s'écrit :

$$D_j = e_{jkm} \frac{\partial u_m}{\partial x_k} - \epsilon_{jk} \frac{\partial \Phi}{\partial x_k} \quad (\text{II-7})$$

où ϵ_{jk} sont les composantes du tenseur de permittivité.

Elle satisfait, pour un solide isolant, à l'équation de Poisson :

$$\frac{\partial D_j}{\partial x_j} = 0 \text{ soit } e_{jkm} \frac{\partial^2 u_m}{\partial x_j \partial x_k} - \epsilon_{jk} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} = 0 \quad (\text{II-8})$$

On obtient alors l'équation de propagation du déplacement u_i en éliminant le potentiel Φ entre les équations II-6 et II-8.

Dans le cas général, et pour un solide anisotrope et piézoélectrique, le système d'équation décrivant la propagation de l'onde est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_m}{\partial x_j \partial x_k} + e_{kij} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} \\ e_{jkm} \frac{\partial^2 u_m}{\partial x_j \partial x_k} - \epsilon_{jk} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{II-9})$$

C'est ce système qu'il convient de résoudre dans chaque cas particulier (structure du dispositif, type d'onde).

II.2 Propagation d'ondes transverses horizontales guidées

Nous avons établi dans la partie précédente le système d'équations décrivant la propagation d'une onde dans un solide anisotrope, piézoélectrique. Ce système permet de résoudre le problème général de la propagation d'une onde élastique dans le volume d'un matériau.

Nous nous intéressons ici à un cas particulier, celui de la propagation d'une onde *guidée* dans un dispositif composé d'un *substrat semi-infini* et d'une *couche dite guidante* rigidement liée

à la surface de celui-ci, soit d'une onde dite de **LOVE**. Nous allons développer le système général dans le cas d'ondes de polarisation transverse horizontale guidées.

II.2.1 Développement du système d'équations dans un dispositif multicouche

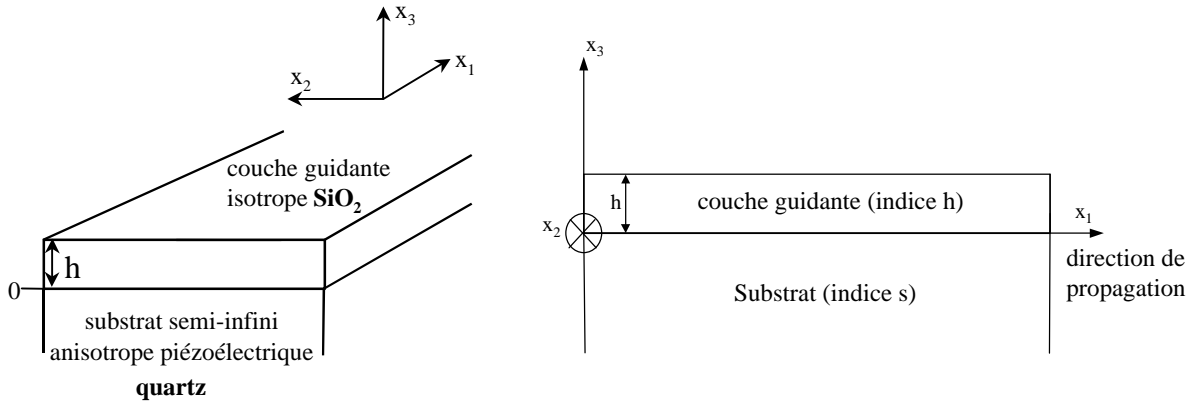


Figure II-1 : Structure du dispositif à ondes de Love

La Figure II-1 décrit, à gauche la structure considérée en perspective, et à droite, le modèle multicouche qui en découle. Dans toute la suite, les composantes du vecteur déplacement \vec{u} seront orientées conformément au repère de la Figure II-1, et les paramètres et variables liés au substrat seront notés par un indice s , ceux de la couche guidante par un indice h , h étant également l'épaisseur de cette couche. Le substrat est semi-infini ($x_3 < 0$), x_1 est la direction de propagation et le plan x_1x_3 contenant la normale à la surface et la direction de propagation est par définition le *plan sagittal*.

Reprenons le système d'équations générales décrivant la propagation d'une onde dans un cristal anisotrope et piézoélectrique (système II-9) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_m}{\partial x_j \partial x_k} + e_{kij} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} \\ e_{jkm} \frac{\partial^2 u_m}{\partial x_j \partial x_k} - \epsilon_{jk} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} = 0 \end{array} \right.$$

Ces équations s'écrivent en régime harmonique :

$$\left\{ \begin{array}{l} -\omega^2 \rho u_i = c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_m}{\partial x_j \partial x_k} + e_{kij} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} \\ e_{jkm} \frac{\partial^2 u_m}{\partial x_j \partial x_k} - \epsilon_{jk} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} = 0 \end{array} \right. \quad i,j,k,m = 1,2,3 \quad (\text{II-10})$$

Avec $\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = -\omega^2 u_i$, et ω la pulsation.

Développons ces équations en posant $X_3 = kx_3$ et avec $\frac{\partial}{\partial x_1} = -ik$ (direction de propagation)

et $\frac{\partial}{\partial x_2} = 0$ (propagation suivant le plan sagittal), où k est le nombre d'onde.

On obtient pour le système II-10 :

$$\left\{ \begin{array}{l} -\omega^2 \rho u_i = -k^2 c_{i11m} u_m + k^2 c_{i33m} \frac{\partial^2 u_m}{\partial X_3^2} - ik^2 (c_{i13m} + c_{i31m}) \frac{\partial u_m}{\partial X_3} \\ \quad - k^2 e_{i1l} \Phi + k^2 e_{3i3} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial X_3^2} - ik^2 (e_{i13} + e_{3i1}) \frac{\partial \Phi}{\partial X_3} \\ - k^2 e_{11m} u_m + k^2 e_{33m} \frac{\partial^2 u_m}{\partial X_3^2} - ik^2 (e_{13m} + e_{31m}) \frac{\partial u_m}{\partial X_3} \\ \quad + k^2 \epsilon_{11} \Phi - k^2 \epsilon_{33} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial X_3^2} + ik^2 (\epsilon_{13} + \epsilon_{31}) \frac{\partial \Phi}{\partial X_3} = 0 \end{array} \right.$$

Pour simplifier l'écriture, on pose :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Gamma_{im} = c_{i11m} - c_{i33m} \frac{\partial^2}{\partial X_3^2} + i(c_{i13m} + c_{i31m}) \frac{\partial}{\partial X_3} \\ \gamma_i = e_{i1l} - e_{3i3} \frac{\partial^2}{\partial X_3^2} + i(e_{i13} + e_{3i1}) \frac{\partial}{\partial X_3} \\ \epsilon = \epsilon_{11} - \epsilon_{33} \frac{\partial^2}{\partial X_3^2} + 2i\epsilon_{13} \frac{\partial}{\partial X_3} \end{array} \right.$$

Remarque : le tenseur $[\epsilon]$ est symétrique ($\epsilon_{13} = \epsilon_{31}$)

Avec les notations que nous venons de définir, en posant $\Phi = u_4$, et avec $V_p = \frac{\omega}{k}$ on obtient le

système relatif à la propagation :

$$\begin{bmatrix} \Gamma_{11} - \rho V_p^2 & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} & \gamma_1 \\ \Gamma_{12} & \Gamma_{22} - \rho V_p^2 & \Gamma_{23} & \gamma_2 \\ \Gamma_{13} & \Gamma_{23} & \Gamma_{33} - \rho V_p^2 & \gamma_3 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 & -\varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{II-11})$$

II.2.2 Réduction du système d'équations

Le système d'équations II-11 décrit la propagation d'une onde suivant la direction x_1 dans le plan sagittal x_1x_3 . Pour aller plus loin, il faut maintenant considérer les caractéristiques particulières des ondes de Love qui vont nous permettre de réduire le système de façon à poursuivre la résolution analytique :

- polarisation transverse horizontale → déplacement suivant la direction x_2
($u_1 = u_3 = 0$)
- substrat : cristal de quartz → plan sagittal perpendiculaire à un axe d'ordre 2
($\mathbf{g} = \mathbf{g} = \mathbf{G}_{n2} = \mathbf{G}_{2n} = 0$ pour $n \neq 2$)

Le système II-11 devient alors :

$$\begin{bmatrix} \Gamma_{22} - \rho V_p^2 & \gamma_2 \\ \gamma_2 & -\varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_2 \\ u_4 \end{bmatrix} = 0 \quad (\text{II-12})$$

Etant donné que nous souhaitons conduire une résolution entièrement analytique, nous réduisons encore le système matriciel II-12 de façon à n'avoir qu'une seule équation. Pour cela, une hypothèse supplémentaire est nécessaire : le quartz possédant un faible facteur de couplage électroacoustique $(K^2)^1$, les effets piézoélectriques sont négligés en première approximation. On a donc $\gamma_2 = 0$ ($e_{ijk} = 0$), et $u_4 = 0$ (pas de grandeur électrique), le système II-12 se réduit à une seule équation :

$$(\Gamma_{22} - \rho V_p^2)u_2 = 0 \quad (\text{II-13})$$

Ce qui donne une fois développé en utilisant le fait que $X_3 = kx_3$ et $V_p = \frac{\omega}{k}$:

$$c_{44} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_3^2} - 2ikc_{46} \frac{\partial u_2}{\partial x_3} + (\mathbf{r}\mathbf{w}^2 - k^2 c_{66})u_2 = 0 \quad (\text{II-14})$$

¹ Le facteur de couplage d'un quartz coupe ST est de 0.14%

Cette équation est l'équation générale du mouvement dans le cas d'une onde transverse horizontale de direction x_1 et polarisée suivant x_2 . Elle est valable pour tous les matériaux répondant aux conditions suivantes :

- le plan sagittal est perpendiculaire à un axe d'ordre 2
- les effets piézoélectriques peuvent être négligés en première approximation

C'est-à-dire pour tous les matériaux isotropes et certains matériaux anisotropes correctement orientés, en particulier pour le quartz dans le cas d'une coupe simple rotation (0° , θ , 90°).

II.3 Résolution analytique pour une structure à ondes de Love

Le paragraphe précédent nous a permis d'établir l'équation de propagation prenant en compte la configuration particulière du dispositif à ondes de Love. Nous allons maintenant résoudre cette équation dans le cas de la structure multicouche considérée (quartz – SiO₂, Figure II-1).

Du fait de la structure particulière comportant deux matériaux différents, nous aurons à distinguer la propagation dans le substrat de celle dans la couche guidante. Pour plus de clarté, les constantes et variables du substrat seront repérées par un indice s et celles de la couche par un indice h (h est l'épaisseur de la couche).

La résolution se fait en prenant en compte le caractère guidé de l'onde et les conditions aux limites imposées par la configuration du dispositif. Ainsi, nous cherchons une solution répondant aux caractéristiques suivantes :

- l'onde est guidée dans la couche guidante (amplitude décroissante dans le substrat)
- l'onde satisfait aux conditions aux limites :
 - ✓ nullité des contraintes normales sur la surface libre ($x_3 = h$)
 - ✓ substrat semi-infini \rightarrow amplitude du déplacement nulle lorsque x_3 tend vers $-\infty$
 - ✓ couche rigidement liée au substrat \rightarrow continuité des contraintes normales et du déplacement à l'interface substrat / couche guidante ($x_3 = 0$)

D'autre part, on peut remarquer que l'équation II-14 fait apparaître les constantes de rigidité c_{44} , c_{46} et c_{66} . Dans le cas d'une couche guidante isotrope, on a $c_{44} = c_{66} = \mu_h$ et $c_{46} = 0$, avec μ_h le module élastique transverse. Les équations feront donc apparaître :

- dans la couche : μ_h
- dans le substrat : c_{44s} , c_{66s} et c_{46s}

Nous utilisons également les définitions suivantes :

- la constante d'anisotropie²

$$Ca = \sqrt{\frac{c_{66s}}{c_{44s}} - \frac{c_{46s}^2}{c_{44s}^2}}$$

- les vitesses de l'onde de volume transverse respectivement dans le substrat et dans la couche guidante

$$V_s = Ca \sqrt{\frac{c_{44s}}{\rho_s}} \quad V_h = \sqrt{\frac{\mu_h}{\rho_h}}$$

II.3.1 Résolution dans la couche guidante ($0 \leq x_3 \leq h$)

L'équation II-14 devient :

$$\frac{\partial^2 u_2}{\partial x_3^2} + \left(\frac{\omega^2}{V_h^2} - k^2 \right) u_2 = 0$$

Ou encore :

$$\frac{\partial^2 u_2}{\partial x_3^2} + k^2 \left(\frac{V_p^2}{V_h^2} - 1 \right) u_2 = 0 \quad (\text{II-15})$$

Avec $V_p = \frac{\omega}{k}$ la vitesse de phase.

Il s'agit d'une équation différentielle du second degré à coefficients constants et réels, de

variable x_3 . Les solutions dépendent du signe de $k^2 \left(\frac{V_p^2}{V_h^2} - 1 \right)$.

Si $V_p < V_h$, les solutions sont de la forme :

$$u_2(x_3) = C_1 e^{x_3 k \sqrt{1 - \frac{V_p^2}{V_h^2}}} + C_2 e^{-x_3 k \sqrt{1 - \frac{V_p^2}{V_h^2}}} \quad (\text{II-16})$$

Où C_1 et C_2 sont des constantes réelles à déterminer.

² Cette constante n'a de sens que pour les matériaux anisotropes, pour les matériaux isotropes elle vaut 1

Et si $V_p > V_h$ les solutions sont de la forme :

$$u_2(x_3) = U_{0h} \cos \left(k \sqrt{\left(\frac{V_p^2}{V_h^2} - 1 \right)} (x_3 - L_h) \right) \quad (\text{II-17})$$

Où U_{0h} et L_h sont des constantes réelles à déterminer.

Suivant la valeur de la vitesse de phase de l'onde V_p par rapport à la vitesse de l'onde de volume transverse dans la couche V_h , les solutions de l'équation de propagation sont de type exponentiel ou périodique en x_3 . Or nous cherchons des solutions de type « guidé » dans la couche, elle doivent donc être périodiques (le choix des solutions exponentielles aboutit à une impossibilité). L'onde de Love satisfait aux conditions telles que les solutions de la deuxième forme (II-17) sont vérifiées dans la couche, c'est-à-dire $V_p > V_h$.

II.3.2 Résolution dans le substrat ($x_3 \neq 0$)

La recherche des solutions de l'équation II-14 passe par le calcul du discriminant de l'équation caractéristique :

$$c_{44s} m^2 - 2ikc_{46s} m - k^2(c_{66s} - \rho_s V_p^2) = 0 \quad (\text{avec } c_{44s} > 0)$$

Le discriminant de cette équation s'écrit:

$$\Delta = -k^2 c_{46s}^2 + c_{44s} k^2 (c_{66s} - \rho_s V_p^2) = k^2 c_{44s}^2 Ca^2 \left[1 - \frac{V_p^2}{V_s^2} \right] \quad \Delta \in \Re$$

Si $\frac{V_p^2}{V_s^2} > 1$, ou encore $V_p > V_s$, $\Delta < 0$, et $m = \frac{ikc_{46s} \pm i\sqrt{|\Delta|}}{c_{44s}}$ est un imaginaire pur, les solutions

de l'équation différentielle sont alors de la forme :

$$\underline{u}_2(x_3) = C_1 e^{\left(i \frac{-kc_{46s} + \sqrt{|\Delta|}}{c_{44s}} \right) x_3} + C_2 e^{\left(-i \frac{kc_{46s} + \sqrt{|\Delta|}}{c_{44s}} \right) x_3} \quad (\text{II-18})$$

Ce sont des solutions périodiques.

Si $V_p < V_s$, $\Delta > 0$ et $m = \frac{ikc_{46s} \pm \sqrt{\Delta}}{c_{44s}}$.

Soit $m = \frac{ikc_{46s} \pm kc_{44s} Ca \sqrt{1 - \frac{V_p^2}{V_s^2}}}{c_{44s}} = ik \frac{c_{46s}}{c_{44s}} \pm k\chi_s$, les solutions complexes sont alors de la

forme:

$$\underline{u}_2(x_3) = C_1 e^{(i\frac{kc_{46s} + k\chi_s}{c_{44s}})x_3} + C_2 e^{(i\frac{kc_{46s} - k\chi_s}{c_{44s}})x_3} \quad (\text{II-19})$$

avec $\chi_s = Ca \sqrt{1 - \frac{V_p^2}{V_s^2}}$, ce sont des solutions périodiques amorties.

Comme nous l'avons déjà souligné précédemment, l'onde doit être guidée dans la couche et amortie dans le substrat. L'onde doit donc satisfaire ici aux solutions de type périodique amorti (II-19), soit à la condition $V_p < V_s$.

Après cette première étape, nous avons établi que l'onde de Love ne peut exister dans un dispositif substrat / couche guidante que si sa vitesse de phase est comprise entre la vitesse de l'onde de volume transverse de la couche et celle du substrat soit :

$$V_h < V_p < V_s$$

II.3.3 Application des conditions aux limites

D'après la résolution précédente, le déplacement $u_2(x_3)$ s'exprime :

$$\text{Dans la couche guidante : } u_2(x_3) = U_{0h} \cos(k\chi_h(x_3 - L_h)) \text{ avec } \chi_h = \sqrt{\frac{V_p^2}{V_h^2} - 1} \quad (\text{II-20})$$

$$\text{Dans le substrat : } \underline{u}_2(x_3) = C_1 e^{(i\frac{kc_{46s} + k\chi_s}{c_{44s}})x_3} + C_2 e^{(i\frac{kc_{46s} - k\chi_s}{c_{44s}})x_3} \text{ avec } \chi_s = Ca \sqrt{1 - \frac{V_p^2}{V_s^2}} \quad (\text{II-21})$$

Pour résoudre entièrement le problème, il nous reste à déterminer les inconnues U_{0h} et L_h dans la couche et C_1 et C_2 dans le substrat. Pour cela, nous appliquons les conditions aux limites imposées par la structure :

- nullité des contraintes normales sur la surface libre ($x_3 = h$)
- amplitude du déplacement nulle lorsque x_3 tend vers $-\infty$
- continuité des contraintes normales et du déplacement à l'interface substrat / couche guidante ($x_3 = 0$)

Rappelons l'expression des contraintes mécaniques (équation II-5) :

$$T_{ij} = c_{ijkl} \frac{\partial u_m}{\partial x_k} + e_{kij} \frac{\partial \Phi}{\partial x_k}$$

Etant donné le modèle multicouche et le repère (x_1, x_2, x_3) considérés (cf. Figure II-1), les interfaces (surface libre, interface substrat / couche guidante) sont de normale x_3 , et les conditions aux limites portent sur les contraintes normales $T_{i3} : T_{13}, T_{23}$, et T_{33} . De plus, une propagation contenue dans le plan sagittal impose $\frac{\partial}{\partial x_2} = 0$.

L'expression générale devient alors :

$$T_{i3} = \frac{\partial}{\partial x_1} (c_{i311}u_1 + c_{i312}u_2 + c_{i313}u_3 + e_{ii3}u_4) + \frac{\partial}{\partial x_3} (c_{i331}u_1 + c_{i332}u_2 + c_{i333}u_3 + e_{3i3}u_4)$$

Cette expression se simplifie encore car nous sommes dans le cas d'une onde de polarisation transverse horizontale ($u_1 = u_3 = 0$), et nous avons négligé les effets piézoélectriques ($e_{ijk} = 0$) :

$$T_{i3} = \frac{\partial}{\partial x_1} (c_{i312}u_2) + \frac{\partial}{\partial x_3} (c_{i332}u_2) \quad (\text{II-22})$$

De plus, dans la couche isotrope et dans le substrat de quartz correctement orienté, les constantes de rigidités ne comportant qu'un indice 2 sont nulles, soit : $c_{1312}, c_{3312}, c_{1332}$, et c_{3332} .

Seule la contrainte T_{23} est non nulle :

$$T_{23} = \frac{\partial}{\partial x_1} (c_{2312}u_2) + \frac{\partial}{\partial x_3} (c_{2332}u_2) = c_{46} \frac{\partial u_2}{\partial x_1} + c_{44} \frac{\partial u_2}{\partial x_3} \quad (\text{II-23})$$

➤ Nullité de la contrainte normale sur la surface libre ($x_3 = h$)

D'après ce qui vient d'être dit, la condition s'écrit $T_{23} = 0$, soit à partir de l'équation II-23 :

$$T_{23} = c_{46} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right)_{x_3=h} + c_{44} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} \right)_{x_3=h} = \mu_h \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} \right)_{x_3=h} = 0$$

La couche guidante est isotrope : $c_{46} = 0, c_{44} = \mu_h$.

En utilisant l'expression du déplacement $u_2(x_3)$ dans la couche (II-20), on obtient :

$$\mu_h \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} \right)_{x_3=h} = -\mu_h U_{0h} k\chi_h \sin(k\chi_h (h - L_h)) = 0$$

soit : $\sin(k\chi_h (h - L_h)) = 0$ ou encore

$$h - L_h = 0 \pmod{\frac{\pi}{k\chi_h}}$$

Le déplacement u_2 dans la couche s'écrit :

$$\mathbf{u}_2(\mathbf{x}_3) = U_{0h} \cos(\mathbf{k}\mathbf{c}_h(\mathbf{x}_3 - \mathbf{h})) \quad \mathbf{0} \leq \mathbf{x}_3 \leq \mathbf{h} \text{ et } \mathbf{k}\mathbf{c}_h > \mathbf{0} \quad (\text{II-24})$$

Avec $\chi_h = \sqrt{\frac{V_p^2}{V_h^2} - 1}$ et $\left(V_p = \frac{\omega}{k} \right)$.

- amplitude du déplacement nulle lorsque x_3 tend vers $-\infty$

Cette condition impose que le second terme de l'expression du déplacement dans le substrat (II-21) soit nul :

$$\underline{u}_2(x_3) = C e^{\left(i \frac{kc_{46s} + k\chi_s}{c_{44s}} \right) x_3} \quad \text{avec } x_3 < 0 \quad (\text{II-25})$$

- Continuité de la contrainte normale et du déplacement à l'interface substrat / couche guidante ($x_3 = 0$)

- ✓ Continuité du déplacement : $u_2(0^+) = u_2(0^-)$

$$C = U_{0h} \cos(k\chi_h h) \quad (\text{II-26})$$

- ✓ Continuité de la contrainte : $T_{23}(x_3 = 0^+) = T_{23}(x_3 = 0^-)$

D'après l'équation II-23, on a dans le substrat :

$$T_{23} = c_{46}(-ik)u_2 + c_{44} \frac{\partial u_2}{\partial x_3}$$

propagation dans la direction $x_1 \rightarrow \frac{\partial}{\partial x_1} = -ik$

D'où la continuité de la contrainte :

$$T_{23} = -ikc_{46s} u_2(0^-) + c_{44s} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} \right)_{x_3=0^-} = \mu_h \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} \right)_{x_3=0^+}$$

soit : $\mu_h k \chi_h U_{0h} \sin(k\chi_h h) = -ikc_{46s} C + c_{44s} ik \frac{c_{46s}}{c_{44s}} C + c_{44s} k \chi_s C$

Ce qui nous conduit, après simplification et utilisation de l'équation II-26, à l'équation de dispersion :

$$\tan(k\chi_h h) = \frac{c_{44s} \chi_s}{\mu_h \chi_h}$$

Soit :

$$h = \frac{1}{k c_h} \arctan \left(\frac{c_s}{c_h} \frac{\omega}{k} \right) + \frac{n p}{k c_h} \quad (n \in \mathbb{N}) \quad (\text{II-27})$$

Cette équation est appelée équation de dispersion du dispositif à ondes de Love car elle relie ω et k par l'intermédiaire des variables χ_s et χ_h . Nous pouvons noter également que cette équation relie la vitesse de phase V_p de l'onde (variables χ) à tous les paramètres de la structure. La résolution analytique des équations de propagation nous permet donc d'obtenir une relation grâce à laquelle l'influence des paramètres de la structure sur la propagation des ondes de Love pourra être directement quantifiée.

Rappelons les hypothèses faites lors de cette résolution analytique :

- génération d'onde de polarisation transverse horizontale dans le substrat → direction de propagation perpendiculaire à un axe cristallographique d'ordre 2
- effets piézoélectriques négligés en première approximation
- couche guidante isotrope
- vitesse de phase de l'onde V_p telle que : $V_h \ll V_p \ll V_s$

L'onde ainsi décrite est guidée dans la couche guidante (solution périodique) et son amplitude décroît exponentiellement dans le substrat comme le montre la Figure II-2.

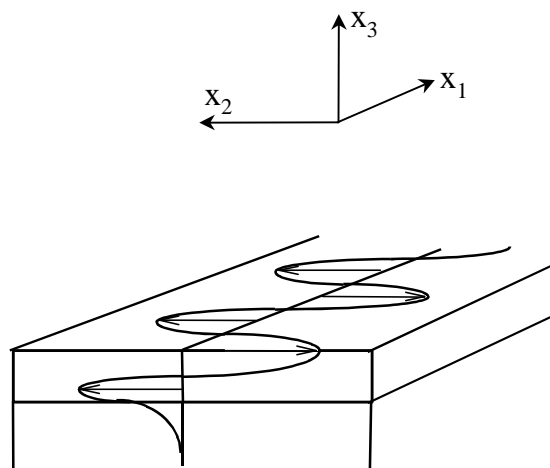


Figure II-2 : Couplage de l'onde de Love. Le déplacement est exponentiel dans le substrat (atténuation rapide) et périodique dans la couche guidante.

II.3.4 Synthèse des résultats

La résolution analytique conduite dans les paragraphes précédents, nous a permis d'obtenir l'équation de dispersion du dispositif qui décrit entièrement celui-ci. Nous avons également déterminé l'expression du déplacement mécanique dans chaque couche de la structure.

➤ Expressions du déplacement $u_2(x_3)$

✓ Substrat : $\underline{u}_2(x_3) = Ce^{\frac{(i\frac{kc_{46s}}{c_{44s}} + k\chi_s)x_3}{c_{44s}}} \quad x_3 \leq 0$

✓ Couche guidante : $u_2(x_3) = U_{0h} \cos(k\chi_h(x_3 - h)) \quad 0 \leq x_3 \leq h$

Avec $\chi_s = Ca\sqrt{1 - \frac{V_p^2}{V_s^2}}$, $\chi_h = \sqrt{\frac{V_p^2}{V_h^2} - 1}$ et $C = U_{0h} \cos(k\chi_h h)$

➤ Equation de dispersion

$$h = \frac{1}{k\chi_h} \arctan\left(\frac{c_{44s}\chi_s}{\mu_h\chi_h}\right) + \frac{n\pi}{k\chi_h} \quad (n \in \mathbb{Z})$$

II.4 Résultats théoriques

Dans cette dernière partie, nous présentons quelques résultats théoriques obtenus à partir de la résolution développée dans les paragraphes précédents. Ces résultats donnent les caractéristiques fondamentales des structures à ondes de Love et permettent de se familiariser avec leur comportement dans l'objectif de réaliser un capteur chimique. L'étude de la sensibilité à l'effet de masse ainsi que l'optimisation des dispositifs est présentée dans le chapitre suivant.

Les courbes ont été obtenues en implémentant les différentes équations développées ci-avant dans le logiciel de calcul formel MapleV.

Nous considérons ici une structure composée d'un substrat de quartz et d'une couche guidante de SiO₂. Les paramètres des matériaux (masse volumique, constantes de rigidités) sont ceux donnés par Slobodnik [II.6], ils sont également détaillés en annexe C.

Soit pour le SiO₂ :

- masse volumique : $\rho_h = 2200 \text{ kg/m}^3$
- module élastique transverse : $\mu_h = 3,12 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$

- vitesse de l'onde de volume transverse : $V_h = \sqrt{\frac{\mu_h}{\rho_h}} = 3763,31 \text{ m/s}$

Pour le substrat :

- masse volumique : $\rho_s = 2650 \text{ kg/m}^3$
- constantes de rigidité :

Le quartz étant un matériau cristallin, ses paramètres dépendent de la coupe considérée. La matrice de rigidité est donnée pour le quartz trigonal 32 sans rotation (angles d'Euler $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$). Il faut alors transformer la matrice de départ en appliquant une rotation suivant la coupe considérée [II.7]. Nous avons choisi d'étudier des coupes simple rotation définies par les angles d'Euler $(0^\circ, \theta, 90^\circ)$, où les deux premiers angles caractérisent la coupe du quartz et le troisième la direction de propagation, ici perpendiculaire à l'axe cristallographique X. Parmi toutes les coupes considérées, trois sont à distinguer des autres car se sont des coupes très répandues : la coupe BT $(0^\circ, 32^\circ, 90^\circ)$, la coupe AT $(0^\circ, 122^\circ, 90^\circ)$ et la coupe ST $(0^\circ, 132,75^\circ, 90^\circ)$.

- vitesse de l'onde de volume transverse : elle dépend également de la coupe considérée

$$\text{avec } V_s = \text{Ca} \sqrt{\frac{c_{44s}}{\rho_s}} .$$

II.4.1 Ondes de Love et coupes du quartz

Nous avons établi que la propagation d'ondes de Love n'est possible que si la vitesse de l'onde de volume transverse de la couche guidante est inférieure à celle du substrat. Or la vitesse de l'onde de volume transverse du quartz (V_s) dépend de la coupe cristallographique considérée. Il est donc nécessaire de déterminer quelles sont les coupes qui sont susceptibles de supporter la propagation d'ondes de Love. Le Tableau II-1 donne les vitesses de l'onde de volume du quartz en fonction de l'angle θ (angles d'Euler $(0^\circ, \theta^\circ, 90^\circ)$). On voit immédiatement que seules les coupes dont l'angle θ est compris entre 80° et 170° ont des vitesses supérieures à la vitesse de l'onde de volume du SiO_2 . Cela exclut la coupe BT des coupes possibles, par contre, les coupes AT et ST sont utilisables pour la réalisation de dispositifs à ondes de Love.

angle θ	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Vs (m/s)	3598	3437	3338	3299	3319	3398	3539	3745	4015
	90°	100°	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°
	4338	4677	4962	5098	5026	4780	4449	4115	3825
									180°
									3598

Tableau II-1 : Vitesse de l'onde de volume transverse du quartz en fonction de l'angle θ dans le cas d'une coupe simple rotation (0° , θ° , 90°). La partie grisée indique les coupes supportant la propagation d'ondes de Love.

II.4.2 Vitesse de propagation en fonction de l'épaisseur de couche guidante

L'équation de dispersion relie la vitesse de phase de l'onde de Love aux différents paramètres physiques des matériaux de la structure multicouche. Cette équation permet donc de connaître l'évolution de la vitesse de l'onde en fonction de l'un ou plusieurs de ces paramètres, et notamment de l'épaisseur de la couche guidante.

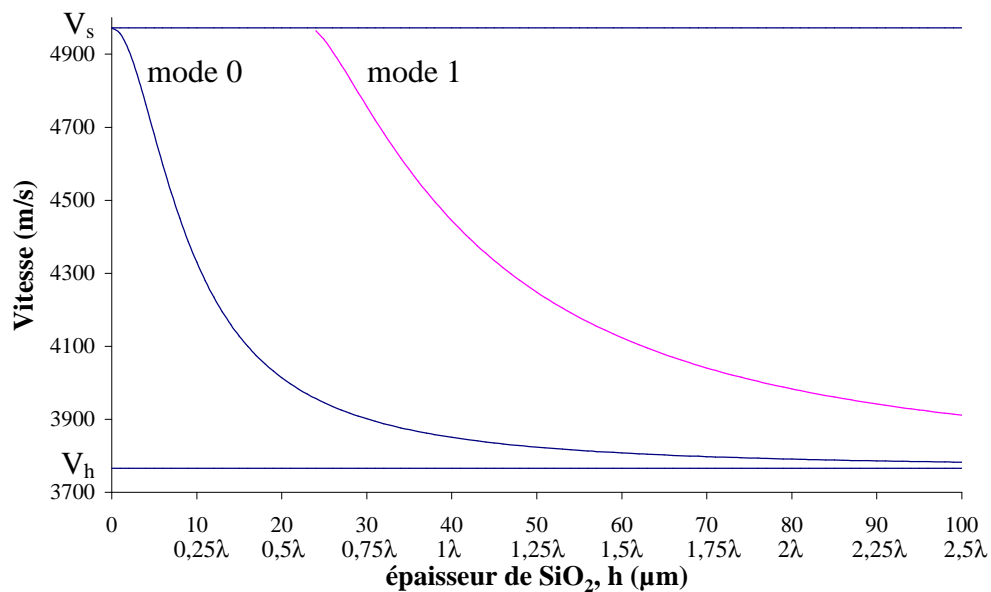


Figure II-3 : Vitesse de phase de l'onde de Love en fonction de l'épaisseur de couche guidante de SiO₂. La vitesse de phase est comprise entre V_s (substrat) et V_h (couche guidante)
Dispositif : quartz coupe ST, longueur d'onde $\lambda = 40 \mu\text{m}$

La Figure II-3 présente l'évolution de la vitesse de phase en fonction de l'épaisseur de couche guidante, pour un dispositif composé d'un substrat de quartz coupe ST, et d'une couche guidante de SiO₂, avec une longueur d'onde $\lambda = 40 \mu\text{m}$. Le mode fondamental et le mode

d'ordre 1 sont représentés (soit $n=0$ et $n=1$ dans l'équation II-27), et l'on voit que la vitesse est bien comprise entre la vitesse de l'onde de volume transverse du quartz V_s et la vitesse de l'onde de volume transverse du SiO_2 , V_h .

La vitesse de l'onde diminue si l'on augmente l'épaisseur de couche guidante, cela s'explique si l'on considère le caractère guidé de l'onde de Love. En effet, l'onde est générée dans le quartz et guidée dans la couche guidante, si celle-ci est absente, on retrouve l'onde de volume du quartz et sa vitesse est V_s ; plus on augmente ensuite l'épaisseur de couche guidante, plus le "guidage" est efficace et plus on se rapproche de l'onde de volume du SiO_2 , d'où le fait que V_h est une limite asymptotique de la vitesse de phase (il faudrait une épaisseur infinie de SiO_2 pour l'atteindre). D'autre part, on peut remarquer que pour une même épaisseur la vitesse augmente avec l'ordre du mode, mais que toutes les épaisseurs ne permettent pas de générer tous les modes. Ainsi, la Figure II-3 met en évidence le fait que le mode d'ordre 1 ne peut être généré qu'à partir d'une épaisseur de SiO_2 de 25 μm environ.

II.4.3 Déplacement des particules et ordre du mode

Nous avons montré dans la partie II.3 que le déplacement des particules est sinusoïdal dans la couche guidante et s'écrit :

$$u_2(x_3) = U_{0h} \cos(k\chi_h(x_3 - h)) \quad 0 \leq x_3 \leq h$$

L'équation de dispersion de la structure permet, comme nous venons de le voir, pour chaque épaisseur h de calculer la vitesse des différents modes susceptibles de se propager. Il nous est alors possible de tracer le déplacement normalisé u_2/U_{0h} en fonction de x_3 . La Figure II-4 présente le déplacement u_2 normalisé pour les trois premiers modes d'un dispositif composé d'un substrat de quartz coupe ST, et d'une couche guidante de SiO_2 d'épaisseur 50 μm (longueur d'onde $\lambda = 40 \mu\text{m}$). Nous pouvons dès lors relier l'ordre du mode et la configuration du déplacement dans la couche. Tout d'abord, remarquons que conformément à la condition aux limites imposée sur la surface libre, c'est à dire une contrainte nulle, le déplacement est toujours maximum sur celle-ci. Ensuite, nous pouvons déduire de la Figure II-4, que l'ordre du mode de propagation correspond au nombre de nœuds du déplacement dans la couche guidante. Cette propriété est commune à tous les dispositifs multimodes. La même configuration du déplacement peut être tracée pour les dispositifs BAW [II.8], ainsi que pour les dispositifs SH-APM [II.9].

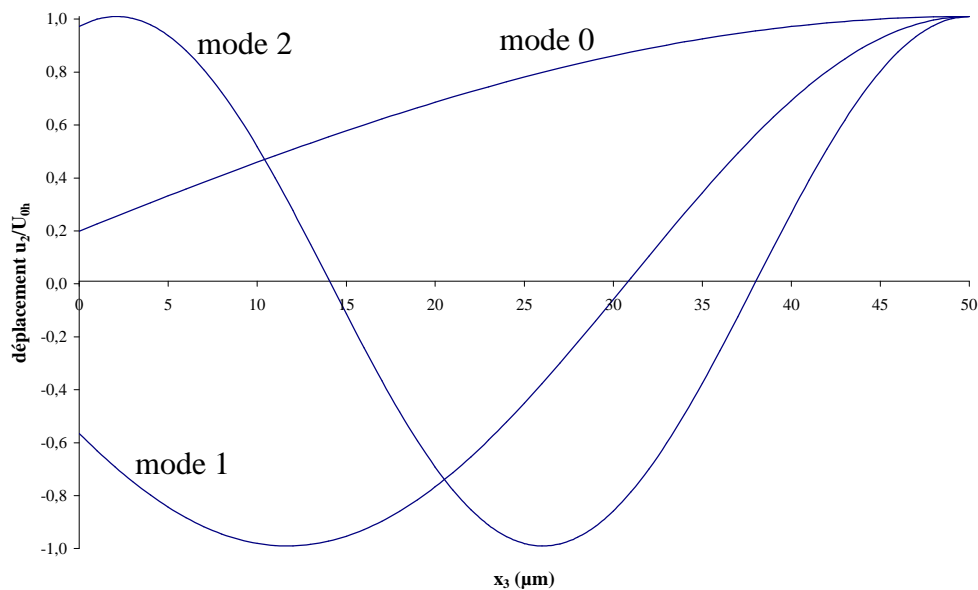


Figure II-4 : Déplacement normalisé en fonction de x_3 pour les trois premiers modes. Le nombre de passages à zéro correspond à l'ordre du mode.
Dispositif : quartz coupe ST, SiO_2 , $\lambda = 40 \mu\text{m}$, $h = 50 \mu\text{m}$.

II.4.4 Réalisation de dispositifs à ondes de Love multimodes

Les dispositifs à ondes de Love sont potentiellement multimodes, c'est-à-dire que pour une même épaisseur de couche guidante plusieurs modes à des vitesses (et donc à des fréquences) différentes, sont susceptibles de se propager. Cependant, d'après la Figure II-3, le mode d'ordre 1 ne commence à exister qu'à partir d'une épaisseur d'environ $25 \mu\text{m}$ pour la configuration considérée. La fréquence de travail augmentant avec l'ordre du mode, nous pouvons nous attendre à ce que la sensibilité des dispositifs augmente également. Il peut donc être intéressant d'utiliser des dispositifs multimodes, chaque mode pouvant être plus ou moins adapté à chaque application.

Si l'on s'en tient à la configuration précédente, cela impliquerait d'utiliser des dispositifs avec une couche guidante d'épaisseur supérieure à $25 \mu\text{m}$. Dans le cas du SiO_2 , pour des contraintes technologiques et notamment de qualité de l'interface quartz / SiO_2 , il est actuellement impossible de réaliser des couches de plus de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur environ. Ainsi, dans le cas d'une périodicité $\lambda = 40 \mu\text{m}$, seul le mode d'ordre 0 pourra se propager.

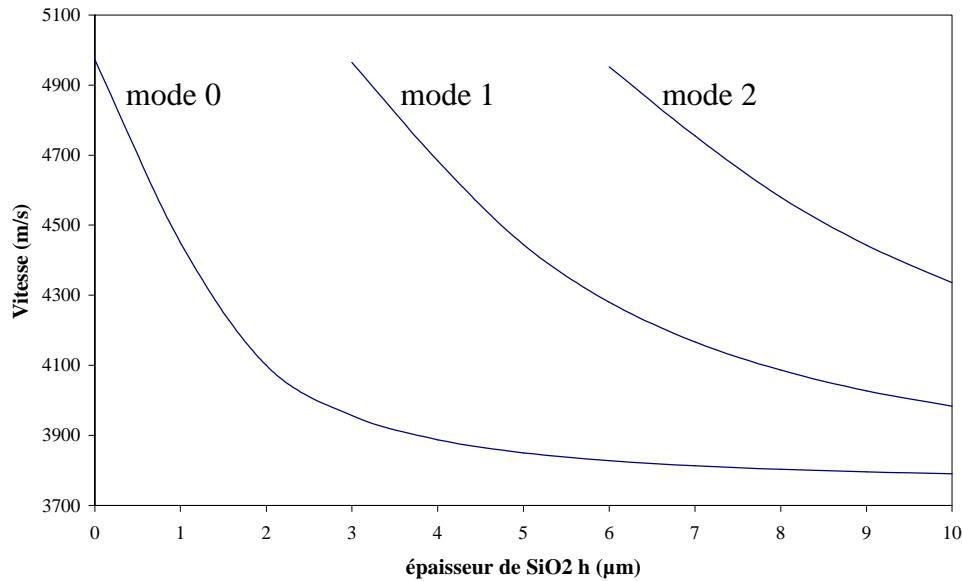


Figure II-5 : Vitesse de phase en fonction de l'épaisseur de couche guidante pour une longueur d'onde de 5 μm. (substrat : quartz coupe ST, couche guidante : SiO₂)

Lorsque l'on a choisi une coupe du quartz, sachant que l'épaisseur de couche guidante est inférieure à 10 μm, le dernier paramètre que l'on peut faire varier est la longueur d'onde, directement liée à la périodicité des IDTs. Là aussi, nous serons limités par les contraintes de réalisation des électrodes. Typiquement la longueur d'onde est de 40 μm, soit des doigts de largeur 10 μm, espacés de 10 μm. Pour rapprocher les modes de propagation, il est nécessaire de diminuer la longueur d'onde comme illustré sur la Figure II-5. Pour une longueur d'onde de 5 μm il est possible d'obtenir un dispositif bimode pour des épaisseurs de couche guidante supérieures à 3 μm. Comme nous l'avons déjà souligné, une longueur d'onde de 5 μm nécessite des électrodes interdigitées très fines et une technologie de réalisation très précise, envisageable cependant dans le cadre d'une production industrielle de masse, comme c'est le cas actuellement pour certains résonateurs à ondes de surface.

Par la suite, sauf indication spécifique, nous utilisons pour la longueur d'onde une valeur typique, réalisée à partir d'une technologie classique : $\lambda = 40 \mu\text{m}$. Nous n'étudions alors que des dispositifs monomodes.

II.5 Conclusion

Nous avons développé la résolution analytique complète des équations de propagation dans le cadre de la structure à ondes de Love, composée d'un substrat et d'une couche guidante. Cela nous a permis de déterminer l'équation de dispersion de la structure qui relie la vitesse de phase de l'onde de Love aux différents paramètres des matériaux (épaisseur, masse volumique, rigidités ...). Cette équation décrit le comportement du dispositif dans le cadre des hypothèses formulées au cours de la résolution, à savoir :

- substrat anisotrope dont la piézoélectricité peut être négligée (ex. quartz ($0^\circ, \theta, 90^\circ$)).
- génération d'onde de polarisation transverse horizontale dans le substrat \rightarrow direction de propagation perpendiculaire à un axe cristallographique d'ordre 2.
- couche guidante isotrope
- vitesse de phase de l'onde V_p telle que : $V_h \ll V_p \ll V_s$

L'implémentation de l'équation de dispersion dans le logiciel de calcul formel MapleV permet sa résolution en fonction des différents paramètres des matériaux.

Nous pouvons ainsi étudier l'évolution de la vitesse de phase de l'onde de Love en fonction des paramètres fondamentaux de la structure : coupe du quartz (limitée aux coupes ($0^\circ, \theta, 90^\circ$) généralement utilisées), épaisseur h de la couche guidante de SiO_2 , longueur d'onde λ .

On retiendra de ces résultats le fait que les coupes cristallographiques susceptibles de supporter la propagation d'ondes de Love sont limitées aux angles θ compris entre 80° et 170° , comprenant les coupes AT et ST, à l'exclusion de la coupe BT.

La résolution analytique donne également accès au tracé du déplacement des particules dans la couche guidante, ce qui permet de retrouver le résultat connu concernant la relation entre l'ordre du mode et le nombre de nœuds du déplacement dans l'épaisseur de la couche.

Enfin, nous avons discuté de la possibilité de réaliser des dispositifs à ondes de Love multimodes en rapprochant les résultats théoriques des contraintes technologiques de réalisation. Nous en concluons que l'utilisation des procédés technologiques classiques ne nous permettra d'étudier que des dispositifs monomodes.

On notera pour finir que du fait de l'obtention d'une équation unique décrivant la structure, le temps de calcul informatique est très court (quelques secondes) ce qui permet de réaliser de nombreuses simulations et ainsi de faire varier tous les paramètres aisément.

La possibilité de conduire une résolution analytique complète sur la structure à ondes de Love a été démontrée. Rappelons cependant, que cette modélisation ne prend pas en compte tous les paramètres de la structure, la piézoélectricité du substrat a notamment été négligée. Nous verrons dans les chapitres suivants les limitations que cela peut induire quant à l'interprétation des résultats expérimentaux, en particulier lors des tests de détection.

Nous allons aborder au chapitre III, l'utilisation de cette résolution pour la modélisation de la sensibilité à l'effet de masse.

Chapitre III
MODELISATION DE L'EFFET DE MASSE

Après avoir obtenu l'équation de dispersion de la structure à ondes de Love, et donné quelques résultats décrivant les caractéristiques de l'onde (Chapitre II), nous allons maintenant aborder la modélisation de l'un des principaux mécanismes de détection des capteurs à ondes acoustiques : l'effet de masse.

Dans le cadre de la détection d'espèces chimiques en milieu gazeux (configuration capteur), le dispositif à ondes de Love est recouvert d'une couche sensible capable de sorber les espèces à détecter. La structure multicouche comporte alors une couche supplémentaire, et il convient de reprendre la résolution analytique dans ce cas.

L'objectif de cette modélisation est d'optimiser les paramètres des différents matériaux constitutifs de la structure (coupe du quartz, longueur d'onde, épaisseur de la couche guidante), afin d'augmenter la sensibilité à l'effet de masse. Mais également d'étudier l'influence de chaque paramètre sur cette sensibilité.

Dans la première partie, nous reprenons la résolution développée dans le chapitre précédent dans le cas d'un dispositif composé d'un substrat, d'une couche guidante et d'une couche sensible. Nous définissons ensuite la sensibilité à l'effet de masse, puis nous étudions successivement l'influence des paramètres de chaque couche sur celle-ci.

III.1 Etude théorique du dispositif avec couche sensible

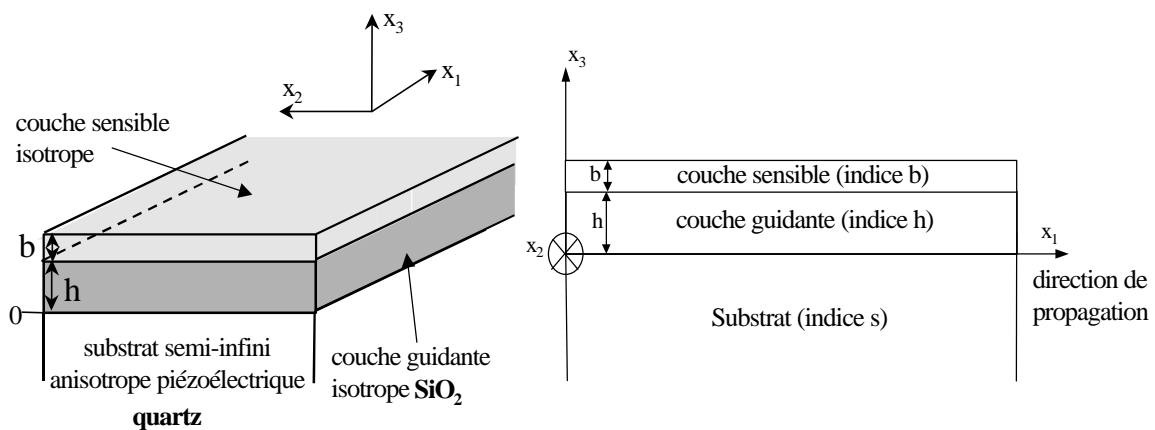


Figure III-1 : Structure du dispositif avec couche sensible

Comme pour la structure simple, nous adoptons un modèle multicouche, orienté par le repère indiqué sur la Figure III-1. Les paramètres du substrat sont repérés par un indice s , ceux des

couches guidante et sensible respectivement par un indice h et b, qui représentent également les épaisseurs respectives de ces couches.

III.1.1 Résolution des équations de propagation

Les caractéristiques de l'onde n'étant pas modifiées par l'ajout d'une couche sensible, le système d'équations de propagation se réduit de la même manière que dans le paragraphe II.2.2. Une seule équation reste à résoudre :

$$c_{44} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_3^2} - 2ikc_{46} \frac{\partial u_2}{\partial x_3} + (\rho\omega^2 - k^2 c_{66}) u_2 = 0 \quad (\text{III-1})$$

La résolution suit le même cheminement que précédemment, en tenant compte de la couche sensible, et donc, d'une interface supplémentaire dans les conditions aux limites. Ainsi, nous cherchons une solution répondant aux caractéristiques suivantes :

- l'onde est guidée dans la couche guidante (amplitude décroissante dans le substrat)
- l'onde satisfait aux conditions aux limites :
 - ✓ nullité des contraintes normales sur la surface libre ($\mathbf{x}_3 = \mathbf{h} + \mathbf{b}$)
 - ✓ couches sensible et guidante rigidement liées → continuité des contraintes normales et du déplacement à l'interface couche sensible / couche guidante ($\mathbf{x}_3 = \mathbf{h}$)
 - ✓ couche guidante rigidement liée au substrat → continuité des contraintes normales et du déplacement à l'interface substrat / couche guidante ($\mathbf{x}_3 = \mathbf{0}$)
 - ✓ substrat semi-infini → amplitude du déplacement nulle lorsque x_3 tend vers $-\infty$

D'autre part, la couche sensible comme la couche guidante est isotrope. Les équations feront donc apparaître :

- dans la couche sensible : μ_b
- dans la couche guidante : μ_h
- dans le substrat : c_{44s} , c_{66s} et c_{46s}

Nous définissons à nouveau, en plus de la constante d'anisotropie, les vitesses de l'onde de volume transverse dans les couches et dans le substrat :

$$V_s = Ca \sqrt{\frac{c_{44s}}{\rho_s}} \quad V_h = \sqrt{\frac{\mu_h}{\rho_h}} \quad V_b = \sqrt{\frac{\mu_b}{\rho_b}}$$

Nous commençons par résoudre l'équation III-1 de façon à obtenir l'expression du déplacement $u_2(x_3)$.

La couche sensible et la couche guidante étant isotropes l'équation à résoudre est l'équation III-2, et les solutions dépendent de la valeur de la vitesse de phase de l'onde comparée à la vitesse de l'onde de volume transverse de la couche considérée.

$$\frac{\partial^2 u_2}{\partial x_3^2} + \left(\frac{\omega^2}{V_h^2} - k^2 \right) u_2 = 0 \quad (\text{III-2})$$

Pour $V_p \leq V_{h,b}$ les solutions sont de type exponentiel, et pour $V_p \geq V_{h,b}$ les solutions sont de type périodique.

Pour ce qui est du substrat anisotrope, l'équation à résoudre est l'équation III-1 complète. De même, pour $V_p \leq V_s$ les solutions sont de type périodique amorti, et pour $V_p \geq V_s$ elles sont de type périodique.

Comme la génération et le couplage de l'onde se font toujours à l'interface substrat / couche guidante, les caractéristiques de l'onde ne doivent pas être modifiées dans ces deux couches. Il est donc nécessaire d'avoir un déplacement périodique dans la couche guidante et périodique amorti dans le substrat.

Le déplacement dans la couche guidante s'écrit :

$$u_2(x_3) = U_{0h} \cos(k\chi_h(x_3 - L_h)) \quad (\text{III-3})$$

Avec $0 \leq x_3 \leq h$, $\chi_h = \sqrt{\frac{V_p^2}{V_h^2} - 1}$ et $V_p > V_h$

De même, le déplacement complexe dans le substrat s'écrit :

$$\underline{u}_2(x_3) = C_1 e^{(i\frac{kc_{46s} + k\chi_s}{c_{44s}})x_3} + C_2 e^{(i\frac{kc_{46s} - k\chi_s}{c_{44s}})x_3} \quad (\text{III-4})$$

Avec $x_3 \leq 0$, $\chi_s = Ca \sqrt{1 - \frac{V_p^2}{V_s^2}}$ et $V_p < V_s$

En ce qui concerne la couche sensible, le choix de la solution dépend de la position de la vitesse de volume transverse V_b par rapport à V_s et V_h . La condition fondamentale d'existence des ondes de Love reste la même, à savoir : $V_h < V_p < V_s$.

Il convient alors de distinguer plusieurs cas suivant la valeur de V_b :

- V_b est inférieure à V_h : on a toujours $V_b < V_p$, et les solutions de l'équation de propagation sont périodiques dans la couche sensible.
- V_b est comprise entre V_h et V_s : la résolution est divisée en deux étapes
 - ✓ $V_p > V_b$, les solutions sont périodiques dans la couche sensible
 - ✓ $V_p < V_b$, les solutions sont exponentielles dans la couche sensible
- V_b est supérieure à V_s : on a toujours $V_p < V_b$, les solutions sont exponentielles dans la couche sensible.

En pratique, les couches sensibles utilisées sont de type polymère qui sont des matériaux à faible vitesse de volume transverse. Nous ne détaillerons donc la résolution que dans le cas où V_b est inférieure à V_h , donc $V_b < V_p$. Nous choisissons alors les solutions périodiques de l'équation de propagation (III-2), et le déplacement dans la couche sensible s'écrit :

$$u_2(x_3) = U_{0b} \cos(k\chi_b(x_3 - L_b)) \quad (\text{III-5})$$

Avec $h \leq x_3 \leq h + b$, $\chi_b = \sqrt{\frac{V_p^2}{V_b^2} - 1}$ et $V_p > V_b$

III.1.2 Application des conditions aux limites

Comme précédemment, nous appliquons les conditions aux limites pour déterminer les différentes inconnues L_h , L_b , U_{0h} , U_{0b} et C .

La structure multicouche étant orientée de la même façon que pour le dispositif simple, la seule contrainte non nulle est à nouveau T_{23} .

- Nullité de la contrainte T_{23} sur la surface libre en $x_3 = h+b$:

$$T_{23} = \mu_b \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} \right)_{h+b} = 0$$

Cette condition s'applique à la couche sensible, donc à l'expression :

$$u_2(x_3) = U_{0b} \cos(k\chi_b(x_3 - L_b))$$

Soit :
$$-\mu_b k\chi_b \sin(k\chi_b(h + b - L_b)) = 0$$

D'où :
$$\sin(k\chi_b(h + b - L_b)) = 0 \text{ ou encore } \mathbf{h+b-L_b = 0 \pmod{\frac{\pi}{k\chi_b}}}$$

On en déduit que le déplacement dans la couche sensible s'écrit :

$$u_2(x_3) = U_{0b} \cos(k\chi_b(x_3 - (h + b))) \quad (\text{III-6})$$

➤ Continuité du déplacement et de la contrainte normale à l'interface couche sensible / couche guidante en $x_3 = h$

✓ Continuité du déplacement : $u_2(h^+) = u_2(h^-)$

$$U_{0b} \cos(k\chi_b b) = U_{0h} \cos(k\chi_h (h - L_h))$$

✓ Continuité de la contrainte : $\mu_b \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} \right)_{h^+} = \mu_h \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} \right)_{h^-}$

$$-\mu_b U_{0b} k\chi_b \sin(k\chi_b (h - (h + b))) = -\mu_h U_{0h} k\chi_h \sin(k\chi_h (h - L_h))$$

$$\mu_b U_{0b} \chi_b \sin(k\chi_b b) = \mu_h U_{0h} \chi_h \sin(k\chi_h (L_h - h))$$

Nous obtenons un système de deux équations :

$$\begin{cases} U_{0b} \cos(k\chi_b b) = U_{0h} \cos(k\chi_h (h - L_h)) & (a) \\ \mu_b U_{0b} \chi_b \sin(k\chi_b b) = \mu_h U_{0h} \chi_h \sin(k\chi_h (L_h - h)) & (b) \end{cases}$$

Nous pouvons éliminer U_{0h} et U_{0b} et exprimer L_h en fonction des paramètres des matériaux.

$$\mu_b \chi_b \frac{U_{0h} \cos[k\chi_h (h - L_h)]}{\cos(k\chi_b b)} \sin(k\chi_b b) = \mu_h U_{0h} \chi_h \sin[k\chi_h (L_h - h)]$$

$$\tan[k\chi_h (L_h - h)] = \frac{\mu_b \chi_b}{\mu_h \chi_h} \tan(k\chi_b b)$$

Ce qui permet d'exprimer L_h en fonction des constantes de rigidité, de χ_h et χ_b , du vecteur d'onde k et des épaisseurs b et h de la couche sensible et de la couche guidante :

$$L_h = h + \frac{1}{k\chi_h} \arctan \left[\frac{\mu_b \chi_b}{\mu_h \chi_h} \tan(k\chi_b b) \right] + \frac{n\pi}{k\chi_h} \quad (n \in \mathbb{Z}) \quad (\text{III-7})$$

➤ Amplitude du déplacement nulle lorsque x_3 tend vers $-\infty$

Cette condition impose que le second terme de l'expression du déplacement dans le substrat (III-4) soit nul :

$$\underline{u}_2(x_3) = C e^{\left(i \frac{kc_{46s}}{c_{44s}} + k\chi_s \right) x_3} \quad \text{avec } x_3 \leq 0 \quad (\text{III-8})$$

- Continuité du déplacement et de la contrainte normale à l'interface substrat / couche guidante, en $x_3 = 0$

- ✓ Continuité du déplacement : $u_2(0^+) = u_2(0^-)$

$$C = U_{0h} \cos(k\chi_h L_h)$$

- ✓ Continuité de la contrainte :

$$T_{23} = -ikc_{46s} u_2(0^-) + c_{44s} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} \right)_{x_3=0^-} = \mu_h \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} \right)_{x_3=0^+}$$

Ce qui conduit à :

$$c_{44s} C \chi_s = \mu_h U_{0h} \chi_h \sin(k\chi_h L_h)$$

Soit en remplaçant C par la valeur obtenue avec la continuité du déplacement :

$$\tan(k\chi_h L_h) = \frac{c_{44s} \chi_s}{\mu_h \chi_h} \quad (\text{III-9})$$

En utilisant l'expression III-7, nous pouvons exprimer l'épaisseur de la couche guidante h en fonction de la vitesse de l'onde, des paramètres des matériaux et de l'épaisseur de la couche sensible b, comme nous l'avons fait pour la structure sans couche sensible, on obtient :

$$h = \frac{1}{k\chi_h} \left[\arctan\left(\frac{c_{44s} \chi_s}{\mu_h \chi_h}\right) - \arctan\left(\frac{\mu_b \chi_b}{\mu_h \chi_h} \tan(k\chi_b b)\right) \right] + \frac{m\pi}{k\chi_h} \quad (m \in \mathbb{Z}) \quad (\text{III-10})$$

Il s'agit de l'équation de dispersion de la structure à ondes de Love avec couche sensible

III.1.3 Synthèse des résultats

- Expressions du déplacement $u_2(x_3)$

- ✓ Substrat : $\underline{u}_2(x_3) = C e^{(i\frac{kc_{46s}}{c_{44s}} + k\chi_s)x_3} \quad x_3 \leq 0$

- ✓ Couche guidante : $u_2(x_3) = U_{0h} \cos(k\chi_h(x_3 - L_h)) \quad 0 \leq x_3 \leq h$

- ✓ Couche sensible : $u_2(x_3) = U_{0b} \cos(k\chi_b(x_3 - (h + b))) \quad h \leq x_3 \leq h + b$

Avec $\chi_s = Ca \sqrt{1 - \frac{V_p^2}{V_s^2}}, \quad \chi_h = \sqrt{\frac{V_p^2}{V_h^2} - 1}, \quad \chi_b = \sqrt{\frac{V_p^2}{V_b^2} - 1}, \quad C = U_{0h} \cos(k\chi_h L_h),$

$$U_{0b} \cos(k\chi_b b) = U_{0h} \cos(k\chi_h (h - L_h))$$

$$\text{et } L_h = h + \frac{1}{k\chi_h} \arctan \left[\frac{\mu_b \chi_b}{\mu_h \chi_h} \tan(k\chi_b b) \right] + \frac{n\pi}{k\chi_h} \quad (n \in \mathbb{Z}).$$

➤ Equation de dispersion

$$h = \frac{1}{k\chi_h} \left[\arctan \left(\frac{c_{44s} \chi_s}{\mu_h \chi_h} \right) - \arctan \left(\frac{\mu_b \chi_b}{\mu_h \chi_h} \tan(k\chi_b b) \right) \right] + \frac{m\pi}{k\chi_h} \quad (m \in \mathbb{Z})$$

III.2 Premiers résultats théoriques

Comme nous l'avons fait au Chapitre II (II.4), nous commençons cette étude de la structure complète par le tracé de la vitesse de l'onde en fonction de l'épaisseur de SiO₂ et de celle de la couche sensible.

Les paramètres de la couche sensible sont ceux du PolyMethylMethaCrylate (PMMA) qui est un polymère couramment utilisé et pour lequel des paramètres typiques sont disponibles dans la littérature [III.1] (cf. annexe C).

Soit :

- masse volumique : $\rho_b = 1100 \text{ kg/m}^3$
- module élastique transverse : $\mu_b = 1,1 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$
- vitesse de l'onde de volume transverse : $V_b = \sqrt{\frac{\mu_b}{\rho_b}} = 1000 \text{ m/s}$

Notons que la vitesse de l'onde de volume transverse dans la couche sensible est inférieure à celle de la couche guidante conformément à l'hypothèse de résolution adoptée dans la partie précédente.

III.2.1 Vitesse de propagation en fonction de l'épaisseur des couches guidante et sensible

La Figure III-2 présente l'évolution de la vitesse de phase de l'onde en fonction de l'épaisseur de couche guidante, sans couche sensible, puis pour plusieurs épaisseurs de couche sensible. L'effet du dépôt est bien visible, il provoque une diminution de la vitesse de phase de l'onde qui augmente avec l'épaisseur de PMMA. Il est à noter également que lorsque l'épaisseur du dépôt augmente, la vitesse de phase peut devenir inférieure à la vitesse V_h dans le SiO₂. Or, la résolution théorique que nous avons développée dans la partie précédente considère une vitesse toujours comprise entre V_s et V_h . La simulation semble indiquer que de nouvelles

conditions de propagation sont susceptibles d'être vérifiées et qu'il est alors nécessaire de reprendre la résolution dans ce cas. En effet, si l'on considère le cas $V_b \leq V_p \leq V_h \leq V_s$, la résolution indique que les solutions de l'équation de propagation sont toujours de type périodique dans la couche sensible, mais deviennent de type exponentiel dans la couche guidante. Ce qui veut dire que l'onde générée dans le substrat est couplée dans la couche guidante puis dans la couche sensible, mais est effectivement guidée dans cette dernière. Nous allons développer la résolution correspondant à ce cas particulier dans ce qui suit.

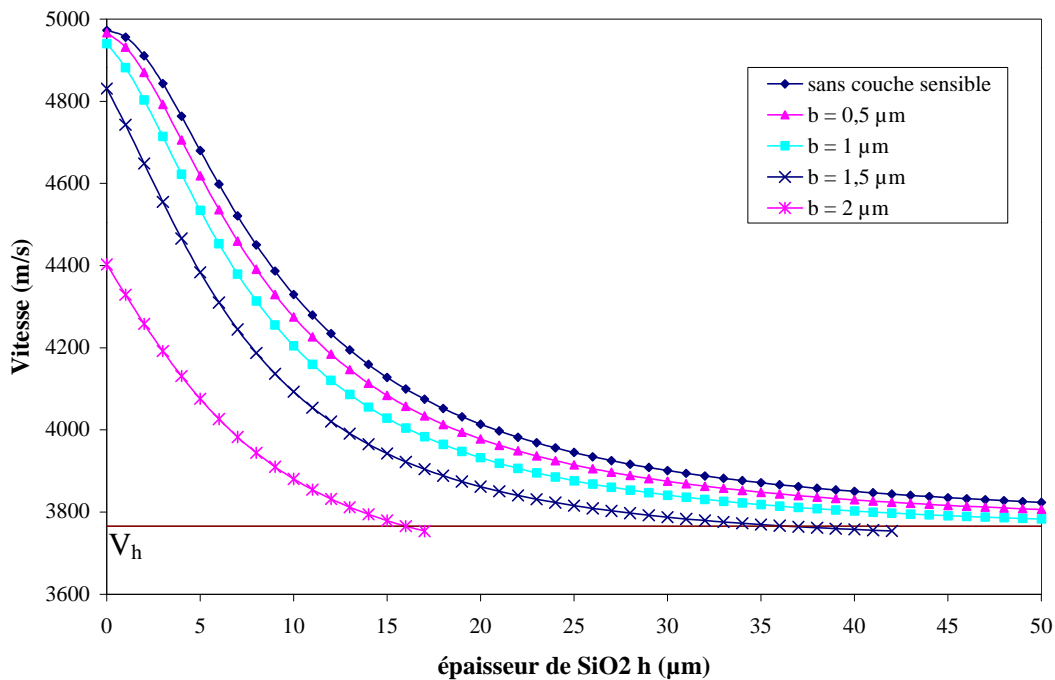


Figure III-2 : Vitesse de phase de l'onde de Love en fonction de l'épaisseur de couche guidante pour le mode fondamental. Le dépôt d'une couche sensible provoque une diminution de la vitesse de phase proportionnelle à son épaisseur
 Dispositif : quartz coupe ST ($\lambda = 40 \mu\text{m}$), SiO₂, PMMA épaisseur b

III.2.2 Résolution dans le cas $V_b \leq V_p \leq V_h \leq V_s$

La vitesse de phase étant fixée par rapport aux vitesses transverses dans les différentes couches, les solutions de l'équation de propagation sont imposées.

Soit :

Dans la couche sensible, déplacement de type périodique :

$$u_2(x_3) = U_{0b} \cos(k\chi_b(x_3 - L_b)) \quad (\text{III-11})$$

Avec $h \leq x_3 \leq h+b$ et $\chi_b = \sqrt{\frac{V_p^2}{V_b^2} - 1}$

Dans la couche guidante, déplacement de type exponentiel :

$$u_2(x_3) = C_1 \exp(k\chi_{he} x_3) + C_2 \exp(-k\chi_{he} x_3) \quad (\text{III-12})$$

Avec $0 \leq x_3 \leq h$ et $\chi_{he} = \sqrt{1 - \frac{V_p^2}{V_h^2}}$

Dans le substrat, déplacement de type périodique amorti :

$$\underline{u}_2(x_3) = C e^{\left(\frac{kc_{46s}}{c_{44s}} + k\chi_s\right)x_3} \quad (\text{III-13})$$

Avec $x_3 \leq 0$ et $\chi_s = Ca \sqrt{1 - \frac{V_p^2}{V_s^2}}$

Les déplacements étant définis dans chaque couche, on peut appliquer les conditions aux limites sur la structure telles qu'elles ont été définies au paragraphe III.1.

- Nullité de la contrainte T_{23} sur la surface libre en $x_3 = h+b$:

$$T_{23} = \mu_b \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} \right)_{h+b} = 0$$

Cette condition s'applique à la couche sensible, donc à l'expression :

$$u_2(x_3) = U_{0b} \cos(k\chi_b(x_3 - L_b))$$

D'où : $\sin(k\chi_b(h + b - L_b)) = 0$

ou encore $h+b-L_b = 0 \pmod{\left(\frac{\pi}{k\chi_b}\right)}$ (III-14)

On en déduit que le déplacement dans la couche sensible s'écrit :

$$u_2(x_3) = U_{0b} \cos(k\chi_b(x_3 - (h + b))) \quad (\text{III-15})$$

- Continuité du déplacement et de la contrainte normale à l'interface couche sensible / couche guidante en $x_3 = h$

✓ Continuité du déplacement : $u_2(h^+) = u_2(h^-)$

$$U_{0b} \cos(k\chi_b b) = C_1 \exp(k\chi_{he} h) + C_2 \exp(-k\chi_{he} h)$$

$$\begin{aligned}
 \checkmark \text{ Continuité de la contrainte : } \mu_b \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} \right)_{h^+} &= \mu_h \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} \right)_{h^-} \\
 -\mu_b U_{0b} k \chi_b \sin(k \chi_b (h - (h + b))) &= \mu_h k \chi_{he} [C_1 \exp(k \chi_{he} h) - C_2 \exp(-k \chi_{he} h)] \\
 \mu_b U_{0b} \chi_b \sin(k \chi_b b) &= \mu_h \chi_{he} [C_1 \exp(k \chi_{he} h) - C_2 \exp(-k \chi_{he} h)]
 \end{aligned}$$

Nous obtenons un système de deux équations :

$$\begin{cases}
 U_{0b} \cos(k \chi_b b) = C_1 \exp(k \chi_{he} h) + C_2 \exp(-k \chi_{he} h) & \text{(a)} \\
 \mu_b U_{0b} \chi_b \sin(k \chi_b b) = \mu_h \chi_{he} [C_1 \exp(k \chi_{he} h) - C_2 \exp(-k \chi_{he} h)] & \text{(b)}
 \end{cases} \quad \text{(III-16)}$$

➤ Continuité du déplacement et de la contrainte normale à l'interface substrat / couche guidante, en $x_3 = 0$

$$\checkmark \text{ Continuité du déplacement : } u_2(0^+) = u_2(0^-)$$

$$C = C_1 + C_2$$

$$\checkmark \text{ Continuité de la contrainte :}$$

$$T_{23} = -ikc_{46s} u_2(0^-) + c_{44s} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} \right)_{x_3=0^-} = \mu_h \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_3} \right)_{x_3=0^+}$$

Ce qui conduit à :

$$c_{44s} C \chi_s = \mu_h \chi_{he} (C_1 - C_2)$$

En tenant compte de l'équation III-14, des deux équations du système III-16 et des deux équations ci-dessus, nous obtenons un système de cinq équations à résoudre :

$$\begin{cases}
 L_h = h + b & (1) \\
 U_{0b} \cos(k \chi_b b) = C_1 \exp(k \chi_{he} h) + C_2 \exp(-k \chi_{he} h) & (2) \\
 \mu_b U_{0b} \chi_b \sin(k \chi_b b) = \mu_h \chi_{he} [C_1 \exp(k \chi_{he} h) - C_2 \exp(-k \chi_{he} h)] & (3) \\
 C = C_1 + C_2 & (4) \\
 c_{44s} C \chi_s = \mu_h \chi_{he} (C_1 - C_2) & (5)
 \end{cases}$$

En remplaçant l'équation 5 dans l'équation 4, on obtient :

$$C_2 = \frac{\mu_h \chi_{he} - c_{44s} \chi_s}{c_{44s} \chi_s + \mu_h \chi_{he}} C_1 \quad \text{(III-17)}$$

$$\text{On pose : } A = \frac{\mu_h \chi_{he} - c_{44s} \chi_s}{c_{44s} \chi_s + \mu_h \chi_{he}}$$

Remplaçons maintenant C_2 par l'expression III-17 dans les équations 2 et 3 du système précédent :

$$\begin{aligned} U_{0b} \cos(k\chi_b b) &= C_1 [\exp(k\chi_{he} h) + A \exp(-k\chi_{he} h)] \\ \mu_b U_{0b} \chi_b \sin(k\chi_b b) &= \mu_h \chi_{he} C_1 [\exp(k\chi_{he} h) - A \exp(-k\chi_{he} h)] \end{aligned}$$

En éliminant U_{0b} et C_1 des équations ci-dessus, on obtient l'équation de dispersion décrivant l'onde de Love dans cette configuration particulière :

$$b = \frac{1}{k\chi_b} \arctan\left(\frac{\mu_h \chi_{he} \exp(k\chi_{he} h) - A \exp(-k\chi_{he} h)}{\mu_b \chi_b \exp(k\chi_{he} h) + A \exp(-k\chi_{he} h)}\right) + \frac{m\pi}{k\chi_b} \quad (m \in \mathbb{Z}) \quad (\text{III-18})$$

L'onde étant guidée dans la couche sensible, c'est l'épaisseur de celle-ci qui apparaît naturellement dans le membre de gauche de l'équation de dispersion.

D'après le développement qui précède, les points de la Figure III-2 correspondants à des vitesses inférieures à V_h ne peuvent pas être calculés avec l'équation III-10, mais doivent l'être en utilisant l'équation III-18.

Si nous récapitulons les résultats de l'étude théorique d'une structure à ondes de Love comportant une couche sensible et dans le cas où la vitesse de l'onde de volume transverse de celle-ci est inférieure à celle de la couche guidante, nous avons deux équations de dispersions :

Pour les faibles épaisseurs de couche guidante et de couche sensible telles que $V_b \leq V_h \leq V_p$

$$\text{L'équation est } h = \frac{1}{k\chi_h} \left[\arctan\left(\frac{c_{44s}\chi_s}{\mu_h \chi_h}\right) - \arctan\left(\frac{\mu_b \chi_b \tan(k\chi_b b)}{\mu_h \chi_h}\right) \right] + \frac{m\pi}{k\chi_h} \quad (m \in \mathbb{Z})$$

$$\text{Avec, } \chi_s = Ca \sqrt{1 - \frac{V_p^2}{V_s^2}}, \quad \chi_h = \sqrt{\frac{V_p^2}{V_h^2} - 1} \quad \text{et} \quad \chi_b = \sqrt{\frac{V_p^2}{V_b^2} - 1}.$$

Pour les épaisseurs plus importantes de couche guidante et de couche sensible telles que $V_b \leq V_p \leq V_h$

$$\text{L'équation est } b = \frac{1}{k\chi_b} \arctan\left(\frac{\mu_h \chi_{he} \exp(k\chi_{he} h) - A \exp(-k\chi_{he} h)}{\mu_b \chi_b \exp(k\chi_{he} h) + A \exp(-k\chi_{he} h)}\right) + \frac{m\pi}{k\chi_b} \quad (m \in \mathbb{Z})$$

$$\text{Avec, } \chi_s = Ca \sqrt{1 - \frac{V_p^2}{V_s^2}}, \quad \chi_{he} = \sqrt{1 - \frac{V_p^2}{V_h^2}}, \quad \chi_b = \sqrt{\frac{V_p^2}{V_b^2} - 1} \quad \text{et} \quad A = \frac{\mu_h \chi_{he} - c_{44s} \chi_s}{c_{44s} \chi_s + \mu_h \chi_{he}}.$$

Notons encore une fois que tous les paramètres physiques des matériaux apparaissent dans ces deux équations et sont donc susceptibles d'intervenir dans les changements de vitesse de phase de l'onde de Love.

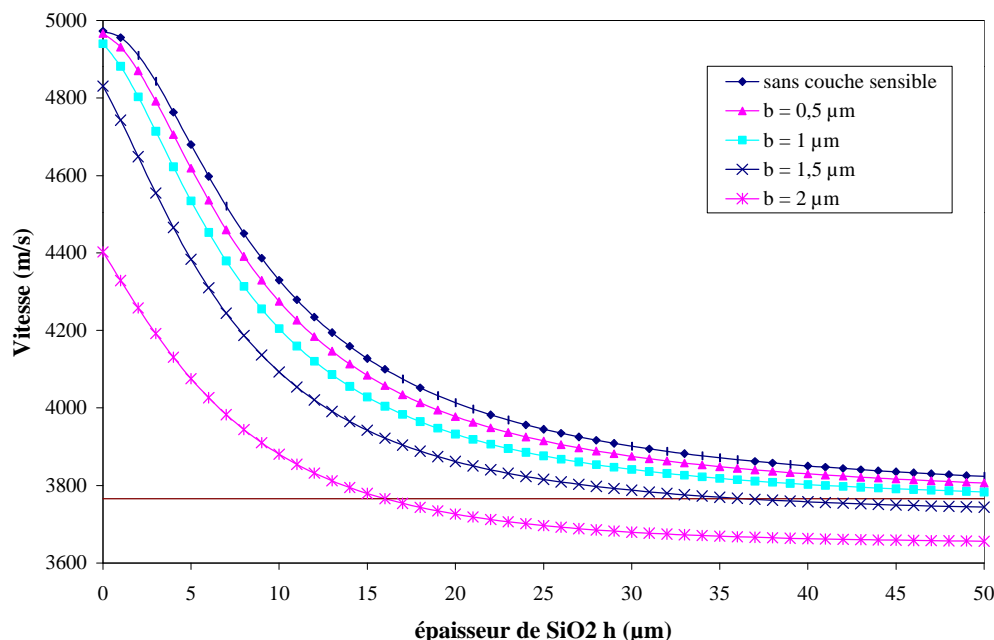


Figure III-3 : Vitesse de phase de l'onde de Love en fonction de l'épaisseur de couche guidante. Les courbes sont prolongées pour $V_p < V_h$.
Dispositif : quartz coupe ST ($\lambda = 40 \mu\text{m}$), SiO₂, PMMA épaisseur b

Pour conclure cette partie, nous pouvons tracer à nouveau la vitesse de phase en fonction de l'épaisseur de SiO₂ et pour plusieurs épaisseurs de couche guidante, mais en utilisant l'équation III-10 lorsque la vitesse est supérieure à V_h et l'équation III-18 lorsqu'elle est inférieure à V_h.

III.2.3 Modélisation de l'effet de masse

Nous avons déjà indiqué dans le chapitre I que le mécanisme de détection d'espèces chimiques des capteurs à ondes acoustiques repose sur l'effet de masse. C'est-à-dire sur le fait que tout changement de masse en surface du capteur provoque une perturbation de l'onde acoustique et notamment un changement de sa vitesse de phase.

Nous avons abouti à un modèle analytique qui tient compte des paramètres élastiques et de l'épaisseur de la couche sensible, nécessaire à la détection d'espèces en milieu gazeux. Cela n'est pas possible avec la théorie des perturbations, et n'avait pas été développé jusque là.

Nous pouvons ainsi accéder à l'étude de l'influence de ces paramètres sur la sensibilité à l'effet de masse des capteurs.

Du fait que tous les paramètres des matériaux interviennent dans l'équation de dispersion, on conçoit aisément qu'un changement sur l'un d'eux perturbe la propagation de l'onde.

Nous distinguons deux types d'effet de masse, celui dû au dépôt de la couche sensible, et celui dû à la sorption de molécules dans une couche dont les paramètres sont fixés. Pour plus de clarté, nous parlerons de sensibilité au dépôt lorsqu'il s'agira de dépôt d'une couche et de sensibilité à l'effet de masse dans le cas de la sorption de molécules.

Avant d'étudier l'effet de masse proprement dit, nous pouvons définir la sensibilité de la vitesse au dépôt, S_{dv} , comme le rapport de la variation relative de vitesse et de la masse surfacique due au dépôt de la couche :

$$S_{dv} = \frac{\Delta V}{V_0} \frac{1}{\rho_b b} \quad (\text{III-19})$$

Avec :

V_0 : vitesse de phase pour le dispositif sans couche sensible

$\Delta V = V_1 - V_0$, avec V_1 la vitesse de phase pour le dispositif avec couche sensible

ρ_b : masse volumique de la couche sensible

b : épaisseur de la couche sensible

La sensibilité au dépôt d'une couche sensible dépend bien sûr des paramètres des différents matériaux considérés. Pour illustrer cette dépendance, nous avons tracé sur la Figure III-4 la sensibilité théorique en fonction de la coupe du quartz et de l'épaisseur de SiO_2 . On voit immédiatement apparaître un maximum de sensibilité aussi bien en fonction de l'angle de la coupe du quartz que de l'épaisseur de la couche guidante. Ce premier résultat indique qu'il est possible d'optimiser les dispositifs à ondes de Love vis-à-vis de différents paramètres. C'est l'objet de la partie suivante, qui s'attache à étudier l'influence des différents paramètres sur la sensibilité à l'effet de masse.

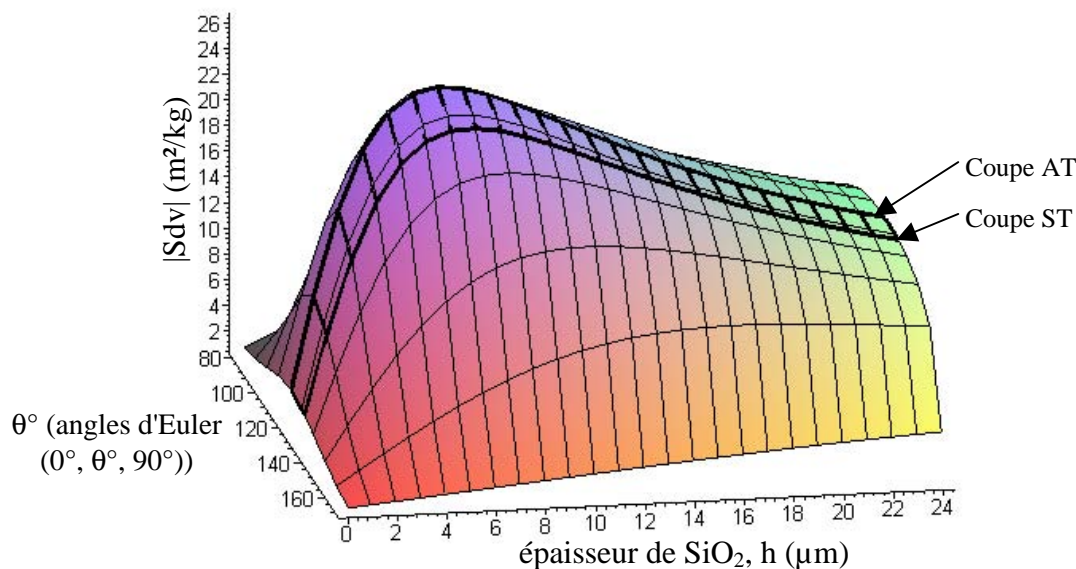


Figure III-4 : Sensibilité au dépôt d'une couche de 0,5 μm de PMMA en fonction de la coupe du quartz et de l'épaisseur de SiO_2 ($\lambda = 40 \mu\text{m}$). La sensibilité présente un maximum pour la coupe AT et une épaisseur h d'environ 6 μm .

Comme nous l'avons fait pour l'effet du dépôt, nous définissons la sensibilité de la vitesse à l'effet de masse par le rapport de la variation relative de vitesse et de la masse surfacique due à l'ajout de molécules dans la couche sensible, soit :

$$S_{mv} = \frac{\Delta V}{V_0} \frac{1}{\Delta \rho_b b} \quad (\text{III-20})$$

Avec :

V_0 : vitesse de phase pour le dispositif avec couche sensible sans effet de masse

$\Delta V = V_1 - V_0$, avec V_1 la vitesse de phase pour le dispositif avec effet de masse

$\Delta \rho_b$: variation de masse volumique de la couche sensible due à l'effet de masse

b : épaisseur de la couche sensible

Avant de détailler l'influence de chaque paramètre séparément, nous avons tracé sur la Figure III-5, la sensibilité à l'effet de masse en fonction de l'angle θ qui définit la coupe du quartz et de l'épaisseur h de couche guidante. Nous retrouvons des courbes analogues à celles obtenues pour la sensibilité au dépôt (Figure III-4). La sensibilité atteint un maximum, pour un angle θ et une épaisseur h particuliers. L'angle le plus favorable semble se situer autour de 120° , et l'épaisseur de couche guidante entre 4 μm et 8 μm .

Notons que l'effet de masse est modélisé par une variation de masse volumique de la couche sensible de $\Delta \rho = 5\%$ pour toute l'étude à suivre.

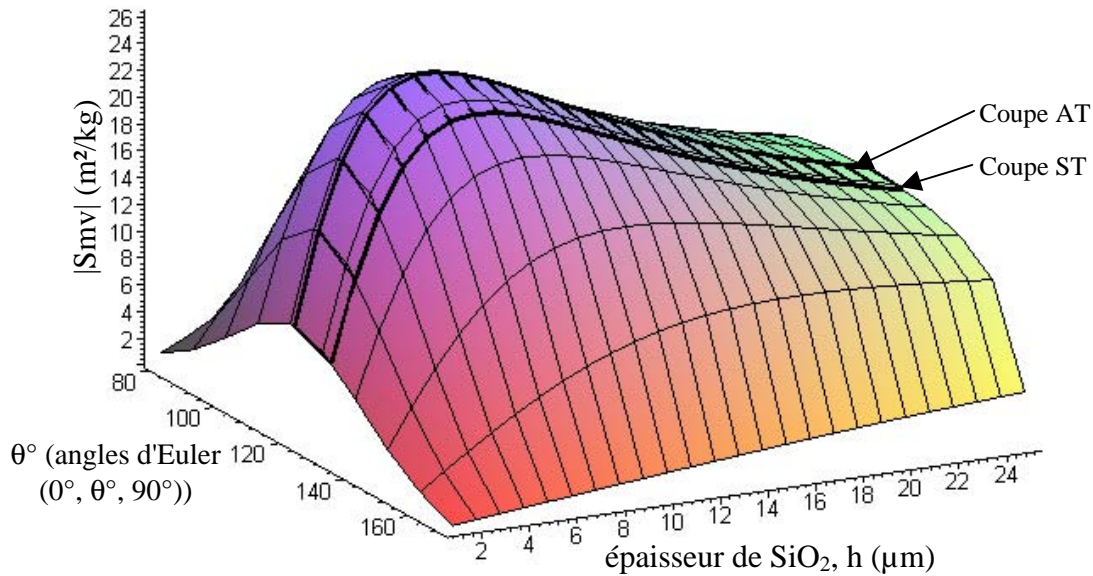


Figure III-5 : Sensibilité à l'effet de masse en fonction de la coupe du quartz et de l'épaisseur de SiO_2 . La sensibilité présente un maximum pour la coupe AT et une épaisseur h d'environ $6 \mu\text{m}$

Caractéristiques : $\lambda = 40 \mu\text{m}$, PMMA ($b = 50 \text{ nm}$)

III.3 Influence des paramètres de la structure à ondes de Love

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier l'influence des différents paramètres de la structure sur la sensibilité à l'effet de masse. Cela dans le but, à la fois d'optimiser les dispositifs à ondes de Love vis-à-vis de cette caractéristique, mais aussi d'étudier comment les différents paramètres peuvent influencer la réponse du capteur. De façon à obtenir des résultats représentatifs de la réalité, nous nous limitons à des couches sensibles de faible épaisseur ($< 100 \text{ nm}$). En effet, une forte épaisseur se traduit également en pratique par une augmentation des pertes (viscoélasticité), qui ne sont pas modélisées par les paramètres pris en compte ici, et peuvent empêcher un bon fonctionnement du capteur.

Les paramètres que nous cherchons à optimiser dans le but d'améliorer la sensibilité des capteurs sont ceux de la structure à ondes de Love dite simple, composée du substrat et de la couche guidante. C'est-à-dire : la longueur d'onde définie par la périodicité des électrodes, la coupe cristallographique du quartz représentée par les angles d'Euler, et l'épaisseur de couche guidante de SiO_2 . La couche sensible quant à elle sera choisie séparément, en fonction de la nature du gaz à détecter (forte affinité, bonne sélectivité).

III.3.1 Influence de la coupe du quartz

La Figure III-5 indique qu'il existe une coupe optimale, pour laquelle la sensibilité à l'effet de masse est maximale, cette coupe ne dépend pas de l'épaisseur de SiO_2 . Ce paragraphe a pour but de définir précisément l'angle θ correspondant au maximum de sensibilité.

La Figure III-6 montre l'évolution de la sensibilité en fonction de l'angle θ de la coupe du quartz. Il apparaît immédiatement que la coupe optimale permettant d'atteindre une sensibilité $|\text{Smv}|$ maximale, correspond à un angle θ d'environ 120° [III.2, III.3]. La coupe AT dont l'angle θ est de $121,5^\circ$ est très proche de la coupe optimale et sera donc utilisée lors de la conception de dispositifs à ondes de Love optimisés. C'est également celle qui sera utilisée pour la suite des simulations.

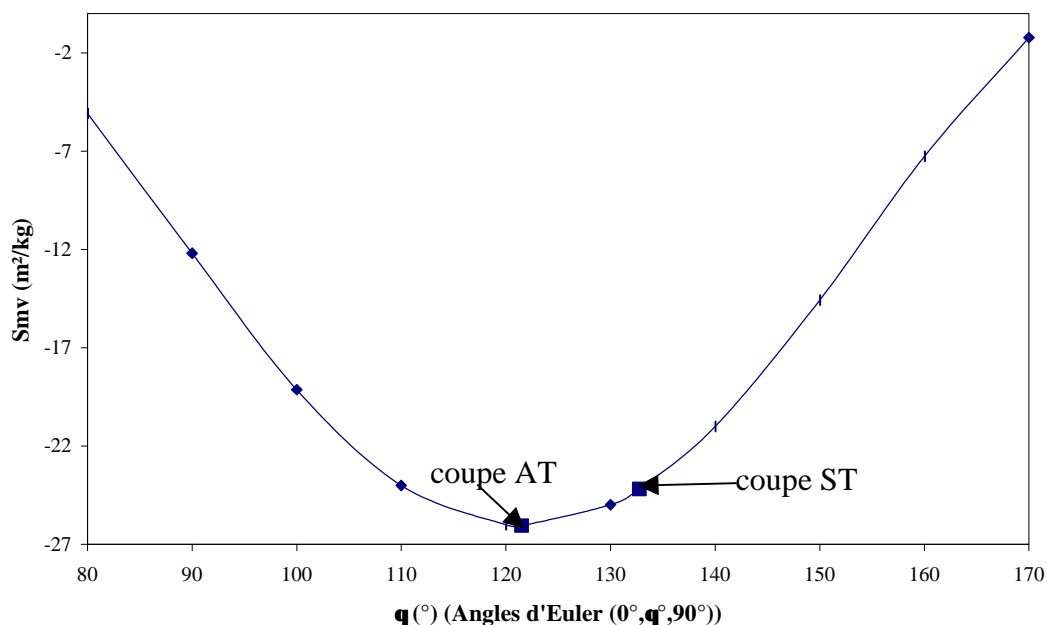


Figure III-6 : Sensibilité à l'effet de masse en fonction de la coupe du quartz. La coupe AT correspond à un optimum de sensibilité.

Caractéristiques : $\lambda = 40 \mu\text{m}$, $h = 6 \mu\text{m}$, couche sensible de PMMA, épaisseur $b = 50 \text{ nm}$

III.3.2 Influence de la longueur d'onde

La Figure III-7 indique qu'il n'y a pas de longueur d'onde optimale, mais que la sensibilité $|\text{Smv}|$ augmente lorsque la longueur d'onde diminue. Nous aurons donc intérêt à choisir une longueur d'onde la plus petite possible. Remarquons que cela va dans le sens de la réalisation de dispositifs multimodes comme nous l'avons indiqué au paragraphe II.4.4.

La longueur d'onde étant définie par la périodicité des électrodes interdigitées, notre choix est limité par les possibilités technologiques de réalisation de ces dernières. Typiquement, les doigts des électrodes sont de $10\ \mu\text{m}$ espacés de $10\ \mu\text{m}$, soit une longueur d'onde de $40\ \mu\text{m}$. Cependant rien n'empêche d'envisager des électrodes plus fines si l'on utilise une technologie de haute précision.

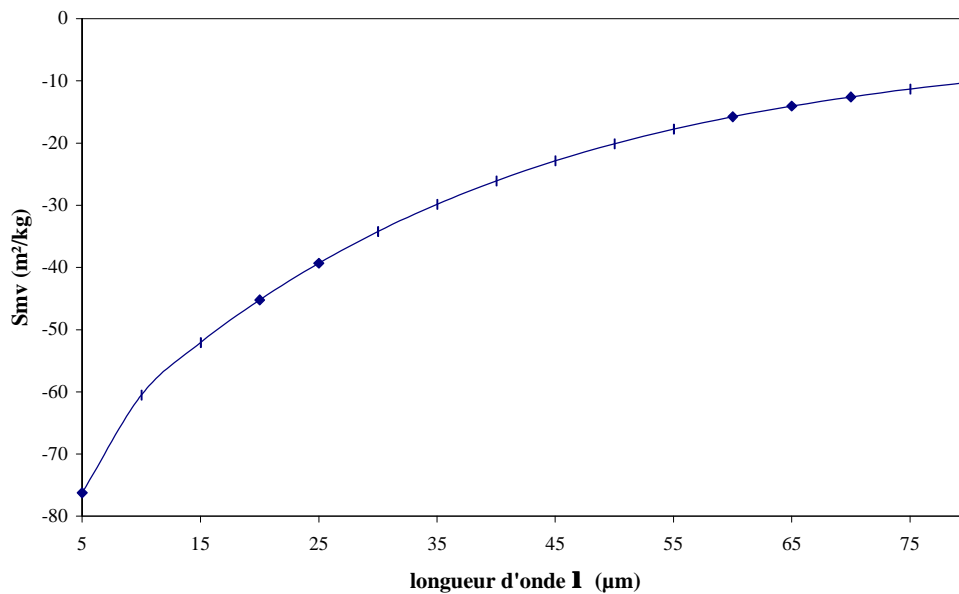


Figure III-7 : Sensibilité à l'effet de masse en fonction de la longueur d'onde. Pas de sensibilité optimale, les faibles valeurs de longueur d'onde sont plus propices.
Caractéristiques : quartz coupe AT, $h = 6\ \mu\text{m}$, couche sensible de PMMA, épaisseur $b = 50\ \text{nm}$

III.3.3 Influence de l'épaisseur de la couche guidante

On retrouve, ici, la caractéristique des dispositifs à ondes de Love que nous avons soulignée lors de l'étude bibliographique, à savoir l'existence d'une épaisseur optimale de couche guidante conduisant à une sensibilité maximale. Cette épaisseur est d'environ $6\ \mu\text{m}$ pour le dispositif présenté sur la Figure III-8 [III.2, III.3].

Notons que cette caractéristique, très connue pour les dispositifs à ondes de Love, est largement évoquée dans la littérature. Ainsi, la valeur que nous avons trouvée correspond à celle obtenue par l'équipe de Du qui a modélisé la sensibilité au dépôt d'une fine couche d'or sur un dispositif composé d'un substrat de quartz et d'une couche guidante de PMMA [III.4].

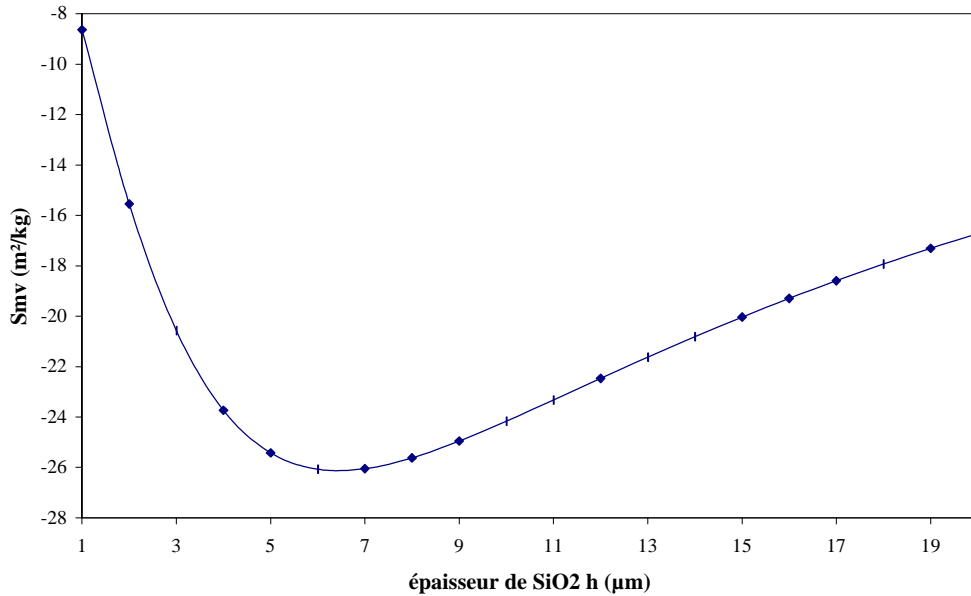


Figure III-8 : Sensibilité à l'effet de masse en fonction de l'épaisseur de couche guidante
 Caractéristiques : $\lambda = 40 \mu\text{m}$, quartz coupe AT, couche sensible de PMMA, épaisseur $b = 50 \text{ nm}$

L'équipe de Vellekoop note également cette propriété des dispositifs à ondes de Love, et précise que la position du maximum de sensibilité ne dépend pas de h uniquement mais de h/λ [III.5]. En effet, si l'on reprend l'équation de dispersion de la structure (III-10), on peut remarquer que au lieu d'extraire l'épaisseur de la couche guidante pour l'exprimer en fonction des autres paramètres de la structure ($h = \dots$), on peut extraire kh , on obtient alors :

$$kh = \frac{1}{\chi_h} \left[\arctan\left(\frac{c_{44s}\chi_s}{\mu_h\chi_h}\right) - \arctan\left(\frac{\mu_b\chi_b \tan(k\chi_b b)}{\mu_h\chi_h}\right) \right] + \frac{m\pi}{\chi_h}$$

Or $k = 2\pi/\lambda$, d'où :

$$\frac{2\pi h}{\lambda} = \frac{1}{\chi_h} \left[\arctan\left(\frac{c_{44s}\chi_s}{\mu_h\chi_h}\right) - \arctan\left(\frac{\mu_b\chi_b \tan(k\chi_b b)}{\mu_h\chi_h}\right) \right] + \frac{m\pi}{\chi_h} \quad (\text{III-21})$$

Cela fait apparaître un effet d'échelle, si l'on change h et λ pour conserver le rapport h/λ , on conserve également la position du maximum de sensibilité. Nous calculons précisément l'épaisseur de SiO_2 correspondant au maximum de sensibilité pour différentes longueurs d'onde. Les résultats sont résumés dans le Tableau III-1. On voit, comme prévu, que le maximum de sensibilité est atteint pour un rapport h/λ constant de 0,16. Nous retrouvons aussi le fait que la sensibilité augmente lorsque la longueur d'onde diminue, comme nous l'avons montré au paragraphe précédent.

Notons pour finir, que la valeur de 0,16 que nous obtenons ne correspond pas à celle annoncée par Vellekoop *et al.*, qui est de 0,18 [III.5]. Cela peut être dû au fait que nous n'avons pas pris les mêmes valeurs de paramètres pour les matériaux constitutifs de la structure.

λ (μm)	h (μm)	h/λ	$S_{m_{\max}}$ (m^2/kg)
20	3,2	0,16	- 52,7
30	4,8	0,16	- 34,9
40	6,4	0,16	- 26,1
50	8	0,16	- 20,9

Tableau III-1 : Longueur d'onde et épaisseur de couche guidante conduisant à un maximum de sensibilité à l'effet de masse

Caractéristiques : quartz coupe AT, couche sensible de PMMA, épaisseur $b = 50$ nm

III.4 Influence des paramètres de la couche sensible

Nous avons montré dans les paragraphes précédents que la structure à ondes de Love peut être optimisée vis-à-vis de la sensibilité à l'effet de masse par le choix de la longueur d'onde, de la coupe du quartz et de l'épaisseur de couche guidante.

Dans ce qui suit, nous utilisons la structure optimisée, c'est-à-dire composée d'un substrat de quartz coupe AT, d'une couche guidante de SiO_2 d'épaisseur $h = 6 \mu\text{m}$, et d'une longueur d'onde de $40 \mu\text{m}$.

Les couches sensibles utilisées pour la réalisation de capteurs d'espèces chimiques à ondes acoustiques sont presque exclusivement de type polymère. Cela est dû à la grande variété de matériaux disponibles et à leur grandes possibilités de fonctionnalisation permettant de les adapter à chaque application. C'est pourquoi nous modélisons les couches sensibles par des paramètres dont les valeurs sont représentatives de celles des polymères typiques. Avant d'étudier plus précisément l'influence de chaque paramètre sur la sensibilité à l'effet de masse, nous présentons quelques propriétés spécifiques de ces matériaux.

III.4.1 Quelques éléments caractéristiques des polymères

Par définition, un polymère est un assemblage plus ou moins long de monomères liés entre eux par des liaisons covalentes (chaîne polymère). Cette constitution un peu particulière lui confère des propriétés spécifiques. Ainsi, les propriétés physiques et chimiques d'un polymère dépendent de la taille de ses chaînes et des forces inter et intra moléculaires. Les forces intramoléculaires viennent des liaisons covalentes liant les monomères entre eux, mais aussi des liaisons covalentes entre chaînes adjacentes (liaisons croisées). Les liaisons intermoléculaires peuvent être de différentes natures, liaisons hydrogène, interactions dipôle-dipôle, forces de dispersions de London.

Le comportement d'un polymère vis-à-vis de l'application d'une contrainte dépend également d'un certain nombre de variables incluant : la température, la pression, la fréquence et la nature de la contrainte.

L'une des caractéristiques principales d'un matériau polymère est son comportement viscoélastique, c'est-à-dire sa façon de se déformer en présence d'une contrainte. L'élasticité rend compte de la capacité d'un matériau à reprendre sa forme initiale lorsque la contrainte cesse. La viscosité quant à elle indique que le matériau met un certain temps (temps de relaxation) avant de reprendre sa forme initiale lorsque la contrainte cesse. Ainsi, les matériaux rigides ont un comportement élastique alors que les matériaux "mous" et les liquides ont un comportement visqueux. Les polymères présentant souvent un comportement intermédiaire, à la fois élastique et visqueux, on parle de viscoélasticité.

Notre modélisation théorique ne prend en compte que le module de rigidité élastique transverse des matériaux, et donc leur comportement élastique. C'est pourquoi nous nous intéressons ici principalement à ce paramètre (μ_b). L'intérêt éventuel de prendre en compte la viscosité sera discuté dans le chapitre 5 à partir des résultats expérimentaux.

Le module de rigidité élastique transverse d'un polymère est, comme la plupart de ses propriétés, fortement dépendant d'un certain nombre de paramètres et en particulier de la température.

La Figure III-9 illustre cette dépendance. Pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse (T_g), le polymère est en phase vitreuse, son module de rigidité élastique transverse est de l'ordre de 10^9 N/m² (rigide); pour des températures supérieures à T_g , le polymère est d'abord en phase élastomère (mou), son module de rigidité élastique transverse est de l'ordre de 10^6 N/m², puis il passe en phase liquide visqueux. Du point de vue de la chaîne polymère du matériau, ces deux phases peuvent s'expliquer de la façon suivante :

- aux faibles températures, l'agitation thermique est limitée, et les forces moléculaires entre chaînes polymères empêchent les rotations de celles-ci, le polymère est rigide.
- lorsque la température augmente, l'agitation thermique augmente jusqu'à prendre le pas sur les forces moléculaires, les liaisons croisées se relâchent et des rotations de chaînes sont possible. Une fois la température de transition vitreuse T_g dépassée, le polymère change de phase et prend un caractère élastomère.

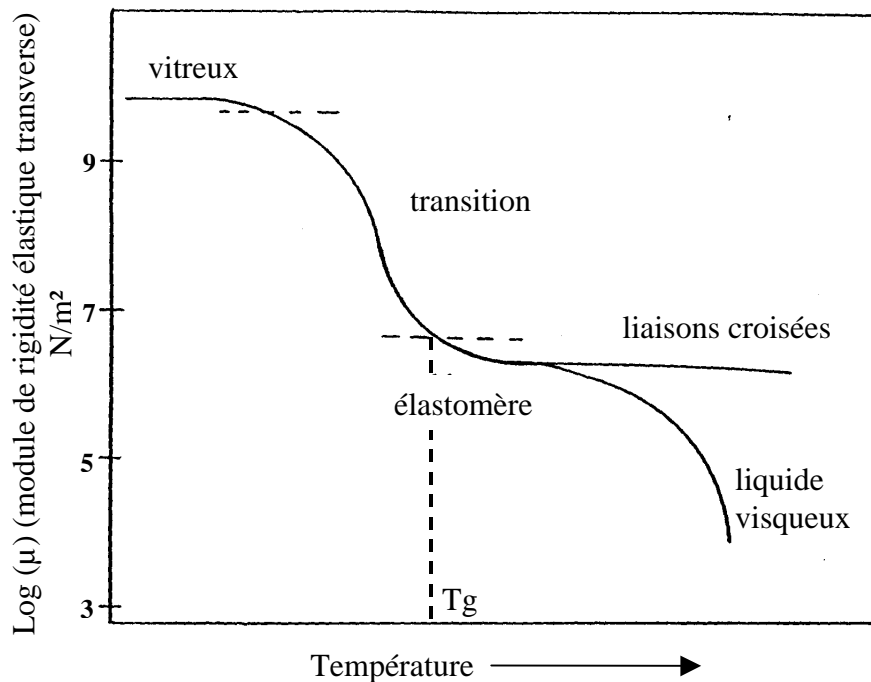


Figure III-9 : Evolution du module élastique transverse d'un polymère en fonction de la température d'après [III.6]

Dans le cadre de l'utilisation des polymères comme couche sensible de capteurs à ondes acoustiques, nous souhaitons que des molécules de gaz puissent pénétrer dans la couche en phase de détection. Nous aurons donc plutôt intérêt à choisir un polymère poreux et en phase élastomère à la température d'utilisation, la rotation des chaînes pouvant favoriser la pénétration de molécules supplémentaires, ce qui nous oriente vers des polymères possédant des valeurs de T_g basses.

III.4.2 Influence du module de rigidité élastique transverse

D'après ce que nous avons indiqué précédemment, le module de rigidité élastique transverse (μ_b) d'un polymère est susceptible de varier de 10^5 à 10^{10} N/m² en fonction de la température et de la nature du polymère. Nous étudions donc son influence dans cette gamme de valeurs. D'autre part, nous prenons une valeur typique pour la masse volumique, soit 1000 kg/m³ [III.6]. La Figure III-10, montre que la sensibilité à l'effet de masse augmente lorsque μ_b diminue, avec une forte augmentation dans le domaine "élastomère" [III.7].

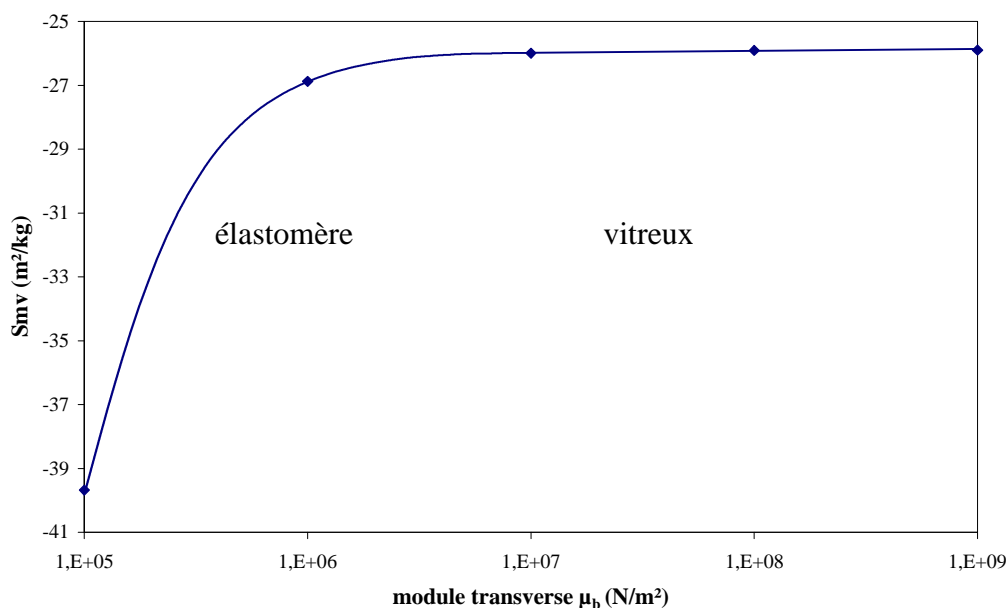


Figure III-10 : Sensibilité à l'effet de masse en fonction du module de rigidité élastique transverse de la couche sensible [D'après l'équation III-10]

Caractéristiques : $\lambda = 40 \mu\text{m}$, quartz coupe AT, couche guidante SiO₂, épaisseur $h = 6 \mu\text{m}$, couche sensible $\rho_b = 1000 \text{ kg/m}^3$

III.4.3 Influence de la masse volumique

Le mécanisme de détection étant directement lié à un changement de masse de la couche sensible du capteur, il est important de connaître l'influence de la masse volumique de celle-ci sur la sensibilité à l'effet de masse. La Figure III-11 montre que la sensibilité à l'effet de masse varie linéairement avec la masse volumique de la couche sensible. La gamme de variation de ρ_b correspond aux valeurs typiques des polymères. Nous pouvons remarquer également que l'évolution dépend du module de rigidité élastique transverse : pour des valeurs élevées de μ_b (phase vitreuse) la sensibilité est globalement plus faible que pour des valeurs faibles de μ_b , et

la pente de la droite est faible. Lorsque μ_b diminue (phase élastomère) la sensibilité augmente, et la pente de la droite est beaucoup plus prononcée [III.2, III.7].

Nous pouvons déduire des deux observations précédentes que le module de rigidité élastique transverse de la couche sensible a une influence non négligeable sur la sensibilité à l'effet de masse. La masse volumique a , en comparaison, une influence réduite et n'est pas à considérer comme un paramètre critique pour la réponse des capteurs.

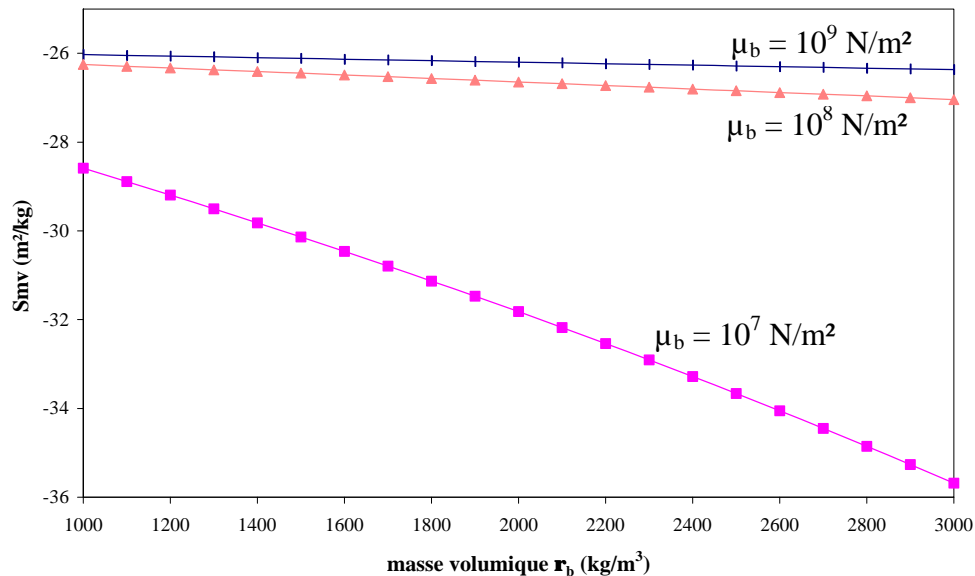


Figure III-11 : Sensibilité à l'effet de masse en fonction de la masse volumique de la couche sensible pour plusieurs modules élastiques transverses [D'après l'équation III-10]

Caractéristiques : $\lambda = 40 \mu\text{m}$, quartz coupe AT, couche guidante SiO_2 , épaisseur $h = 6 \mu\text{m}$

III.4.4 Influence de l'épaisseur

Le dernier paramètre à prendre en compte est l'épaisseur de la couche sensible. Nous nous sommes pour l'instant limités à des épaisseurs faibles (50 nm) devant h et λ , représentatives de ce qui pourra être fait en pratique. Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de la couche sensible sur la sensibilité à l'effet de masse, nous utilisons les paramètres du PMMA qui est un matériau en phase vitreuse à la température ambiante et nous augmentons alors l'épaisseur jusqu'à $1 \mu\text{m}$.

La Figure III-12 montre que la sensibilité augmente avec l'épaisseur de couche sensible. Nous pouvons remarquer que la caractéristique n'est pas linéaire. En théorie, les fortes épaisseurs favorisent ainsi la sensibilité à l'effet de masse. Il paraît donc intéressant d'augmenter l'épaisseur de couche sensible. Cependant, compte tenu du fait que le modèle est très simplifié

en ce qui concerne la couche sensible (effet de masse pur, pas de paramètres visqueux), cette affirmation est à nuancer fortement. Il paraît probable que l'expérience ne confirme pas totalement cette assertion, ce que nous pourrions voir par la suite.

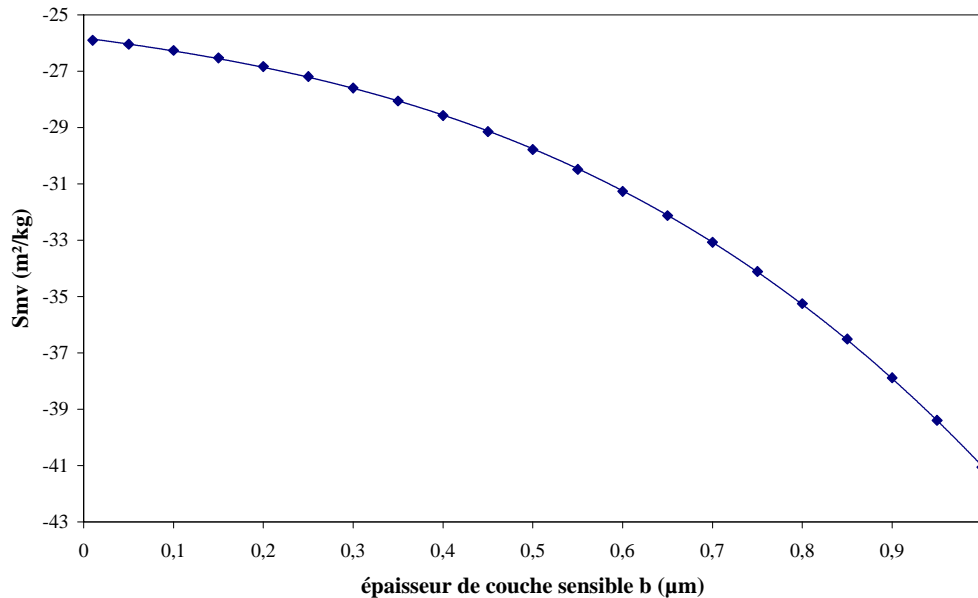


Figure III-12 : Sensibilité à l'effet de masse en fonction de l'épaisseur de couche sensible
Caractéristiques : $\lambda = 40 \mu\text{m}$, quartz coupe AT, couche guidante SiO_2 , épaisseur $h = 6 \mu\text{m}$,
couche sensible PMMA

III.5 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de compléter le modèle analytique par la prise en compte d'une couche sensible déposée en surface du dispositif. Cette configuration correspond à l'utilisation des dispositifs à ondes de Love en tant que capteurs de gaz et nous permet de modéliser le principal mécanisme de détection : l'effet de masse.

Le modèle ainsi développé prend en compte les paramètres élastiques de toutes les couches et leur influence sur la sensibilité à l'effet de masse est accessible.

Les premières simulations ont montré que de nouvelles conditions de propagation de l'onde de Love peuvent apparaître avec l'ajout d'une couche sensible. Cela nous a conduit à développer la modélisation dans le cas où l'onde est guidée dans la couche sensible.

Nous avons alors étudié en détails l'influence de chacun des paramètres de la structure sur la sensibilité à l'effet de masse. Pour cela, nous considérons que la sorption de molécules dans la

couche sensible produit un effet de masse pur (augmentation de la masse de la couche à l'exclusion de tout autre effet), qui est modélisé par une augmentation de la masse volumique de celle-ci.

L'étude de l'influence des paramètres de la structure à ondes de Love (substrat et couche guidante) sur la sensibilité à l'effet de masse nous a permis de définir un dispositif optimisé. La sensibilité atteint un maximum pour une structure composée d'un substrat de quartz coupe AT, d'une longueur d'onde λ et d'une épaisseur de SiO_2 h telles que le rapport h/λ soit de 0,16. Nous avons également montré que la sensibilité augmente lorsque la longueur d'onde diminue.

Nous aurons donc intérêt à choisir la longueur d'onde la plus faible possible, tout en conservant le rapport h/λ de 0,16. Les limitations venant de la technologie utilisée pour la réalisation des électrodes, ainsi que de la nécessité de ne pas trop diminuer l'épaisseur de couche guidante pour conserver un guidage efficace de l'onde.

Enfin, la modélisation adoptée permet de tenir compte des paramètres élastiques de la couche sensible ainsi que de son épaisseur, ce qui n'est pas le cas avec la théorie des perturbations. Cela nous a permis de montrer que, dans le cadre de l'utilisation de couches polymères, les matériaux en phase élastomère à la température d'utilisation sont à privilégier. Ainsi des polymères à température de transition vitreuse faible seront de meilleurs candidats pour la détection chimique. Le modèle indique également qu'il peut être intéressant d'augmenter l'épaisseur de la couche sensible. Nous avons nuancé ces considérations en indiquant que nous ne prenons pas en compte les caractéristiques non élastiques des polymères telles que la viscosité. Et que nous considérons donc une couche sans pertes dont l'épaisseur peut être augmentée sans problèmes. En pratique, des pertes apparaissent aux fortes épaisseurs, et nous nous limiterons donc à des couches de quelques dizaines de nanomètres.

Les chapitres suivants sont consacrés à la réalisation, à la caractérisation et à l'application à la détection de gaz des dispositifs à ondes de Love. Les résultats théoriques développés ici, seront comparés aux résultats d'expériences et discutés en conséquence au chapitre V.

Chapitre IV
REALISATION ET CARACTERISATION
DE DISPOSITIFS A ONDES DE LOVE

Après le développement du modèle analytique permettant de décrire théoriquement le comportement des dispositifs à ondes Love, nous allons présenter dans ce chapitre les dispositifs réalisés ainsi que leur caractérisation.

Nous commençons par exposer les procédés technologiques utilisés pour la réalisation de dispositifs à ondes de Love et les difficultés rencontrées. Puis nous présentons les caractérisations électriques de tels dispositifs, ainsi que leur montage dans la boucle de rétroaction d'un oscillateur. Enfin, nous caractérisons les dispositifs à ondes de Love vis-à-vis de paramètres extérieurs qui peuvent avoir une influence sur la réponse des capteurs lors des tests expérimentaux : la température et le débit de gaz.

IV.1 Réalisation de prototypes à ondes de Love

Les deux étapes fondamentales de réalisation de dispositifs à ondes de Love sont la réalisation des transducteurs interdigités (IDTs) et le dépôt de la couche guidante de SiO₂. Chacune des étapes présente des difficultés technologiques particulières que nous allons exposer dans cette partie.

IV.1.1 Réalisation des transducteurs interdigités

Comme nous l'avons déjà vu au chapitre I, la génération et la détection d'une onde acoustique se propageant le long d'un solide piézoélectrique se fait généralement au moyen de transducteurs interdigités (IDTs). La structure en peigne des IDTs (cf. Figure IV-1) est réalisée par un procédé de photolithogravure sur un substrat piézoélectrique. La couche métallique servant à réaliser les électrodes doit être suffisamment épaisse pour avoir une faible résistance électrique, et suffisamment fine pour ne pas présenter de charge mécanique excessive pour l'onde acoustique (rupture d'impédance acoustique).

Généralement réalisés en aluminium d'environ 100 nm d'épaisseur, les transducteurs interdigités peuvent aussi être en or, il est alors nécessaire d'ajouter une très fine couche ($\approx 100 \text{ \AA}$) de chrome ou de titane/tungstène pour assurer l'adhésion de l'or. L'or est privilégié pour les applications biochimiques et en milieu liquide du fait de sa résistance à la corrosion et de sa neutralité. Dans le cadre des dispositifs à ondes de Love, les IDTs sont protégés par la couche guidante, et ne sont donc pas en contact avec le milieu de test, c'est pourquoi

l'aluminium est le matériau classiquement utilisé dans ce cas. C'est également l'aluminium que nous avons retenu.

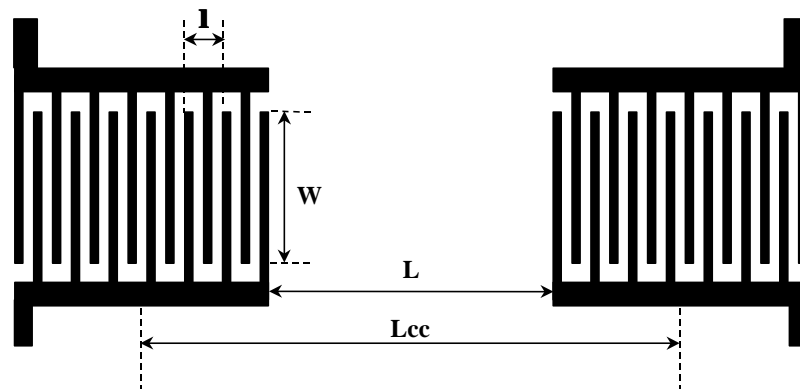


Figure IV-1 : Schéma et paramètres caractéristiques des transducteurs interdigités constituant une ligne à retard à ondes acoustiques

N : nombre de paires de doigts

λ : périodicité des électrodes (longueur d'onde)

$\lambda/4$: largeur d'une électrode et espace inter-électrodes

W : ouverture des électrodes

L_{cc} : distance centre à centre des IDTs

L : longueur du chemin acoustique libre

La géométrie des IDTs détermine les impédances du dispositif à ondes acoustiques, sa fréquence de fonctionnement, la largeur de la bande passante, ainsi que la surface de la zone sensible. Leurs dimensions sont donc des paramètres critiques pour la fabrication de dispositifs à ondes acoustiques. Comme un transducteur permet de générer l'onde acoustique par application d'un signal alternatif sur les peignes, on ne peut tolérer aucun défaut de réalisation, et notamment, aucun court-circuit entre deux doigts adjacents. De plus, une ligne à retard nécessite deux transducteurs, l'un pour générer l'onde, et l'autre pour la détecter. Le "zéro défaut" (aucun court-circuit) doit être obtenu sur les deux structures en regard pour que la ligne soit utilisable. Cela impose des contraintes technologiques fortes et il est nécessaire de parfaitement maîtriser le procédé technologique de réalisation des structures.

L'aluminium est déposé par évaporation thermique sous vide, ou par pulvérisation cathodique. Les électrodes sont ensuite réalisées par un procédé de photolithographie par masque dont le

principe est rappelé Figure IV-2. Une résine photosensible positive est déposée sur la couche d'aluminium, elle est insolée à travers un masque qui reproduit la géométrie des électrodes. Les parties exposées aux ultra violets sont éliminées dans un bain de développement. L'aluminium non protégé est alors gravé et le reste de résine est dissout pour obtenir le dispositif final.

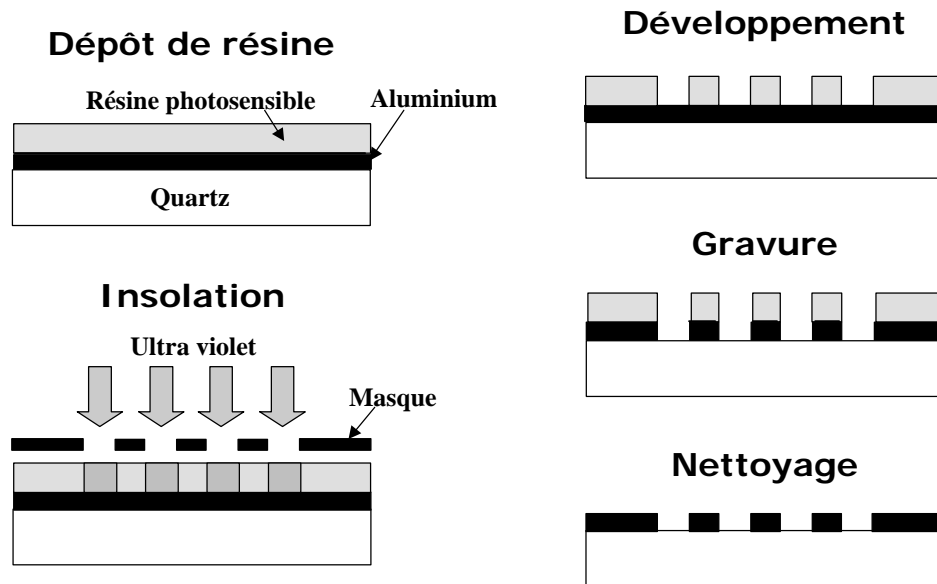


Figure IV-2 : Etapes technologiques de photolithographie par masque

Les difficultés rencontrées lors de cette étape sont liées à la contrainte drastique du "zéro court-circuit". En effet, les sources de court-circuit sont nombreuses. Parmi celles-ci on peut citer la nécessité d'un masque parfaitement propre, ainsi que celle de maintenir la résine dans un environnement exempt de poussières pendant toutes les étapes du procédé. La présence de la moindre poussière sur le masque ou la résine peut provoquer des courts-circuits par effet de masquage lors de l'insolation et du développement. Ces difficultés peuvent être évitées par un nettoyage minutieux du masque juste avant l'utilisation et par la manipulation sous hotte à flux laminaire durant toutes les étapes de photolithographie. L'étape la plus délicate de ce procédé est la gravure de l'aluminium. En effet, la structure interdigitée des électrodes produit un motif répétitif de doigts très fins espacés d'interstices fins également : cela favorise l'accrochage de bulles pouvant se former lors de la réaction du produit de gravure sur l'aluminium. Ce type de défaut, rencontré lors des essais réalisés est illustré Figure IV-3.

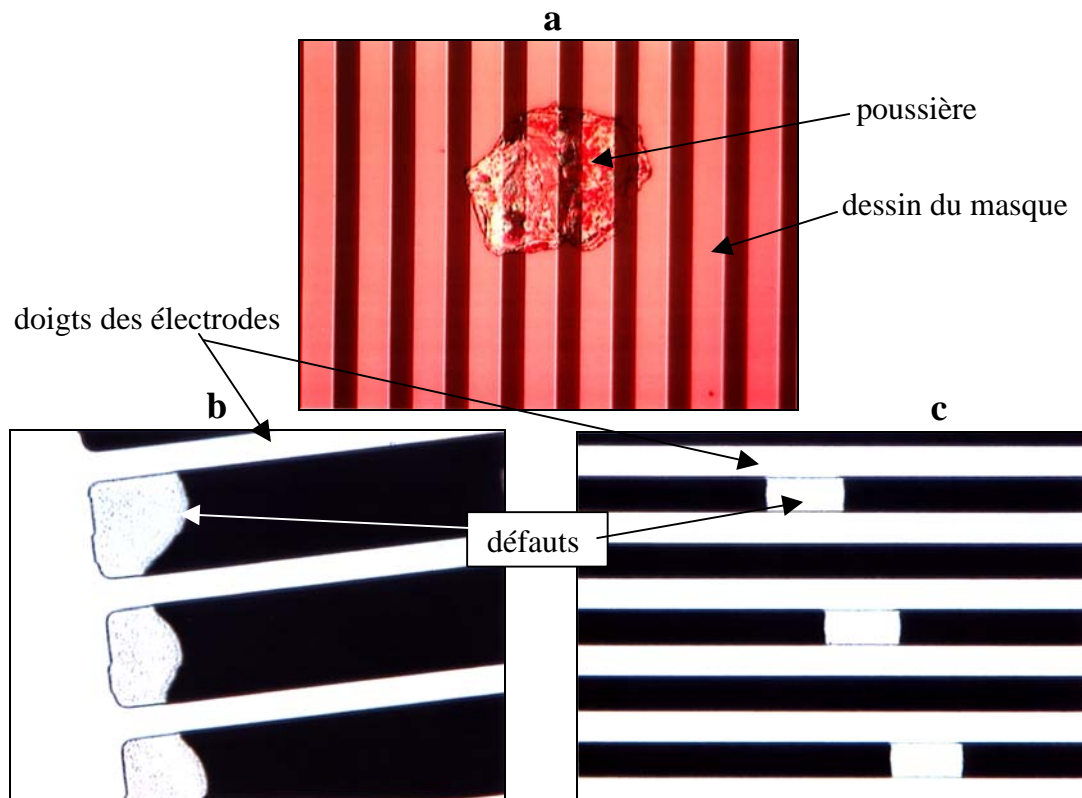


Figure IV-3 : Exemples de défauts rencontrés lors de la gravure des transducteurs interdigités.
 a) poussière sur le masque pouvant occasionner un défaut de gravure de la résine et des courts-circuits, b) défaut de gravure à la base des doigts, c) courts-circuits entre doigts adjacents dus à la présence de bulles lors de la gravure de l'aluminium

IV.1.2 Dépôt de la couche guidante

Nous donnons ici quelques éléments concernant le dépôt de la couche guidante sur le substrat de quartz. Les caractéristiques de la couche guidante sont : son épaisseur, qui doit être contrôlée précisément, ainsi que sa structure. Nous avons montré par les simulations théoriques que l'onde de Love est d'autant mieux guidée dans la couche guidante que celle-ci est épaisse, et que, typiquement, l'épaisseur optimale de cette couche est de l'ordre de $6 \mu\text{m}$. Il est donc nécessaire de disposer d'une technique permettant d'obtenir des couches de plusieurs microns d'épaisseur, et présentant de plus, une bonne tenue mécanique sur le substrat de quartz.

Les fortes épaisseurs requises ($5 \text{ à } 6 \mu\text{m}$) génèrent un niveau de contraintes mécaniques élevé qui peut engendrer fissures et délaminages. Il convient de limiter toute contrainte à l'interface quartz / SiO_2 , notamment en ne "stressant" pas le substrat de quartz (pas de température trop élevée, pas de cyclages brutaux en température). Il faut également limiter la température pour éviter le changement de phase du quartz qui a lieu aux environs de $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Deux techniques ont été utilisées par les différentes équipes qui travaillent sur les dispositifs à ondes de Love. L'équipe du CSIRO Australie (Jia Du) réalise ses couches par pulvérisation cathodique [IV.1], et l'équipe de Delft University (M.J. Vellekoop) par dépôt chimique en phase vapeur (PECVD, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [IV.2]. Les deux techniques ont permis d'obtenir des couches jusqu'à environ 7 μm d'épaisseur, ce qui est supérieur à l'épaisseur optimale et permet donc de réaliser des dispositifs optimisés.

Nous rappelons brièvement le principe des deux techniques, leurs avantages et leurs inconvénients.

La pulvérisation cathodique [IV.3]

La technique de pulvérisation consiste à bombarder une cible constituée du matériau à déposer avec des ions de forte énergie issus d'un plasma, typiquement d'Argon (Ar^+). Les ions d'Argon arrachent des atomes de la cible et ceux-ci se déposent alors sur le substrat.

Cette technique est couramment employée pour le dépôt des couches métalliques. Dans ce cas, la cible métallique peut être utilisée comme cathode, le substrat étant placé sur l'anode. La différence de potentiel entre les deux électrodes crée le plasma dont les ions positifs sont naturellement accélérés vers la cathode (cible), ce système est appelé à diode continue. Dans le cas du dépôt de SiO_2 qui est un matériau isolant, cette technique n'est pas applicable telle qu'elle car le matériau isolant bombardé par des ions positifs accumule des charges positives à sa surface ; la différence de potentiel entre la cathode et l'anode diminue jusqu'à l'extinction du plasma. La solution consiste à appliquer une tension alternative (RF) à la cathode de façon à neutraliser les charges positives. On parle alors de pulvérisation cathodique RF.

L'avantage de cette technique est qu'elle ne nécessite pas de chauffage du substrat. Elle assure également l'obtention d'un matériau amorphe. Parmi les inconvénients, nous pouvons citer la possibilité de contamination de la couche par des atomes d'Argon, des risques d'échauffement du substrat au cours du dépôt, ainsi que des problèmes de rugosité de surface des couches obtenues.

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD, Chemical Vapor Deposition) [IV.4]

Cette technique consiste à former une couche sur un substrat par décomposition thermique ou réaction de composés gazeux. Le principe de base nécessite le chauffage du substrat pour obtenir la réaction chimique souhaitée et le dépôt de la couche. Les températures sont trop élevées ($> 400\text{ }^\circ\text{C}$) ce qui provoque un changement de phase du quartz et modifie totalement ses propriétés, c'est pourquoi on utilise une technique de dépôt chimique en phase vapeur un

peu plus élaborée qui permet de travailler à basse température. Il s'agit du dépôt en phase vapeur activé par plasma, connu sous le nom de Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). La plasma permet d'apporter de l'énergie sous une forme non thermique, la réaction entre vapeur et substrat se produit alors à basse température.

L'un des avantages de cette technique est qu'elle permet le dépôt de couches d'épaisseur variable de matériaux conducteurs ou isolants sur des substrats conducteurs ou isolants. De plus elle induit une très bonne couverture du substrat par une couche uniforme. Son inconvénient majeur est la possible contamination des couches par les particules du plasma.

Ces deux techniques semblent les plus à même de permettre le dépôt de couches de SiO₂ d'épaisseur contrôlée et suffisamment importante. Elles ont été appliquées avec succès à la réalisation de couches guidantes pour les dispositifs à ondes de Love. Leurs avantages et inconvénients respectifs ne permettent pas d'en choisir une a priori. Notons simplement que la technique de PECVD peut permettre d'obtenir une meilleure homogénéité de la couche déposée de par son principe basé sur une réaction chimique.

IV.1.3 Les prototypes à ondes de Love

Les prototypes utilisés dans le cadre de ce travail de thèse sont constitués d'un substrat de quartz, d'IDTs en aluminium et d'une couche guidante de SiO₂.

Les IDTs sont réalisés par photolithographie d'une couche d'aluminium d'environ 300 nm d'épaisseur. Les électrodes comportent chacune 50 paires de doigts de périodicité λ , elles possèdent une ouverture de 50λ , et sont espacées d'une distance centre à centre de 125λ .

La couche guidante est ensuite déposée par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), puis les contacts sont ouverts par gravure du SiO₂ à l'aide d'une nouvelle étape de photolithographie.

Les caractéristiques des différentes structures sont récapitulées dans le Tableau IV-1.

Nous pouvons noter ici que, d'après les résultats théoriques obtenus au paragraphe III.3.3, les structures choisies possèdent toutes un rapport h/λ proche du rapport optimal établi à 0,16. Celle fonctionnant à 111 MHz, réalisée sur substrat de quartz coupe AT, qui est la coupe optimale, devrait présenter la meilleure sensibilité à l'effet de masse en détection d'espèces chimiques.

coupe du substrat de quartz	périodicité des électrodes longueur d'onde λ (μm)	épaisseur de SiO_2 h (μm)	rapport h/λ	fréquence centrale f_0 (MHz)
AT	40	4,6	0,115	115
AT	40	6	0,15	111
AT	52	4,6	0,088	92
AT	52	6	0,1154	89
ST	40	6	0,15	109
ST	52	6	0,1154	87

Tableau IV-1 : Caractéristiques des prototypes à ondes de Love utilisés dans le cadre de ces travaux de recherches

Pour clore cette partie, nous présentons le support sur lequel les dispositifs à ondes de Love sont reportés, et qui permet leur insertion dans la chaîne de mesure.

Cette structure est composée d'un substrat d'alumine sur lequel sont sérigraphiés (technologie couches épaisses), sur la face supérieure des pistes en argent palladium (AgPd) et des plots d'or (Au) permettant la connexion des dispositifs à ondes de Love, et sur la face inférieure une résistance chauffante en oxyde de ruthénium (cf. Figure IV-4). Les dispositifs à ondes de Love sont fixés sur le plan de masse avec un élastomère électriquement isolant mais thermiquement conducteur et chimiquement inerte (Dow Corning 3145 RTU). Les connexions électriques entre la ligne à retard et les plots d'or sont assurées par des fils d'or (20 μm) câblés par "ball-bonding". La brasure de broches sur les plots d'argent palladium permet l'insertion des dispositifs dans la chaîne de mesure ou sur un support de test. Ces deux éléments sont représentés sur la Figure IV-5.

L'élément ainsi constitué est utilisé aussi bien pour les caractérisations présentées dans ce qui suit que pour les tests en milieu gazeux présentés dans le chapitre suivant.

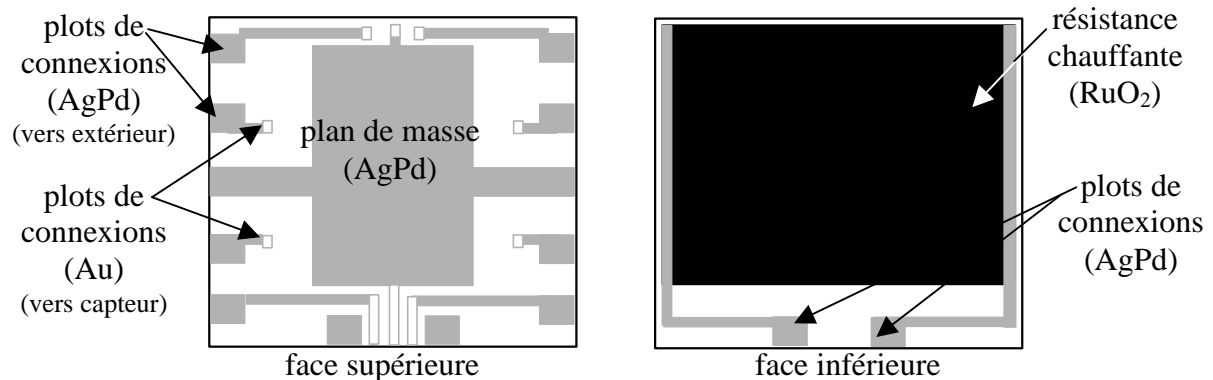


Figure IV-4 : support d'alumine sérigraphié pour le report des dispositifs à ondes de Love

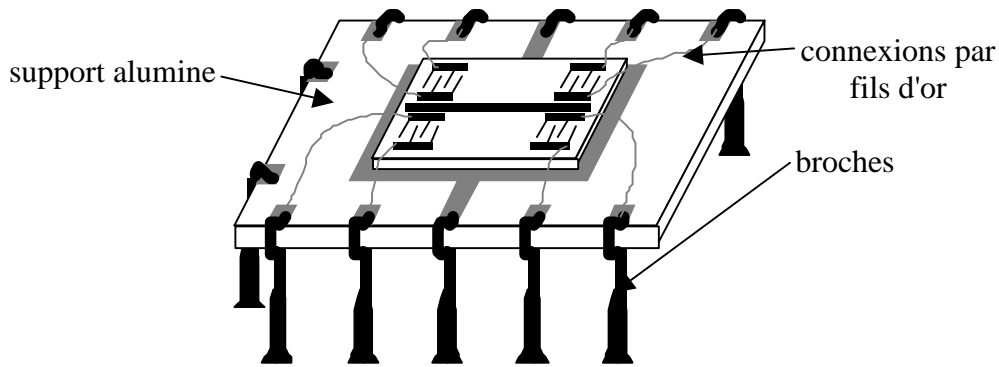


Figure IV-5: Tête de mesure interchangeable

IV.2 Caractérisations électriques

Dans cette partie, nous présentons les réponses fréquentielles et temporelles des dispositifs à ondes de Love décrits précédemment. Ces mesures ont été réalisées au moyen d'un analyseur de réseau ANRITSU MS4623B. Les réponses nous permettent de vérifier le bon fonctionnement des dispositifs et de préciser leurs caractéristiques, notamment en termes de pertes d'insertion. A partir de ces résultats, nous pouvons définir la chaîne électronique permettant de réaliser un oscillateur qui convertit le signal à traiter en fréquence.

IV.2.1 Réponse fréquentielle

La Figure IV-6 donne la réponse en transmission S_{21} , en gain et en phase, d'une ligne à retard à ondes de Love, sur une bande étroite centrée sur la fréquence de synchronisme. Le minimum de pertes d'insertion apparaît à la fréquence 114,9 MHz (marqueur 1), qui correspond à la fréquence de fonctionnement attendue. Le niveau des pertes d'insertion est alors de 25 dB, ce qui est comparable aux niveaux obtenus pour les dispositifs SAW et SH-APM étudiés précédemment. La ligne de base qui correspond au niveau de bruit est rejetée à des valeurs proches de -50 dB. Enfin, on peut noter la bonne linéarité de la phase dans toute la bande de transmission.

La Figure IV-7 représente les réponses en réflexion S_{11} et S_{22} sur les transducteurs d'entrée et de sortie. Le tracé sur l'abaque de Smith met en évidence le mode fondamental de Love (marqueur 1). Il est à noter que les réponses des deux transducteurs sont identiques, ce qui montre la bidirectionnalité de la ligne à retard à ondes de Love (réciprocité).

Tous les dispositifs testés ont montré le même type de réponse. Notons cependant que parmi les dispositifs présentés dans le Tableau IV-1, celui fonctionnant à 89 MHz n'a pas pu être

utilisé, les test ont montré que l'un des transducteurs semble défectueux sans que nous puissions trouver avec certitude l'origine du défaut.

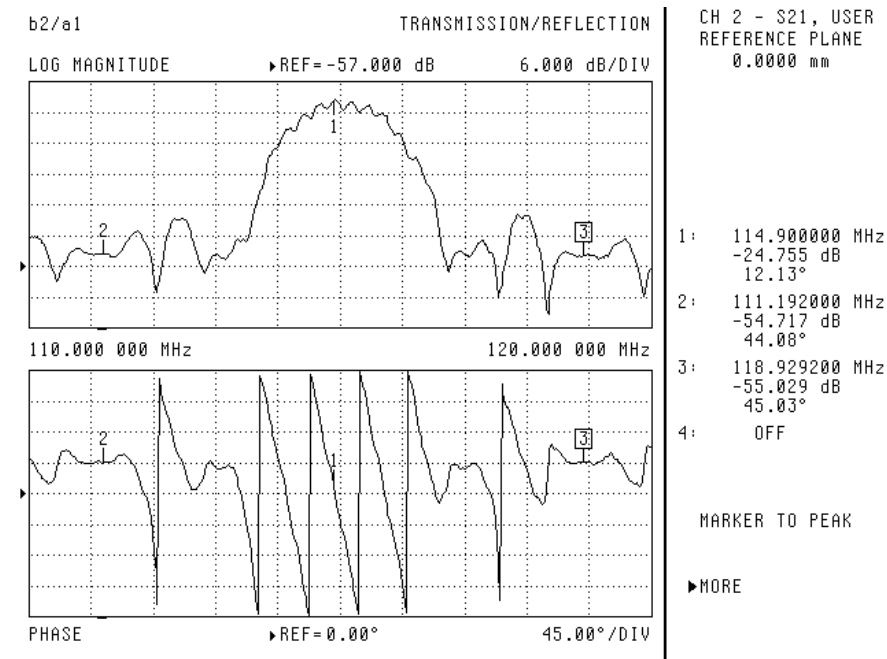


Figure IV-6 : Réponse fréquentielle en bande étroite, S_{21}
Dispositif fonctionnant à 115 MHz (coupe AT, $\lambda = 40 \mu\text{m}$, $h = 4,6 \mu\text{m}$)

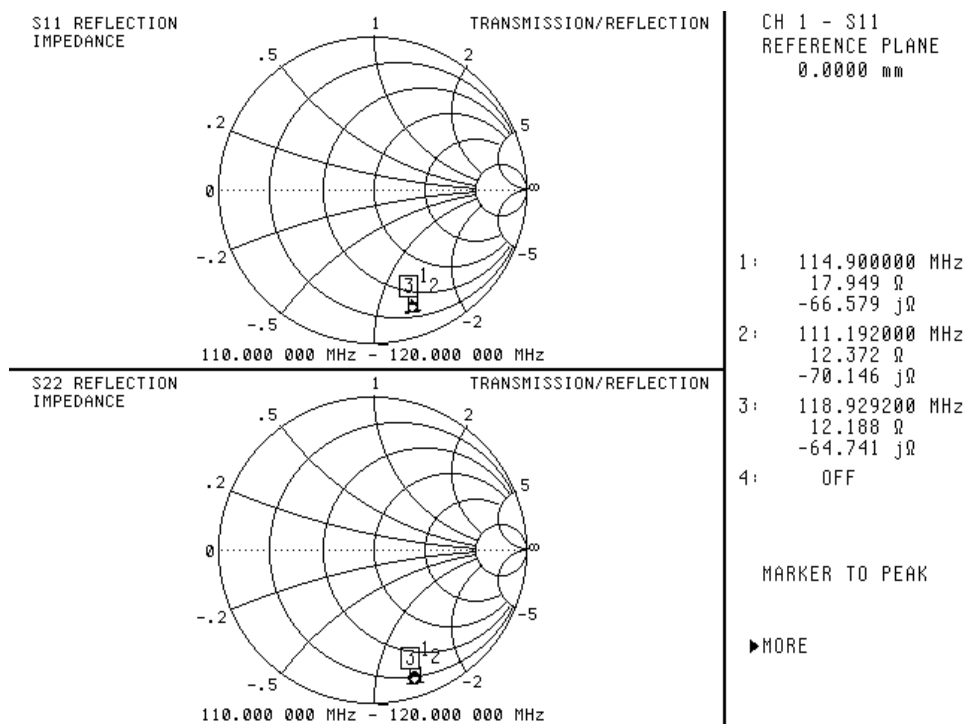


Figure IV-7 : Réponse bande étroite, réflexion sur les transducteurs d'entrée (S_{11}) et de sortie (S_{22}) – Dispositif fonctionnant à 115 MHz (coupe AT, $\lambda = 40 \mu\text{m}$, $h = 4,6 \mu\text{m}$)

IV.2.2 Réponse temporelle

L'utilisation de la fonction "domaine temps" de l'analyseur de réseau permet de transposer, dans le domaine temporel, les résultats obtenus dans le domaine fréquentiel, par transformée de Fourier inverse.

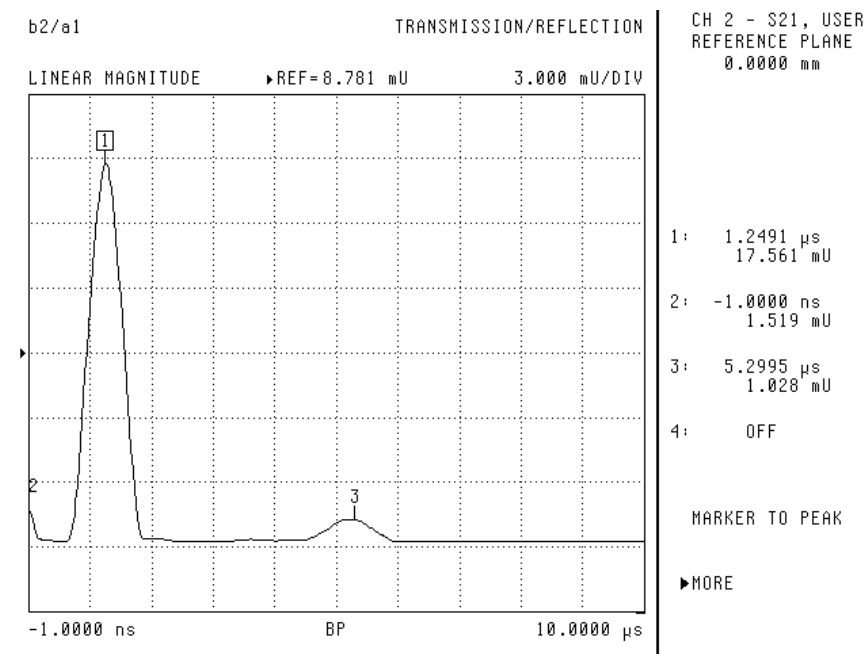


Figure IV-8 : Réponse dans le domaine temps
Dispositif fonctionnant à 115 MHz (coupe AT, $\lambda = 40 \mu\text{m}$, $h = 4,6 \mu\text{m}$)

La Figure IV-8 présente la réponse temporelle de la ligne à retard de fréquence centrale 115 MHz. Le pic situé à l'origine des temps (marqueur 2) correspond à l'onde électromagnétique qui se propage avec l'onde acoustique mais à la vitesse de la lumière, et qui est donc très peu retardée. L'existence de cette onde a déjà été évoquée lors de l'étude théorique de la propagation d'ondes de Love (cf. § II.1.3). Le pic principal de la réponse (marqueur 1) correspond à la propagation de l'onde acoustique. Ce pic est "retardé" du temps mis par l'impulsion générée par le transducteur d'entrée pour atteindre le transducteur de sortie. Le calcul théorique de la vitesse de l'onde propagée par le dispositif considéré ici donne une valeur de l'ordre de 4000 m/s, la distance centre à centre entre les transducteurs est de 125λ soit 5 mm. Le temps mis pour parcourir la distance centre à centre entre les transducteurs est donc : $\tau = \frac{L_{cc}}{V} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{4000} = 1,25 \mu\text{s}$, ce qui correspond au pic sur la réponse obtenue. La qualification de ligne à retard prend ici tout son sens.

Le troisième pic visible sur la réponse temporelle (marqueur 3) correspond à des réflexions parasites de l'onde sur les bords du dispositifs. Notons que le "triple écho" n'est pas visible sur la réponse temporelle, cela vient de la géométrie des transducteurs interdigités qui possèdent des doigts doubles.

IV.3 Oscillateur à ondes de Love

Une fois caractérisées électriquement, les lignes à retard à ondes de Love sont insérées dans la boucle de rétroaction d'un amplificateur de façon à convertir la propagation de l'onde acoustique en signal utile : la fréquence de sortie de l'oscillateur ainsi constitué.

IV.3.1 Conditions d'oscillation

Pour constituer un oscillateur à la fréquence f_0 , la chaîne électronique doit satisfaire aux conditions d'oscillation de Barkhausen.

Condition sur le gain :

Le gain de l'amplificateur doit compenser les pertes introduites par la ligne à retard, de façon que le gain total de la boucle soit proche de 1, légèrement supérieur.

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

Condition sur la phase :

La phase de l'oscillateur est un multiple de 2π .

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

Avec :

$2\pi f_0 \frac{L_{cc}}{V_p}$: déphasage introduit par la ligne à retard, où f_0 est la fréquence d'oscillation, L_{cc} la

distance centre à centre des transducteurs et V_p la vitesse de phase de l'onde de Love.

ϕ_{IDT} : déphasage introduit par un transducteur.

ϕ_E : déphasage introduit par la chaîne amplificatrice.

n : entier naturel.

IV.3.2 Constitution de la chaîne d'oscillation

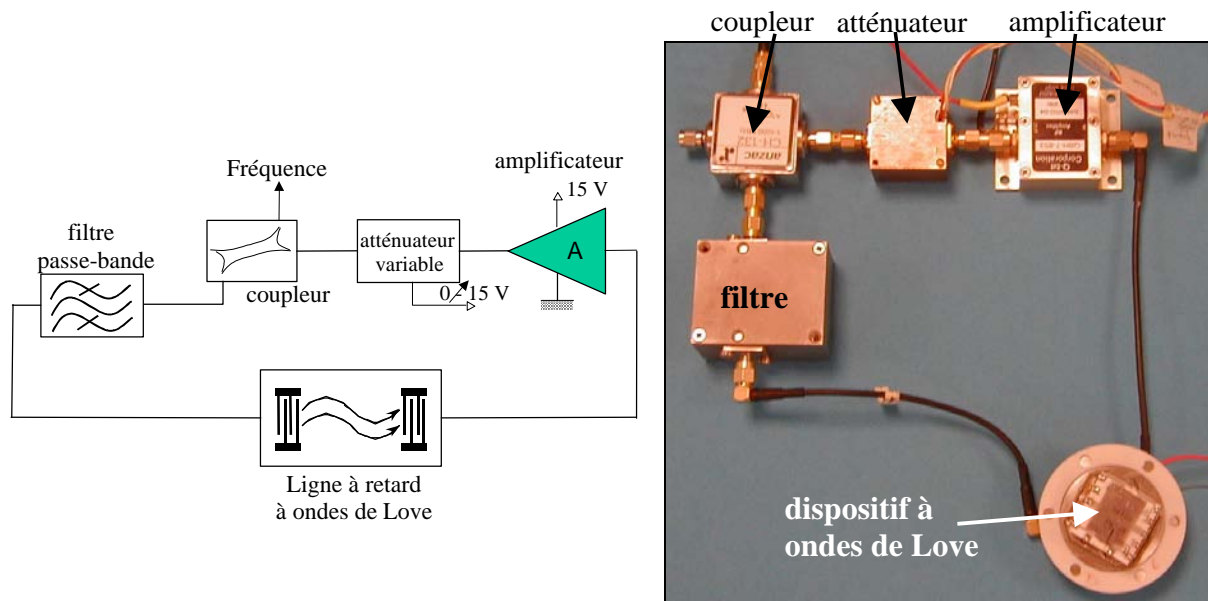


Figure IV-9 : Synoptique de l'oscillateur à ondes de Love

La réalisation de la première condition de Barkhausen nécessite de pouvoir régler le gain de la boucle amplificatrice, nous utilisons pour cela un amplificateur de fort gain, faible niveau de bruit et un atténuateur réglable. Les caractérisations électriques ont montré que les pertes d'insertion des dispositifs à ondes de Love se situent autour de 25 dB, le gain de l'amplificateur doit donc être supérieur à cette valeur pour pouvoir effectuer un réglage correct. Nous utilisons un amplificateur radiofréquence de gain 33 dB. Lorsque la condition de gain est réalisée, le circuit se met à osciller à une fréquence telle que la condition de phase le soit également ; cette fréquence peut être légèrement différente de celle qui correspond au minimum de pertes. Le coupleur 20 dB permet de prélever une infime partie du signal vers un compteur de fréquence.

Enfin, dans le cas des ondes de Love, on observe une remontée du signal de transmission aux hautes fréquences qui nécessite l'ajout d'un filtre passe-bande. La réponse large bande de la Figure IV-10 montre le pic de transmission de l'onde de Love (marqueur 1) ainsi que la remontée du signal en haute fréquence (marqueurs 2 et 3). Si aucune précaution n'est prise, la chaîne oscille à des fréquences supérieures à 300 MHz avec une très grande instabilité. La solution consiste à ajouter un filtre passe-bande correctement dimensionné qui permet d'assurer l'accrochage de l'oscillateur sur le mode de Love.

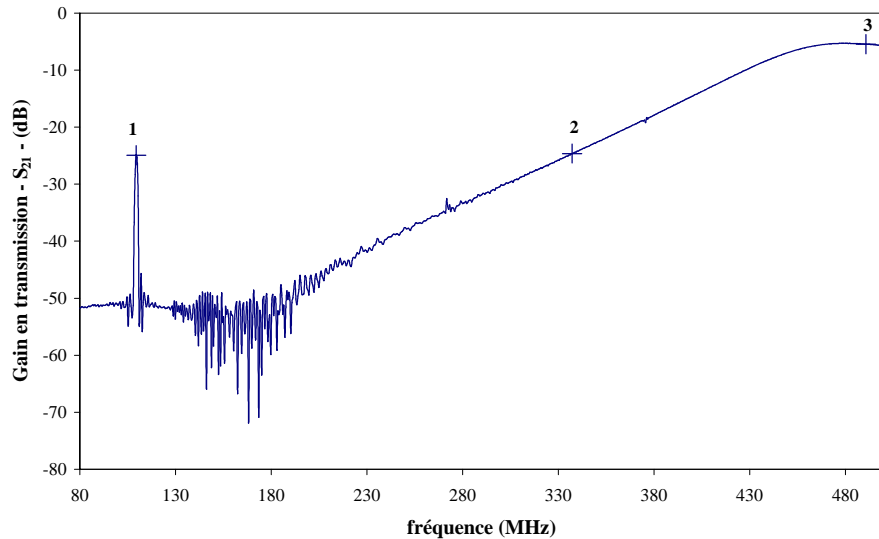


Figure IV-10 : Réponse fréquentielle en large bande, S_{21}
Dispositif fonctionnant à 109 MHz (coupe ST, $\lambda = 40 \mu\text{m}$, $h = 6 \mu\text{m}$)

IV.3.3 Stabilité de l'oscillateur

La stabilité de l'oscillateur est l'une de ses caractéristiques fondamentales, notamment lors de la détection d'espèces chimiques. En effet, les perturbations dues à la présence d'espèces polluantes dans l'atmosphère du capteur se traduisent par une variation de la fréquence de l'oscillateur. Plus la stabilité est grande, plus on pourra détecter de faibles variations de fréquence et donc de faibles concentrations de polluant. Les tests effectués sur les différents oscillateurs ont montré une stabilité court terme de l'ordre du hertz par seconde, ce qui est tout à fait satisfaisant.

Ceci est confirmé par le spectre de l'oscillateur présenté sur la Figure IV-11, obtenu pour un réglage du gain légèrement supérieur au niveau nécessaire à l'accrochage de l'oscillateur. Le signal est "propre", le niveau de bruit est uniforme et rejeté à environ -70 dBm , et le taux d'harmonique est faible. Cela indique un bon "verrouillage" de l'oscillateur et une bonne stabilité.

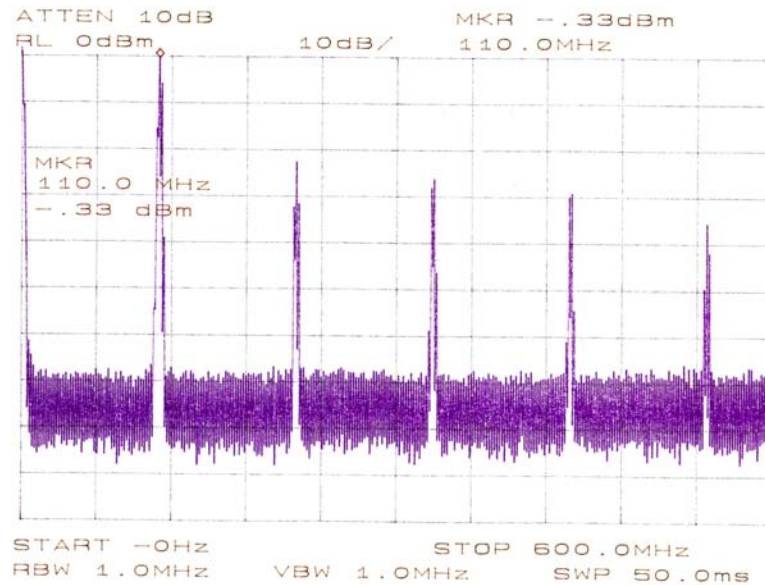


Figure IV-11 : Spectre de l'oscillateur à ondes de Love
(dispositif : 109 MHz (coupe ST, $\lambda = 40 \mu\text{m}$, $h = 6 \mu\text{m}$))

IV.4 Ajustement du modèle théorique aux prototypes réalisés

Les parties précédentes nous ont permis de présenter les prototypes à ondes de Love dont nous disposons, ainsi que leurs bonnes caractéristiques électriques. Avant de poursuivre en étudiant l'influence sur les dispositifs de paramètres extérieurs tels que la température, nous souhaitons revenir au modèle théorique développé dans le chapitre III, afin de l'adapter aux prototypes ainsi qu'à la configuration des tests. Deux éléments sont à prendre en compte, d'une part, il convient de vérifier que les coefficients élastiques des matériaux permettent de prédire correctement les caractéristiques des prototypes, en particulier leur fréquence de synchronisme. D'autre part, la configuration en oscillateur conduit à mesurer des variations de fréquence, et non de vitesse de phase, grandeur accessible par la théorie, il convient donc de relier ces deux grandeurs de façon à pouvoir comparer les résultats théoriques et expérimentaux.

IV.4.1 Paramètres élastiques des matériaux

Pour les résultats théoriques présentés dans les chapitres II et III, nous avons utilisé, pour caractériser les différents matériaux, les coefficients élastiques publiés dans la littérature. Le

Tableau IV-2 donne les fréquences centrales des dispositifs réalisés, calculées avec le modèle théorique, et mesurées expérimentalement.

coupe du substrat de quartz	longueur d'onde λ (μm)	épaisseur de SiO_2 h (μm)	fréquence centrale calculée (MHz)	fréquence centrale mesurée (MHz)
AT	40	4,6	119	115
AT	40	6	116	111
AT	52	4,6	94	92
ST	40	6	115	109
ST	52	6	91	87

Tableau IV-2 : Comparaison des fréquences centrales calculées et mesurées

L'origine des différences (estimation toujours par excès) est sans aucun doute liée à l'utilisation dans le modèle théorique de coefficients volumiques des matériaux. En effet, si le substrat de quartz peut être considéré comme volumique, étant donné son épaisseur de 0,5 mm, par contre, la couche guidante de SiO_2 ne l'est pas, et il faut alors adapter ses coefficients élastiques.

Pour le substrat de quartz, nous continuerons donc à utiliser les coefficients donnés par Slobodnik dans son ouvrage « Acoustic wave Handbook » [IV.5].

Pour la couche guidante de SiO_2 , les paramètres élastiques dépendent de la structure du matériau et donc de la technique de dépôt utilisée. Pour que nos résultats théoriques soient représentatifs de la réalité, nous adaptons la valeur du module transverse utilisé pour le SiO_2 à la configuration de nos capteurs. Pour cela, étant donné que nous connaissons l'épaisseur et la masse volumique de la couche guidante, nous cherchons le module de rigidité élastique transverse qui permet d'obtenir une fréquence centrale théorique correspondant à celle mesurée. Cela pour l'ensemble des dispositifs testés. Nous obtenons ainsi un module de rigidité élastique transverse du SiO_2 de $\mu_h = 0,25 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$, contre $0,312 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$. C'est cette valeur qui est utilisée dans toute la suite.

IV.4.2 Prise en compte de la configuration en oscillateur

La grandeur mesurée expérimentalement est la fréquence de l'oscillateur. Tous les résultats feront donc apparaître des variations de fréquence, et la sensibilité à l'effet de masse accessible expérimentalement sera celle de la fréquence (S_{mf}) définie par :

$$S_{mf} = \frac{\Delta f}{f} \frac{1}{\Delta \rho_b b} = \frac{1}{f} \frac{df}{d\rho_{bs}} \Big|_{V_p = \text{cst}} \quad (\text{IV-1})$$

Avec, b , l'épaisseur de couche sensible, ρ_{bs} la masse surfacique ($\rho_{bs} = \rho_b b$, masse par unité de surface), V_p la vitesse de phase et f la fréquence.

D'autre part, nous avons vu dans les chapitres précédents que la sensibilité à l'effet de masse accessible théoriquement est celle de la vitesse (cf. III.2.3) définie par :

$$S_{mv} = \frac{\Delta V}{V_p} \frac{1}{\Delta \rho_b b} = \frac{1}{V_p} \frac{dV}{d\rho_{bs}} \Big|_{f = \text{cst}} = \frac{1}{V_p} \frac{dV}{d\rho_{bs}} \Big|_{\omega = \text{cst}} \quad (\text{IV-2})$$

La comparaison des résultats théoriques et expérimentaux passe donc nécessairement par l'établissement d'un lien entre les deux expressions ci-dessus.

Revenons aux conditions d'oscillation et, en particulier, à la condition sur la phase :

$$\frac{2\pi f L_{cc}}{V_p} + 2\Phi_{IDTs} + \Phi_E = 2n\pi \quad (n \in \mathbb{Z}) \quad (\text{IV-3})$$

Avec :

L_{cc} : distance centre à centre

Φ_{IDTs} : déphasage introduit par un transducteur interdigité

Φ_E : déphasage introduit par l'électronique et le câblage

Rappelons quelques définitions pour une onde plane :

la pulsation et la fréquence sont reliées par : $\omega = 2\pi f$

Le nombre d'onde k est défini par : $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi f}{V_p} = \frac{\omega}{V_p}$

La vitesse de groupe est définie par : $V_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = 2\pi \frac{\partial f}{\partial k}$

L'expression IV-3 relie la vitesse de phase et la fréquence, elle est notre point de départ pour le calcul de la sensibilité à l'effet de masse. Comme le montrent les expressions IV-1 et IV-2, la sensibilité à l'effet de masse peut s'écrire comme la différentielle de la vitesse ou de la fréquence par rapport à la masse surfacique. D'autre part, la variation de fréquence dû à l'effet de masse est déterminée par la condition de phase.

On considère que, dans la plage de variation de la fréquence, les variations de Φ_{IDTs} et Φ_E sont faibles. On obtient alors :

$$\frac{2\rho f L_{cc}}{V_p} = k L_{cc} = \text{constante}$$

Or L_{cc} est une constante intrinsèque au dispositif.

Donc la condition ci-dessus impose que la différentielle totale exacte de k soit nulle, soit :

$$dk = \left. \frac{\partial k}{\partial \omega} \right|_{\rho_{bs}=\text{cst}} d\omega + \left. \frac{\partial k}{\partial \rho_{bs}} \right|_{\omega=\text{cst}} d\rho_{bs} = 0$$

$$\left. \frac{\partial k}{\partial \rho_{bs}} \right|_{\omega=\text{cst}} d\rho_{bs} = - \left. \frac{\partial k}{\partial \omega} \right|_{\rho_{bs}=\text{cst}} d\omega$$

On introduit la vitesse V_p dans la relation :

$$\left. \frac{\partial k}{\partial V_p} \right|_{\omega=\text{cst}} \left. \frac{\partial V_p}{\partial \rho_{bs}} \right|_{\omega=\text{cst}} d\rho_{bs} = - \left. \frac{\partial k}{\partial \omega} \right|_{\rho_{bs}=\text{cst}} d\omega$$

Or $k = \omega/V_p$ donc $\left. \frac{\partial k}{\partial V_p} \right|_{\omega=\text{cst}} = -\frac{\omega}{V_p^2}$ et $V_g = \partial\omega/\partial k$

On remplace dans ce qui précède :

$$-\frac{\omega}{V_p^2} \left. \frac{\partial V_p}{\partial \rho_{bs}} \right|_{\omega=\text{cst}} d\rho_{bs} = -\frac{1}{V_g} d\omega$$

$$-\frac{1}{V_p} \left. \frac{\partial V_p}{\partial \rho_{bs}} \right|_{\omega=\text{cst}} = -\frac{V_p}{V_g} \frac{1}{\omega} \frac{d\omega}{d\rho_{bs}}$$

$$\frac{1}{V_p} \left. \frac{\partial V_p}{\partial \rho_{bs}} \right|_{\omega=\text{cst}} = \frac{V_p}{V_g} \frac{1}{f} \frac{df}{d\rho_{bs}}$$

Nous obtenons la relation entre la sensibilité à l'effet de masse de la vitesse et celle de la fréquence :

$$S_{mv} = \frac{V_p}{V_g} S_{mf} \quad \text{ou} \quad S_{mf} = \frac{V_g}{V_p} S_{mv} \quad (\text{IV-4})$$

Par la suite, nous comparons systématiquement la sensibilité de la fréquence obtenue expérimentalement avec le produit de sensibilité de la vitesse et du rapport V_g/V_p . Par extension, nous comparons également la variation relative de fréquence ($\Delta f/f$) au produit de la variation relative de vitesse ($\Delta V/V_p$) et du rapport V_g/V_p .

Le calcul théorique de la vitesse de groupe est présenté en annexe D.

IV.4.3 Sensibilité des prototypes à ondes de Love

Dans le Tableau IV-3, nous présentons les sensibilités à l'effet de masse de la vitesse et de la fréquence calculées en tenant compte du nouveau module de rigidité élastique transverse du SiO₂, et en utilisant la relation établie ci-dessus.

fréquence centrale f (MHz)	coupe du substrat de quartz	rapport h/λ	sensibilité de la vitesse S _{mv} (m ² /kg)	sensibilité de la fréquence S _{mf} (m ² /kg)
87	ST	0,1154	21,7	18,9
92	AT	0,088	21,3	19
109	ST	0,15	29,8	24,9
111	AT	0,15	31,4	25,9
115	AT	0,115	30,4	26

Tableau IV-3 : Sensibilité à l'effet de masse de la vitesse et de la fréquence obtenues à partir du modèle théorique

(sensibilité calculée dans les mêmes conditions qu'au chapitre III : couche sensible de PMMA, épaisseur b = 50 nm)

Les résultats du Tableau IV-3 donnent lieu à plusieurs remarques. Tout d'abord, la sensibilité à l'effet de masse de la fréquence est plus faible que celle de la vitesse, cela vient du rapport V_g/V_p qui est inférieur à 1. Ensuite, pour le même rapport h/λ , la coupe AT reste la plus sensible, par contre le rapport h/λ optimal est modifié et c'est maintenant le dispositif fonctionnant à 115 MHz qui doit être le plus sensible. Un calcul plus précis donne un rapport h/λ optimal de 0,125 au lieu de 0,16 précédemment. Remarquons enfin que pour les dispositifs étudiés ici la sensibilité à l'effet de masse de la fréquence augmente avec la fréquence de fonctionnement, nous pourrions vérifier ce résultat dans ce qui suit.

IV.5 Influence de la température

Comme nous l'avons indiqué dans les chapitres II et III, la fréquence de l'onde de Love dépend des paramètres des différents matériaux de la structure. Or, ces paramètres sont tous plus ou moins sensibles à la température, ce qui induit une sensibilité particulière du dispositif à cette variable.

Dans cette partie, nous présentons une modélisation des effets de température ayant pour but de prévoir le comportement des capteurs et de dégager une structure optimisée vis-à-vis de ce paramètre. Cette modélisation a été développée avec le concours d'Ollivier Tamarin durant

son stage de DEA [IV.6]. Une analyse expérimentale suivant la coupe du quartz et l'épaisseur de couche guidante permet de valider les hypothèses théoriques. Enfin, nous utilisons les résultats obtenus sur la température pour étudier l'influence du débit sur les dispositifs à ondes de Love.

IV.5.1 Expressions des paramètres en fonction de la température

Un cristal soumis à une variation de température ΔT se trouve hors équilibre. Après cette perturbation, un nouvel état d'équilibre est atteint dans lequel les caractéristiques mécaniques et électriques du matériau sont modifiées, et donc, la vitesse de phase de l'onde.

A partir de l'équation de dispersion établie dans le chapitre II, une étude théorique similaire à celles déjà réalisées sur les dispositifs à ondes de Rayleigh [IV.7] et sur les dispositifs à modes de plaque transverses horizontaux [IV.8] a pu être menée.

La méthode choisie pour rendre compte de l'évolution des différents paramètres en fonction de la température utilise un développement limité de la forme:

$$X(T) = X_0 \left[1 + \sum_n \alpha_X^n (T - T_0)^n \right] \quad (\text{IV-5})$$

X représente le paramètre qui évolue en fonction de la température, T la température de mesure, T_0 la température de référence (généralement 25°C), et le coefficient α_X^n est le coefficient de dilatation thermique du matériau considéré à l'ordre n. Ces coefficients sont plus ou moins bien connus suivant l'intérêt porté par la recherche aux différents matériaux. Pour cette raison, nous nous limiterons au premier ordre, et la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux nous permettra de valider cette hypothèse.

Les paramètres X à prendre en compte comme dépendants de la température sont les suivants :

- | | | |
|---|---|--------------|
| - c_{ij} : coefficient du tenseur des rigidités | → | $c_{ij}(T)$ |
| - ρ : masse volumique | → | $\rho(T)$ |
| - λ : longueur d'onde | → | $\lambda(T)$ |
| - h : épaisseur de la couche guidante | → | $h(T)$ |

Toute la difficulté de la prise en compte de l'influence de la température dans le genre de structure que nous considérons réside dans la connaissance des coefficients de dilatation pour chaque matériau. Les dispositifs à ondes de Love se composent d'un substrat de quartz et d'une couche guidante de SiO₂, les coefficients de ces deux matériaux sont donc nécessaires.

Substrat de quartz

Dans ce cas, les coefficients de dilatation thermique sont établis en fonction des axes de propagation (x_1, x_2, x_3) et dépendent de la coupe cristallographique (substrat anisotrope). Les coefficients suivant les axes cristallographiques sont disponibles dans la littérature [IV.9] et sont donnés en annexe C. Nous tenons compte de l'influence de la température sur l'expression des coefficients c_{ij} avant d'appliquer la rotation correspondant à la coupe considérée suivant les angles d'Euler (ϕ, θ, ψ). Le calcul de la masse volumique s'effectue à partir de l'équation IV-1, il n'y a bien sûr pas à tenir compte de la coupe cristallographique dans ce cas.

Couche guidante de SiO₂

Dans ce cas, les valeurs des coefficients de dilatation sont plus difficiles à obtenir car peu de travaux concernent les propriétés mécaniques du SiO₂ (en couches minces en particulier) et surtout leur évolution avec la température. Nous avons néanmoins obtenu les coefficients de dilatation du module d'Young E et du coefficient de Poisson ν à l'ordre 1 [IV.10] (cf. annexe C). On en déduit alors le comportement du module d'élasticité transverse μ_h avec l'expression :

$$\mu_h = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (\text{IV-6})$$

Pour le calcul de la masse volumique, nous n'avons pas pu obtenir les coefficients de dilatation. Nous mettons alors à profit le caractère isotrope du matériau, et nous utilisons la dilatation linéaire. En effet, le coefficient de dilatation linéaire au 1^{er} ordre des matériaux s'obtient assez aisément [IV.10], et on a alors :

Soit $\rho(T_0) = \frac{m}{x_0^3}$ la masse volumique du matériau (avec m sa masse et $x_0 = 1$ mètre)

alors $\rho(T) = \frac{m}{[x_0[1 + \alpha(T - T_0)]]^3}$, où α est le coefficient de dilatation linéaire du SiO₂.

On considère que la masse volumique évolue en fonction de la température comme l'inverse du volume du matériau. Nous nous limitons à l'expression au premier ordre de tous les paramètres ; un développement de l'expression ci-dessus conduit à :

$$\rho(T) = \frac{m}{x_0} [1 - 3\alpha(T - T_0)] \quad (\text{IV-7})$$

Il convient également de tenir compte de l'évolution de l'épaisseur de la couche guidante en fonction de la température car celle-ci intervient dans l'expression de la vitesse de phase. Comme nous venons de le voir, le coefficient de dilatation linéaire au premier ordre du SiO₂ est connu. L'évolution de l'épaisseur de la couche en fonction de la température suit simplement la loi de dilatation linéaire.

Longueur d'onde

En plus des paramètres de chaque matériau, la longueur d'onde qui est également la périodicité des transducteurs évolue en fonction de la température, en suivant principalement la dilatation du substrat dans la direction x_1 . Les coefficients de dilatation linéaire du quartz sont connus suivant les axes cristallographiques, ils sont notés $(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$. On obtient alors pour λ au deuxième ordre :

$$\lambda(T) = \lambda(T_0) \left[1 + \alpha_\lambda^1 (T - T_0) + \alpha_\lambda^2 (T - T_0)^2 \right] \quad (\text{IV-8})$$

Avec : $\alpha_\lambda^1 = \alpha_y^1 \cos(\theta)^2 + \alpha_z^1 \sin(\theta)^2$

et : $\alpha_\lambda^2 = \alpha_y^2 \cos(\theta)^2 + \alpha_z^2 \sin(\theta)^2 + \frac{1}{2} \left(\alpha_y^1{}^2 + \alpha_z^1{}^2 \right) \sin(\theta)^2 \cos(\theta)^2$

Où θ représente l'angle de la coupe ($0^\circ, \theta^\circ, 90^\circ$).

Remarquons que la dilatation thermique de la distance centre à centre des transducteurs L_{cc} se calcule de la même manière.

En reprenant la relation de dispersion établie au chapitre II avec les expressions en fonction de la température de chaque paramètre, on en déduit l'évolution en fonction de la température de la vitesse de phase de l'onde.

IV.5.2 Premiers résultats théoriques

Comme nous venons de le voir, la connaissance de l'évolution en fonction de la température des paramètres de chaque matériau nous permet d'établir le comportement du capteur grâce à

la relation de dispersion. Les simulations ont été effectuées avec le logiciel MapleV. La Figure IV-12 montre l'évolution de la vitesse de phase de l'onde de Love en fonction de l'épaisseur de la couche guidante (SiO_2), pour différentes températures. En fonction de l'épaisseur de SiO_2 , on retrouve que la vitesse de phase est comprise entre la vitesse de l'onde de volume transverse dans le substrat (faibles épaisseurs de SiO_2) et la vitesse de l'onde de volume transverse dans la couche guidante (épaisseurs plus importantes). De plus, on voit sur la Figure IV-12-b que la vitesse augmente avec la température.

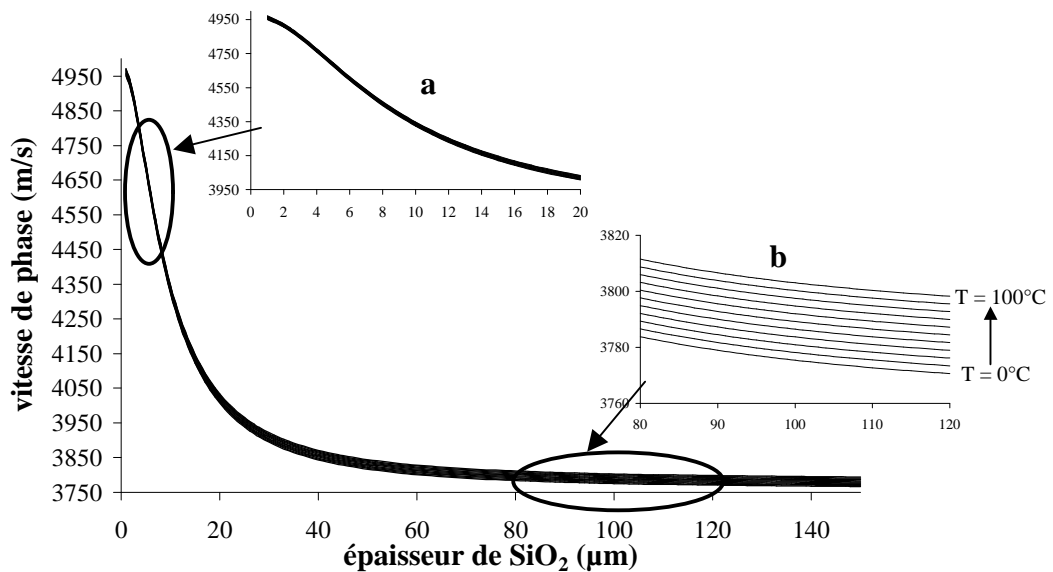


Figure IV-12 : Vitesse de phase de l'onde de Love en fonction de l'épaisseur de la couche guidante, pour différentes températures. a) zoom aux faibles épaisseurs, b) zoom aux fortes épaisseurs. (Dispositif : quartz coupe ST / SiO_2 , $\lambda = 40 \mu\text{m}$)

Après ce premier résultat très général, nous nous proposons d'étudier plus précisément le comportement du capteur en fonction de la température. Pour cela, reprenons sa structure :

- substrat de quartz semi-infini
- pour la propagation d'une onde de Love, coupes du quartz (0° , θ° , 90°) avec θ compris entre 80° et 170°
- couche guidante de SiO_2 d'épaisseur inférieure à $10 \mu\text{m}$ (limite technologique de dépôt)

De façon à pouvoir comparer nos résultats théoriques avec les résultats expérimentaux présentés dans la partie suivante, nous caractériserons désormais le comportement en température du capteur par le coefficient de température de la vitesse ou de la fréquence. Ces coefficients sont définis par :

- Coefficient de température de la vitesse : $CTV = \frac{\Delta V}{V_p} \frac{1}{\Delta T}$

avec $\Delta V/V_p$ la variation relative de vitesse de phase due à une variation de température de ΔT .

- Coefficient de température de la fréquence : $CTF = \frac{\Delta f}{f} \frac{1}{\Delta T}$

avec $\Delta f/f$ la variation relative de fréquence due à une variation de température de ΔT .

La variation relative de vitesse est accessible directement par simulation, cependant, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, le dispositif est utilisé en oscillateur, et c'est la fréquence d'oscillation qui devient la grandeur à mesurer (cf. Figure IV-9). Expérimentalement nous aurons donc accès à la variation relative de fréquence due à une variation de température. Pour comparer nos résultats, nous pouvons établir une relation entre le coefficient de température de la fréquence et celui de la vitesse en suivant le même type de raisonnement que pour la sensibilité à l'effet de masse dans la partie précédente [IV.2].

La condition d'oscillation sur la phase s'écrit :

$$2\pi f \frac{L_{cc}}{V_p} + 2\phi_{IDT} + \phi_E = 2n\pi \quad (n \in \mathbb{N}^*) \quad (IV-9)$$

En utilisant le nombre d'onde on peut écrire l'expression IV-9 :

$$kL_{cc} + 2\phi_{IDT} + \phi_E = 2n\pi$$

Remarquons que le déphasage mécanique introduit par la ligne à retard est très supérieur aux déphasages électriques introduits par les IDTs et l'électronique amplificatrice, en particulier si celle-ci est longue ($kL_{cc} \gg 1$) ce qui est notre cas. De plus, en utilisation normale, seul le capteur subit les variations de température.

Le coefficient en température s'obtient en différenciant l'expression ci-dessus par rapport à T :

$$L_{cc} \frac{\partial k}{\partial T} \Big|_{V_p=cste} + L_{cc} \frac{\partial k}{\partial T} \Big|_{f=cste} + k \frac{\partial L_{cc}}{\partial T} = 0$$

L'expression précédente s'écrit encore :

$$\frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial f} \frac{\partial f}{\partial T} \Big|_{V_p=cste} + \frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial V_p} \frac{\partial V_p}{\partial T} \Big|_{f=cste} + \frac{1}{L_{cc}} \frac{\partial L_{cc}}{\partial T} = 0$$

En introduisant la vitesse de groupe V_g , de la même manière que pour la sensibilité à l'effet de masse, on obtient:

$$\frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial T} \Big|_{V_p=\text{cste}} - \frac{V_g}{V_p} \frac{1}{V_p} \frac{\partial V_p}{\partial T} \Big|_{f=\text{cste}} + \frac{V_g}{V_p} \frac{1}{L_{cc}} \frac{\partial L_{cc}}{\partial T} = 0$$

Le coefficient de température de la fréquence CTF s'écrit alors :

$$CTF = \frac{1}{f} \frac{\Delta f}{\Delta T} = \frac{V_g}{V_p} \left[\frac{1}{V_p} \frac{\Delta V_p}{\Delta T} - \frac{1}{L_{cc}} \frac{\Delta L_{cc}}{\Delta T} \right]$$

Ou encore :

$$CTF = \frac{V_g}{V_p} [CTV - CTD] \quad (IV-10)$$

Avec CTD le coefficient de température de la distance centre à centre L_{cc} .

Le coefficient CTF rend compte de la variation relative de fréquence du dispositif étudié pour une variation de température de 1°C , il définit donc la sensibilité du capteur à la température.

La Figure IV-13 montre l'évolution de ce coefficient en fonction de l'épaisseur de couche guidante (SiO_2) normalisée par rapport à la longueur d'onde (h/λ), pour une structure à ondes de Love sur substrat de quartz coupe ST et de longueur d'onde $\lambda = 40 \mu\text{m}$. Le CTF a été calculé pour une température variant de 25°C à 35°C ($\Delta T = 10^\circ\text{C}$), ce qui correspond à la plage classique de fonctionnement de nos dispositifs.

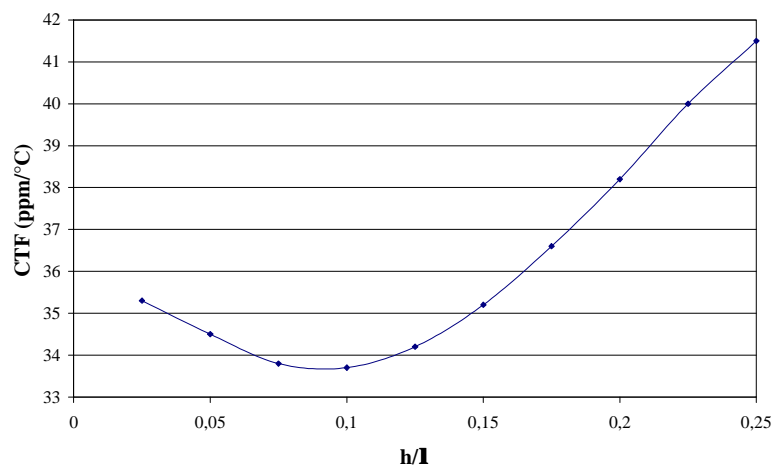


Figure IV-13 : évolution du coefficient en température en fonction de l'épaisseur de SiO_2 ,
 Dispositif à ondes de Love : quartz coupe ST / SiO_2 , $\lambda = 40 \mu\text{m}$,
 CTF calculé pour une température variant de 25°C à 35°C

Dans ce cas, le CTF est de l'ordre de quelques dizaines de ppm par degré Celsius pour des fréquences de fonctionnement variant de 108 à 124 MHz en fonction de l'épaisseur de SiO₂. Cette variation de fréquence due à la température est bien sûr un effet parasite dans notre cas, puisqu'elle vient s'ajouter à une éventuelle variation due à la détection d'espèces chimiques présentes dans l'atmosphère du capteur. C'est pourquoi le paragraphe suivant est consacré à l'étude de l'optimisation des capteurs à ondes de Love vis-à-vis de la température.

IV.5.3 Optimisation des capteurs vis-à-vis de la température

Les premiers résultats montrent que la sensibilité des capteurs à ondes de Love à la température est loin d'être négligeable. Il est donc primordial, lors de la détection d'espèces chimiques aussi bien en milieu gazeux que liquide, de pouvoir s'affranchir d'éventuels effets parasites dus à la température. Pour cela, plusieurs solutions sont envisageables : la recherche de structures peu sensibles à ce paramètre, la régulation en température des capteurs pendant les détections, le fonctionnement en différentiel pendant les détections avec une ligne à retard en référence, la mesure externe de la température... Nous nous intéressons ici à l'optimisation des structures d'un point de vue théorique.

Nous entendons par optimisation de la structure vis-à-vis de la température le fait de définir une combinaison de paramètres du substrat et de la couche guidante qui permette d'annuler ou au moins de minimiser le coefficient CTF. Les principaux paramètres que l'on peut faire varier pour obtenir ce résultat sont :

- la coupe du quartz (dans les limites de θ compris entre 80° et 170°)
- la longueur d'onde (λ)
- l'épaisseur de SiO₂ (h)

Afin de déterminer rapidement quelles pourraient être les caractéristiques d'un dispositif compensé en température, et si un tel dispositif existe, nous étudions simultanément l'influence des trois paramètres précités sur la sensibilité en température. Pour cela, nous avons représenté sur la Figure IV-14 les lieux à CTF constant en fonction de la coupe du quartz (0°, θ , 90°) et de l'épaisseur de SiO₂ normalisée par rapport à la longueur d'onde (h/λ). Cela nous permet de déterminer les couples (θ , h/λ) correspondant à un CTF nul ou proche de 0. Les angles θ correspondant aux coupes AT et ST sont également indiqués sur la Figure IV-14. On voit immédiatement que la coupe AT permet d'obtenir un CTF nul pour h/λ proche

de 0,1, le coefficient en température étant négatif pour des valeurs de h/λ inférieures et positif pour des valeurs supérieures. La coupe ST donne un coefficient de température fortement positif allant de 30 ppm/°C à 50 ppm/°C.

Ces résultats théoriques nous incitent à choisir un substrat de quartz coupe AT, avec un rapport $h/\lambda = 0,1$, soit par exemple, $h = 4 \mu\text{m}$ (épaisseur de SiO_2) et $\lambda = 40 \mu\text{m}$ (longueur d'onde). Nous allons maintenant confronter ces conclusions à l'expérience afin de valider nos hypothèses théoriques.

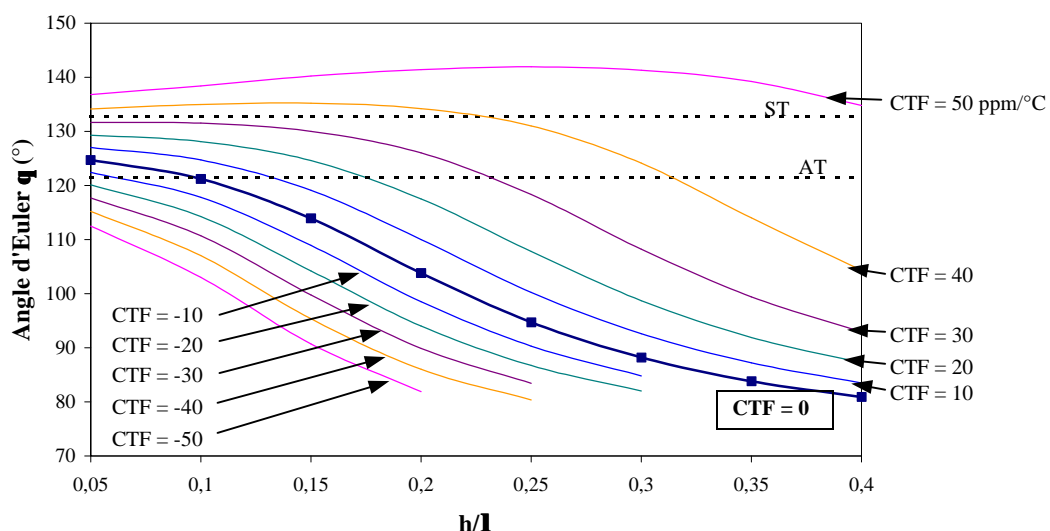


Figure IV-14 : Lieu de CTF constant en fonction de l'angle d'Euler de la coupe du quartz θ en degrés et de l'épaisseur de couche guidante (SiO_2) normalisée par rapport à la longueur d'onde h/λ (CTF en ppm/°C).

IV.5.4 Etude expérimentale

Nous avons testé quatre dispositifs à ondes de Love présentant quatre sensibilités différentes à la température. Les caractéristiques de ces dispositifs sont listées dans le Tableau IV-4.

coupe du quartz	longueur d'onde λ (μm)	épaisseur de SiO_2 h (μm)	rapport h/λ	fréquence centrale (MHz)
AT	40	4,6	0,115	115
AT	40	6	0,15	111
AT	52	4,6	0,088	92
ST	52	6	0,1154	87

Tableau IV-4 : Caractéristiques des dispositifs à ondes de Love testés en température

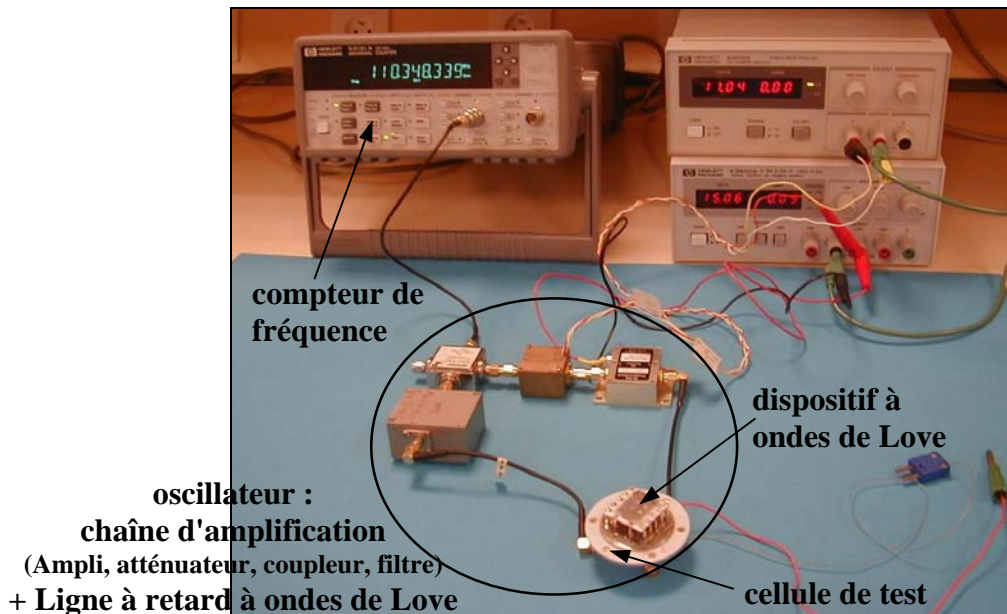


Figure IV-15 : Dispositif à ondes de Love monté en configuration oscillateur. Acquisition de la fréquence par compteur HP 53131A

Les dispositifs sont reportés sur un substrat d'alumine, tel qu'il est décrit dans le paragraphe IV.1.3. Une résistance sérigraphiée au dos de l'alumine support (cf. Figure IV-4) permet, par application d'une tension continue, de chauffer le dispositif. Les tests ont été effectués sous gaz avec le capteur dans la cellule de test fermée. La température est relevée grâce à un thermocouple type T placé sur la surface du quartz, la fréquence est enregistrée en temps réel par l'intermédiaire d'un compteur HP 53131A piloté par PC au moyen d'une liaison GPIB et d'une interface programmée sous Labwindows CVI (cf. Figure IV-15).

La Figure IV-16 présente la variation relative de fréquence en fonction de la température pour les quatre dispositifs du Tableau IV-4. Tout d'abord, remarquons que parmi les dispositifs étudiés, un seul utilise un substrat de coupe ST, pour lequel les résultats théoriques prévoient un coefficient en température fortement positif, les trois autres utilisent un substrat de coupe AT, dont le coefficient en température dépend du rapport h/λ . Les résultats de la Figure IV-16 semblent, au premier abord, être en accord avec ces remarques. Le dispositif à 87 MHz (coupe ST) montre une pente positive et plus importante que celle des autres dispositifs. Pour ce qui est des trois dispositifs sur coupe AT, celui fonctionnant à 115 MHz, qui possède également le rapport h/λ le plus proche de 0,1, montre la pente la plus petite et est donc le moins sensible à la température, les deux autres dispositifs montrent bien une pente positive

ou négative qui correspond au fait que leur rapport h/λ soit supérieur (pour le dispositif à 111 MHz) ou inférieur (pour le dispositif à 92 MHz) à 0,1.

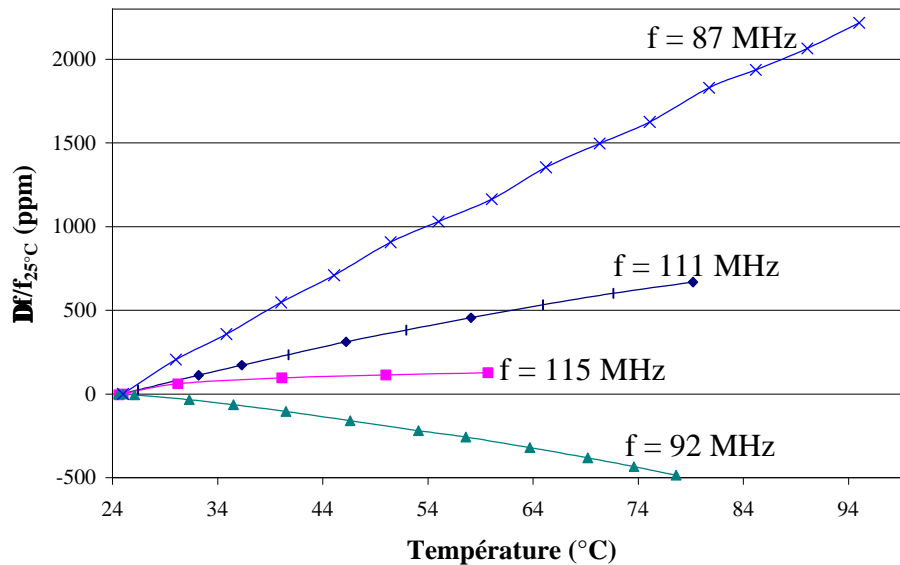


Figure IV-16 : Variation relative de fréquence en fonction de la température pour les dispositifs du Tableau IV-4

Pour une analyse plus précise et quantitative de ces résultats, nous comparons directement les coefficients de température CTF. La Figure IV-17 donne les coefficients expérimentaux obtenus avec une température de référence de $25^{\circ}C$, et les coefficients théoriques calculés avec l'expression IV-6 et la même température de référence. Cela confirme la bonne adéquation entre les résultats théoriques et expérimentaux. Nous pouvons considérer que les hypothèses théoriques sont vérifiées.

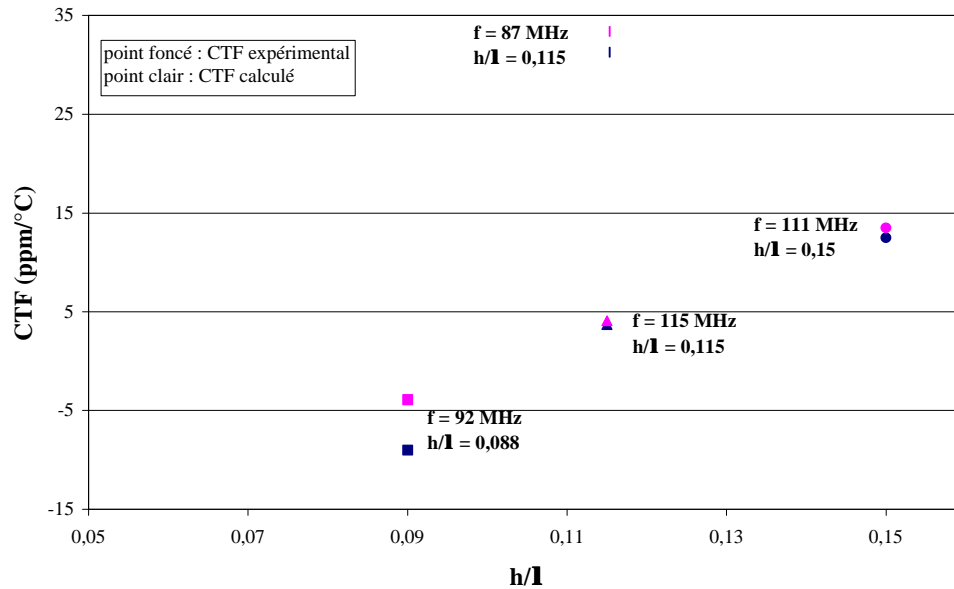


Figure IV-17 : Coefficient en température en fonction du rapport h/λ pour les dispositifs du Tableau IV-4, comparaison des résultats expérimentaux et théoriques.

IV.5.5 Etude de l'influence du débit

Notre objectif étant avant tout l'utilisation des dispositifs à ondes de Love pour la détection de composés gazeux, nous souhaitons minimiser les éventuelles influences de paramètres extérieurs. Nous venons de montrer qu'il est possible de définir des caractéristiques (épaisseur de la couche guidante, coupe du quartz, longueur d'onde) permettant d'obtenir des dispositifs peu sensibles à la température. Pour prolonger cette étude, nous nous proposons d'étudier l'influence du débit, afin de déterminer l'importance de ce paramètre dans le cadre de la détection de gaz. Pour cela, nous nous inspirons des études déjà effectuées dans ce domaine sur les dispositifs SAW [IV.7].

IV.5.5.1 Etude théorique

Le passage d'un fluide à une température T_0 sur une ligne à retard à la température T_1 ($T_1 \neq T_0$) donne naissance à un phénomène de convection forcée qui entraîne l'apparition d'un flux thermique. Ce dernier, image de l'échange, sera d'autant plus élevé que le débit sera grand et que l'écart de température entre le dispositif à onde acoustique et le fluide sera important.

Les phénomènes de transfert de chaleur peuvent être séparés en deux catégories :

- en l'absence de débit, les sources de pertes de chaleur sont la conduction thermique, la convection naturelle et les rayonnements.
- sous débit, il convient d'ajouter des pertes par convection forcée.

Dans notre cas, la surface n'excédant pas 2cm², et la température 60°C, le rayonnement est très faible devant les autres sources de pertes. Aussi nous considérons uniquement les effets de convection et de conduction.

La puissance injectée au niveau de la résistance chauffante est représentative de l'ensemble des flux thermiques, le bilan de puissance est alors :

$$P_{\text{injectée}} = U.I = \Phi_{\text{thermique}} \quad (\text{IV-11})$$

$$P_{\text{injectée}} = \Phi_{\text{conduction}} + \Phi_{\text{convection_naturelle}} + \Phi_{\text{convection_forcée}}$$

Les trois mécanismes mis en jeu peuvent être décrits par les expressions suivantes :

conduction

$$\Phi_{\text{conduction}} = G (T_d - T_{\text{ex}})$$

où G est la conductivité thermique, T_d la température du dispositif à ondes de Love et T_{ex} la température du milieu extérieur (fluide).

convection naturelle

$$\Phi_{\text{convection_naturelle}} = h_n S (T_d - T_{\text{ex}})$$

où h_n est le coefficient d'échange par convection naturelle et S la surface d'échange (surface du dispositif).

convection forcée

$$\Phi_{\text{convection_forcée}} = h_f S (T_d - T_{\text{ex}})$$

où h_f est le coefficient d'échange par convection forcée.

Il nous est impossible, d'un point de vue expérimental, de dissocier les effets de la conduction de ceux de la convection naturelle. Nous représentons donc par Φ_0 le flux global des deux phénomènes :

$$\Phi_0 = \Phi_{\text{conduction}} + \Phi_{\text{convection_naturelle}}$$

$$\Phi_0 = (G + h_n S)(T_d - T_{\text{ex}}) \quad (\text{IV-12})$$

$$\Phi_0 = G_{\text{éq}}(T_d - T_{\text{ex}})$$

G_{éq} représente la conductance thermique équivalente entre le dispositif et le fluide en l'absence de débit.

IV.5.5.2 Résultats expérimentaux

Nous avons réalisé des tests sur deux des dispositifs à ondes de Love présentés dans le paragraphe IV.5.4, ceux fonctionnant respectivement à 92 MHz et 111 MHz. On rappelle que, d'après les résultats précédents, le dispositif de fréquence 92 MHz a un coefficient en température négatif, alors que celui à 111 MHz a un coefficient positif. Les courbes ci-dessous présentant l'étude des phénomènes liés au débit correspondent au dispositif fonctionnant à 92 MHz. Pour le deuxième dispositif, seuls les résultats numériques sont présentés, les courbes expérimentales ayant la même allure. Dans ce qui suit, nous ne parlerons plus de température du dispositif mais de puissance injectée, il s'agit de la puissance injectée sur la résistance chauffante du support de test, chaque puissance correspond à une température d'équilibre du dispositif qui est connue grâce à l'étude en température précédente.

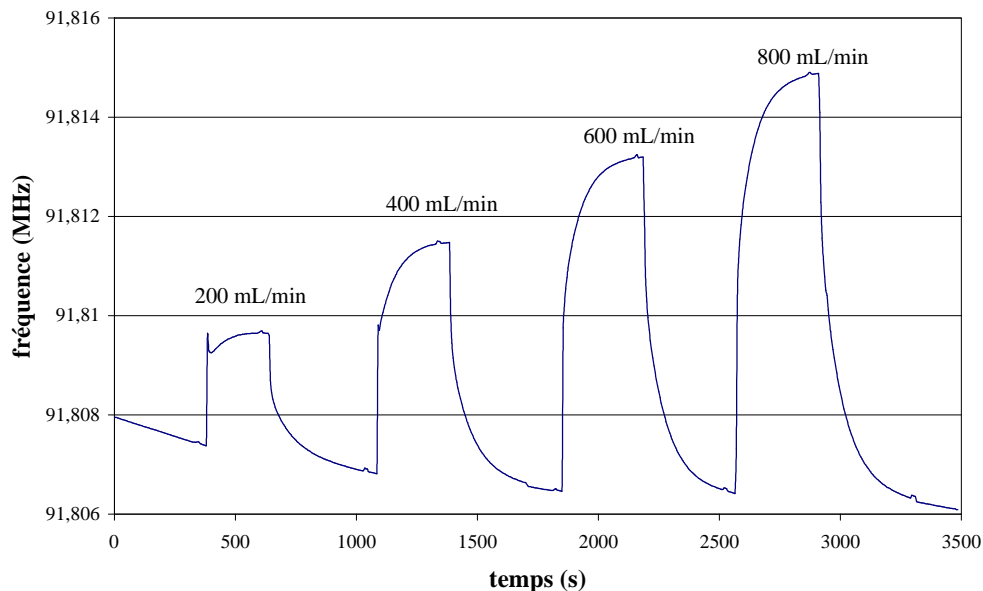


Figure IV-18 : Réponse à différents débits, puissance de chauffe $P = 780 \text{ mW}$
(dispositif : quartz coupe AT ($\lambda = 52 \text{ }\mu\text{m}$) / SiO_2 ($4,6 \text{ }\mu\text{m}$))

Pour trois niveaux de puissance, nous avons observé l'évolution de la fréquence pour différents débits d'air à température constante ($T_{\text{ex}} = 21 \text{ }^\circ\text{C}$), suivant le protocole :

1. Chauffage du dispositif par application d'une puissance constante sur la résistance chauffante
2. Lorsque la stabilisation est atteinte : application d'un débit d'air
3. Lorsque le régime permanent est atteint : retour au débit nul

Les étapes 2 et 3 sont répétées pour plusieurs débits. L'ensemble des opérations est appliqué à chaque niveau de puissance. Cela permet d'obtenir des courbes du type de celle de la Figure IV-18.

L'ensemble des résultats obtenus pour les trois puissances étudiées permet d'établir une courbe de variation de fréquence en régime permanent en fonction du débit appliqué et de la puissance injectée (Figure IV-19).

Ces premières courbes confirment l'hypothèse d'une influence du débit sur les dispositifs à ondes de Love. Afin de caractériser cette influence, nous nous proposons d'appliquer l'étude théorique présentée dans le paragraphe précédent aux résultats expérimentaux afin d'en déduire la conductance thermique équivalente et le coefficient de convection forcée.

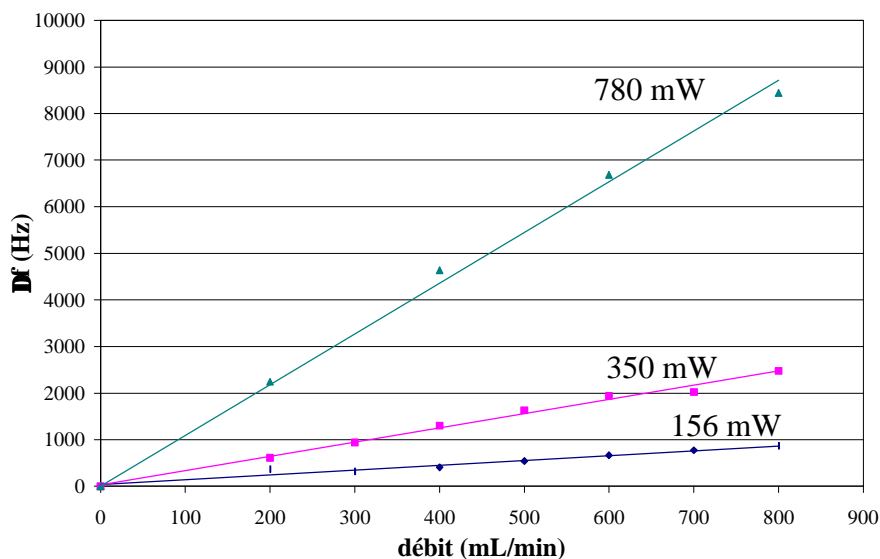


Figure IV-19 : Réponse du dispositif à ondes de Love au débit pour les trois puissances étudiées (dispositif : quartz coupe AT ($\lambda = 52 \mu\text{m}$) / SiO_2 ($4,6 \mu\text{m}$))

Commençons par l'étude des phénomènes de conduction et de convection naturelle qui doit nous conduire à l'estimation de la conductance thermique équivalente $G_{\text{éq}}$.

Cette première partie de l'étude fait intervenir uniquement l'aspect puissance injectée et dissipation de chaleur par conduction et convection naturelle, elle est donc directement liée à la sensibilité du dispositif à la température que nous avons déjà discutée dans les paragraphes précédents. La Figure IV-20 donne l'évolution de la fréquence en fonction de la puissance injectée, une interpolation linéaire permet d'établir une loi approchée donnant une sensibilité du dispositif à la puissance de $-28,1 \text{ Hz/mW}$ ($55,5 \text{ Hz/mW}$ pour le dispositif à 111 MHz),

dans une gamme de puissance allant de 156 mW à 780 mW. Cette courbe est directement liée à celle de la Figure IV-16 puisque chaque puissance appliquée correspond à une variation de température. La combinaison des résultats de l'étude en température et de ceux présentés ici, nous permet d'estimer la conductance équivalente à $G_{\text{eq}} = 27,5 \text{ mW}/^{\circ}\text{C}$ ($31,5 \text{ mW}/^{\circ}\text{C}$).

Cette estimation de la conductance thermique équivalente caractérise les échanges thermiques en l'absence de débit. Pour chaque puissance injectée, on atteint un point de repos de la température (débit nul). L'injection d'un fluide dans l'atmosphère du dispositif abaisse la température de surface, la variation de fréquence observée est une image de ce changement de température. Dans le cas du dispositif à 92 MHz, le coefficient de température est négatif, une chute de température se traduit donc par une augmentation de la fréquence (comme on peut le voir sur la Figure IV-18). Pour le dispositif à 111 MHz le résultat est inversé puisque le coefficient de température est positif.

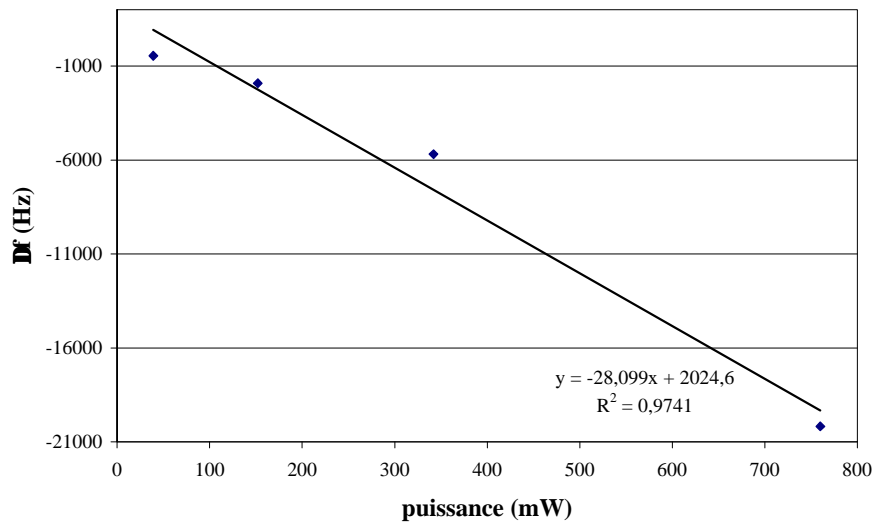


Figure IV-20 : Evolution de la fréquence en fonction de la puissance injectée
 (dispositif : quartz coupe AT ($\lambda = 52 \mu\text{m}$) / SiO_2 ($4,6 \mu\text{m}$))

A partir de la conductance équivalente, et des variations de fréquence observées en fonction du débit, nous avons déterminé l'écart par rapport au flux thermique global de conduction et de convection naturelle, introduit par la convection forcée (Figure IV-21).

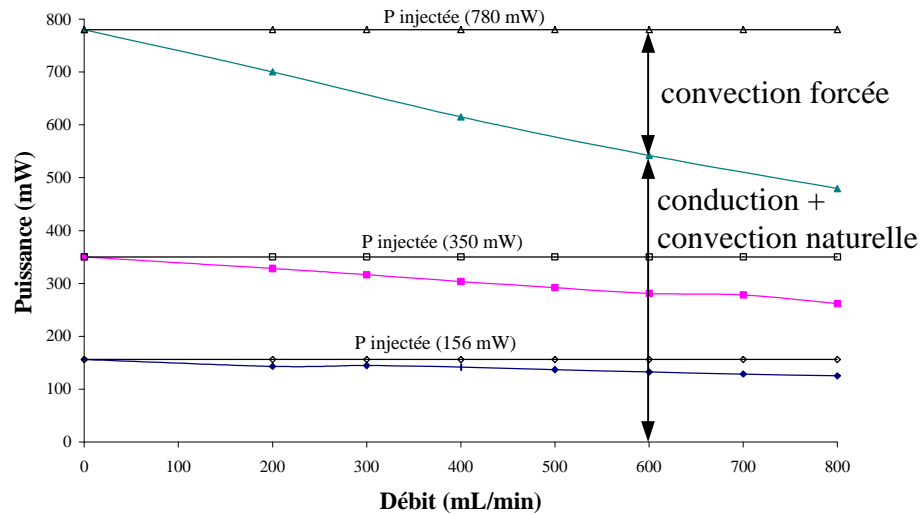


Figure IV-21 : Ecart par rapport au flux thermique global introduit par la convection forcée en fonction du débit pour les trois niveaux de puissance injectées (dispositif : quartz coupe AT ($\lambda = 52 \mu\text{m}$) / SiO_2 ($4,6 \mu\text{m}$))

D'après l'étude théorique, la variation de flux thermique dû au débit correspond au flux de convection forcée, il est représenté sur la Figure IV-22. Il apparaît clairement que la convection forcée augmente avec la puissance injectée, donc avec la température du dispositif, ainsi qu'avec le débit utilisé.

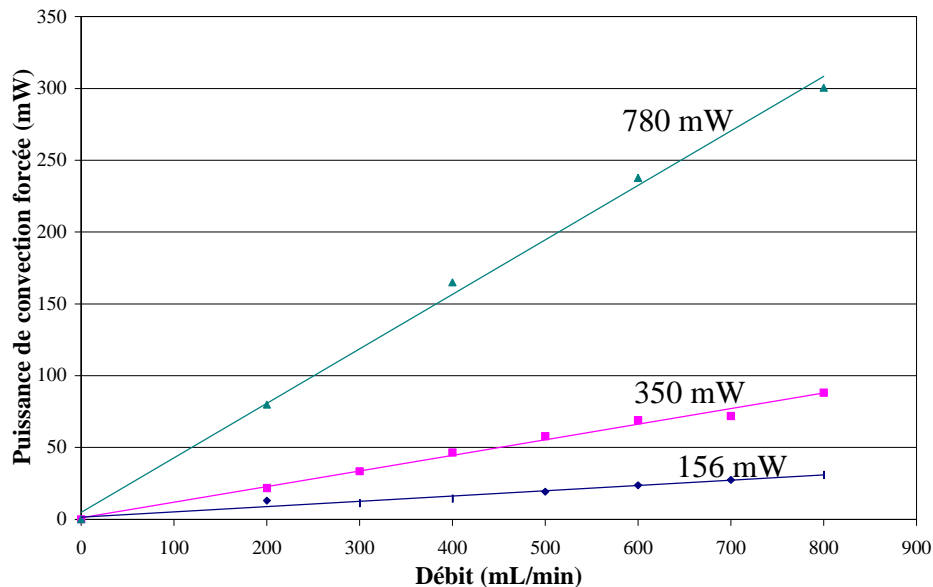


Figure IV-22 : Flux thermique de convection forcée

Ces courbes nous permettent d'estimer le coefficient de convection forcée h_f . La Figure IV-23 donne l'évolution de h_f en fonction du débit pour les trois niveaux de puissance et pour les deux dispositifs testés.

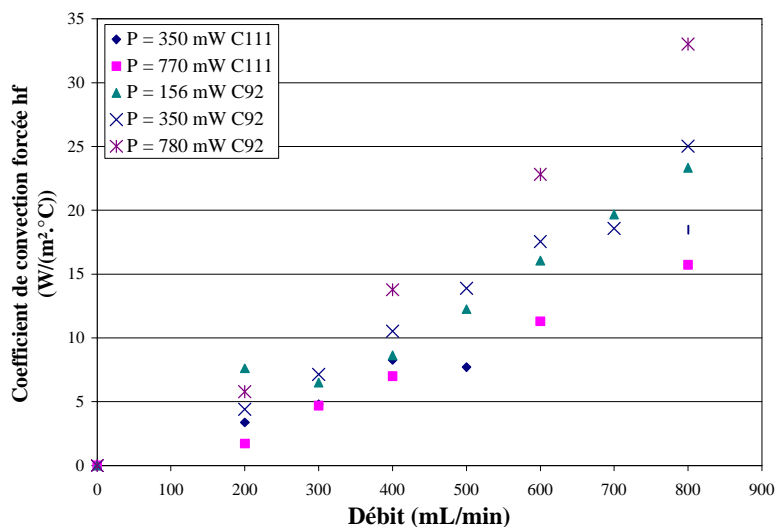


Figure IV-23 :Coefficient de convection forcée h_f

La dispersion relativement faible du coefficient de convection forcée, surtout aux faibles débits confirme la validité de l'étude. L'introduction d'un débit de fluide influence les capteurs à ondes de Love du fait d'un phénomène thermique de baisse de la température.

Cette étude met en évidence une influence du débit dépendant fortement de la température d'utilisation des dispositifs à ondes de Love. On peut en conclure que, pour minimiser les effets du débit, il conviendra de limiter la température. Dans le cas d'une utilisation à des températures très supérieures à l'ambiante, on pourra travailler à faible débit pour minimiser l'influence de celui-ci, ou chauffer le gaz vecteur pour minimiser les écarts de température. Enfin, notons que dans le cadre de détections en milieu gazeux, l'introduction d'un polluant dans l'atmosphère du capteur peut provoquer une faible variation de débit qui, d'après ce qui vient d'être dit, n'aura pas d'influence significative sur la réponse du capteur.

IV.6 Conclusion

Les procédés technologiques à mettre en œuvre pour la réalisation de prototypes à ondes de Love ont été présentés. Nous avons notamment souligné les difficultés particulières à surmonter lors de la réalisation des transducteurs interdigités, et de la couche guidante.

La caractérisation électrique des différents dispositifs à ondes de Love montre des niveaux de pertes satisfaisants et comparables à ce qui est communément obtenu pour les autres types de dispositifs à ondes acoustiques (SAW, SH-APM). Les réponses temporelles montrent un faible niveau du pic électromagnétique, ainsi que des réflexions parasites.

Le montage des dispositifs dans la boucle de rétroaction d'un amplificateur de façon à constituer un oscillateur a été détaillé. Les tests de stabilité et de bruit sur les oscillateurs donnent également des résultats satisfaisants. Une stabilité court terme de 1 Hz/s a pu être obtenue, ce qui permet d'envisager des tests de détection de bonne qualité.

Enfin, les dispositifs à ondes de Love ont été caractérisés vis-à-vis de l'un des paramètres extérieurs les plus perturbants : la température. Grâce à l'expression en fonction de la température des différents paramètres des matériaux et de l'équation de dispersion établie au chapitre II, une étude théorique complète a permis de montrer l'existence de structures peu sensibles à la température. Il en ressort qu'un dispositif à onde de Love sur substrat coupe AT et de rapport h/λ proche de 0,1 peut présenter un coefficient de température nul et donc peut être qualifié de compensé en température. Ces résultats théoriques ont été confirmés par les résultats expérimentaux.

Nous pouvons remarquer que la compensation en température ne permet pas d'optimiser les dispositifs vis à vis de la sensibilité à l'effet de masse. En effet, le chapitre III nous a permis de déterminer que le maximum de sensibilité à l'effet de masse correspond également à la coupe AT pour le substrat, mais nécessite un rapport h/λ de 0,16. Un compromis est donc nécessaire entre faible sensibilité à la température et grande sensibilité à l'effet de masse.

Enfin, l'étude de l'influence du débit de gaz sur la réponse des capteurs nous permet de mieux comprendre les réponses des capteurs lors de la détection d'espèces en milieu gazeux.

Chapitre V
APPLICATION A LA DETECTION
DE GAZ ORGANOPHOSPHORES

La modélisation de la propagation dans les dispositifs à ondes de Love et de l'effet de masse développée dans les chapitres II et III, nous a permis de définir des structures optimisées et nous autorise à attendre une bonne sensibilité de telles structures. Les caractérisations expérimentales de prototypes présentées dans le chapitre IV nous conduisent à envisager des essais de détection.

Ces essais ont pour but, dans un premier temps, de confirmer la faisabilité d'un détecteur d'espèces chimiques à faible concentration en milieu gazeux en utilisant les ondes de Love. Dans un deuxième temps, une étude plus systématique des réponses des capteurs en présence de gaz, nous permettra d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu.

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord la cellule utilisée pour les détections et nous rappelons les caractéristiques des dispositifs à ondes de Love. Nous nous attachons ensuite au choix et au dépôt de la couche sensible. Enfin, nous présentons les tests effectués à Thalès Research and Technology (TRT) France (anciennement Laboratoire Central de Recherches de Thomson-CSF) pour la détection de Diméthylméthylphosphonate (DMMP) sous azote, et au Centre d'Etudes du Bouchet (CEB) pour la détection de Sarin (GB) et de DMMP sous air sec.

V.1 Dispositifs de test

V.1.1 La cellule de test sous gaz

Notre objectif, dans le cadre de ces travaux, étant la détection de composés organophosphorés toxiques, le plus grand soin doit être apporté à la conception et à la réalisation de la cellule de test. Celle-ci doit notamment être étanche et constituée de matériaux inertes, ne réagissant pas avec les composés utilisés.

Pour cette première étude des dispositifs à ondes de Love, nous avons utilisé le modèle de cellule déjà développé pour les dispositifs SAW [V.1] et SH-APM [V.2], de façon à pouvoir plus facilement comparer les résultats obtenus.

Le schéma de la cellule est représenté sur la Figure V-1. La photo de la Figure V-2 montre la base de la cellule de test dans laquelle est monté un dispositif à ondes de Love.

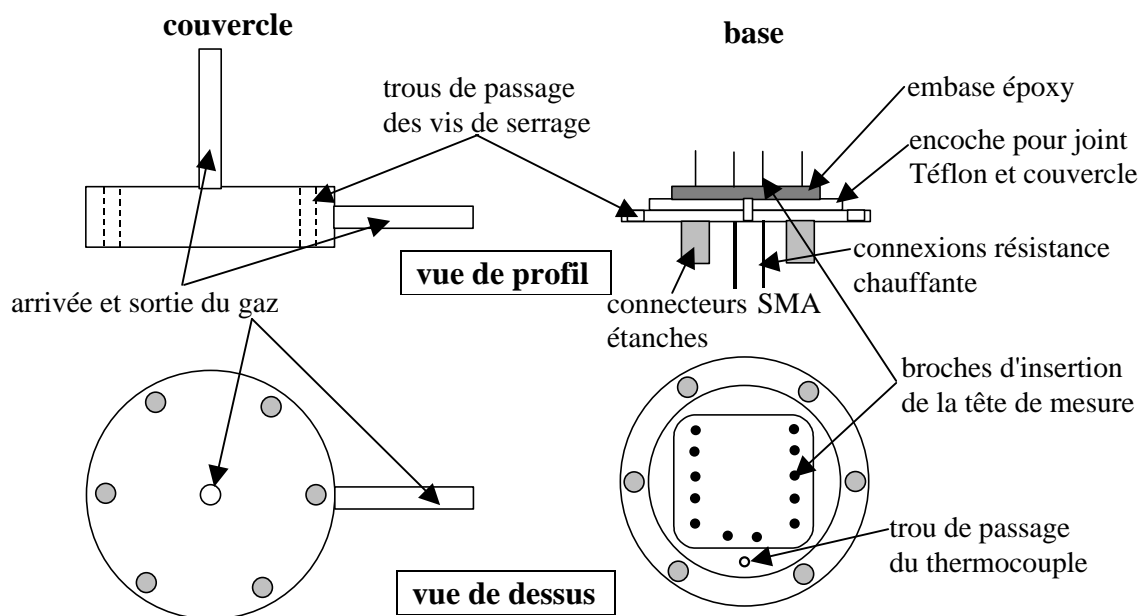


Figure V-1 : Schéma de la cellule de test sous gaz

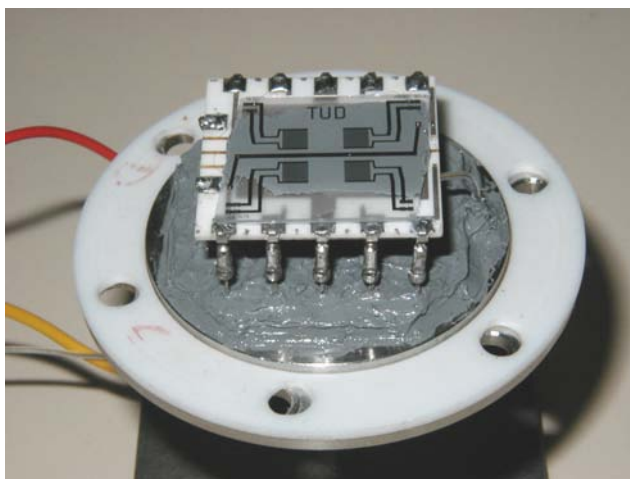


Figure V-2 : Cellule de test en milieu gazeux

V.1.2 Les dispositifs à ondes de Love appliqués à la détection de gaz

Parmi les dispositifs à ondes de Love que nous avons présentés dans le chapitre précédent (cf. Tableau IV-1), sept ont été appliqués à la détection en milieu gazeux, leurs caractéristiques sont indiquées dans le Tableau V-1.

N°	coupe du quartz	longueur d'onde λ (μm)	épaisseur de SiO_2 h (μm)	rapport h/λ	fréquence centrale (MHz)	nombre de dispositifs testés
1	ST	52	6	0,115	87	2
2	AT	52	4,6	0,088	92	1
3	ST	40	6	0,15	109	1
4	AT	40	6	0,15	111	1
5	AT	40	4,6	0,115	115	2

Tableau V-1 : Caractéristiques des dispositifs à ondes de Love testés sous gaz

D'après les résultats théoriques développés dans le chapitre III et adaptés dans le chapitre IV (cf. IV.4), rappelons que les dispositifs sur coupe AT sont susceptibles de présenter la meilleure sensibilité à l'effet de masse. De plus, nous avons établi que le rapport de l'épaisseur de couche guidante et de la longueur d'onde h/λ le plus favorable est 0,125. Remarquons que tous les dispositifs ont un rapport h/λ proche de cette valeur optimale, ce qui permet d'attendre une bonne sensibilité à l'effet de masse. Le dispositif n° 5 (Tableau V-1) est le plus proche d'une structure optimisée d'après les résultats théoriques, le dispositif n° 2 est celui dont le rapport h/λ est le plus éloigné de la valeur optimale. Rappelons également que le chapitre IV nous a permis de montrer, tant d'un point de vue théorique qu'expérimental, que les dispositifs sur coupe AT possédant un rapport h/λ proche de 0,1 sont peu sensibles à la température. C'est à nouveau le dispositif n° 5 qui s'en approche le plus.

Les résultats expérimentaux présentés dans ce qui suit pourront permettre de confirmer ou non ces remarques.

V.2 Choix de la couche sensible

Pour la détection de composés en milieu gazeux, les dispositifs à ondes de Love doivent être revêtus d'une couche sensible. Pour obtenir une bonne sensibilité, la couche choisie doit présenter la plus grande affinité possible vis-à-vis du composé à détecter, ainsi qu'une bonne sélectivité.

température ambiante le PLG est donc en phase élastomère, ce qui est très favorable à une bonne sorption de vapeurs.

degré de polymérisation	masse molaire de la chaîne	T _g (°C)	ρ (kg/m ³)
75-85	15500-17500	-17	1430

Tableau V-2 : Caractéristiques du PLG [V.4]

L'utilisation de la méthode présentée en annexe E permet de calculer le coefficient de partage (logK) du polymère vis-à-vis de différents solutés [V.6]. Les résultats sont présentés dans le Tableau V-3, pour l'acétone, l'éthanol, l'eau et le DMMP. Notons que le polymère présente un coefficient de partage plus élevé vis-à-vis du DMMP que des autres vapeurs, ce qui montre ses propriétés de sélectivité pour le DMMP.

	Acétone	Ethanol	H ₂ O	DMMP
log (K)	4,054	3,375	2,946	7,105

Tableau V-3 : Coefficients de partage (logK) entre le PLG et différents solutés

V.3 Dépôt de la couche sensible

V.3.1 Développement d'un banc de dépôt

Plusieurs techniques sont disponibles pour la réalisation de la couche sensible. Deux d'entre elles sont plus généralement utilisées, le dépôt par centrifugation "spin coating" et le dépôt par projection d'aérosol "spray coating". Nous avons retenu le dépôt par spray, pour sa facilité de mise en œuvre sur les dispositifs à ondes acoustiques, et aussi afin de favoriser une grande surface d'échange entre la couche sensible et le milieu de test.

Comme le montre la Figure V-4, cette technique de dépôt consiste à projeter sur la surface sensible du capteur la solution de polymère brumisée par un aérographe. Le dépôt peut se faire sur les dispositifs montés et câblés sans risque de détérioration des câblages électriques. De plus, l'utilisation d'un masque permet de limiter le dépôt au chemin acoustique. Cette technique permet d'obtenir des couches homogènes dont l'épaisseur va de quelques nanomètres à quelques microns.

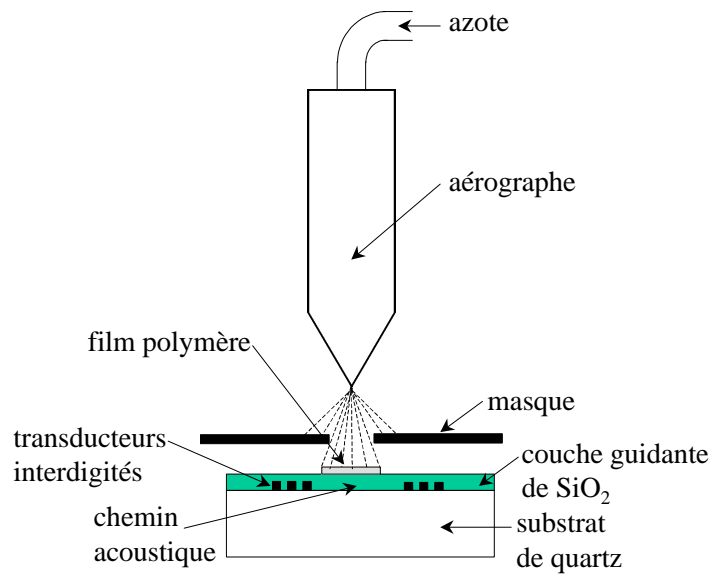


Figure V-4 :Technique de dépôt par aérographe

La principale difficulté de cette étape de dépôt de couches sensibles est l'obtention de couches reproductibles. Cela nécessite de fixer l'ensemble des paramètres de dépôt :

- positionnement du masque
- distance aérographe / capteur
- intensité du jet
- temps de dépôt
- concentration de la solution polymère / solvant

Pour obtenir une bonne reproductibilité de tous ces paramètres, nous avons conçu une platine permettant de fixer l'aérographe ainsi qu'un support propre à recevoir le capteur. Un support de masque adapté aux capteurs a également été réalisé. Enfin, de façon à pouvoir maîtriser le temps de dépôt, l'ouverture de l'aérographe est commandée précisément depuis un PC (via le port parallèle). D'autre part, il apparaît qu'à la mise en pression de l'aérographe, le jet n'est pas homogène. Aussi, nous avons ajouté au système un volet qui empêche le dépôt pendant le temps d'établissement du jet de l'aérographe, puis découvre le dispositif et permet un dépôt homogène. Ce volet est actionné par un vérin pneumatique piloté également depuis le PC. Ces éléments sont illustrés sur la Figure V-5 et une photo (Figure V-6) représente une vue complète du banc.

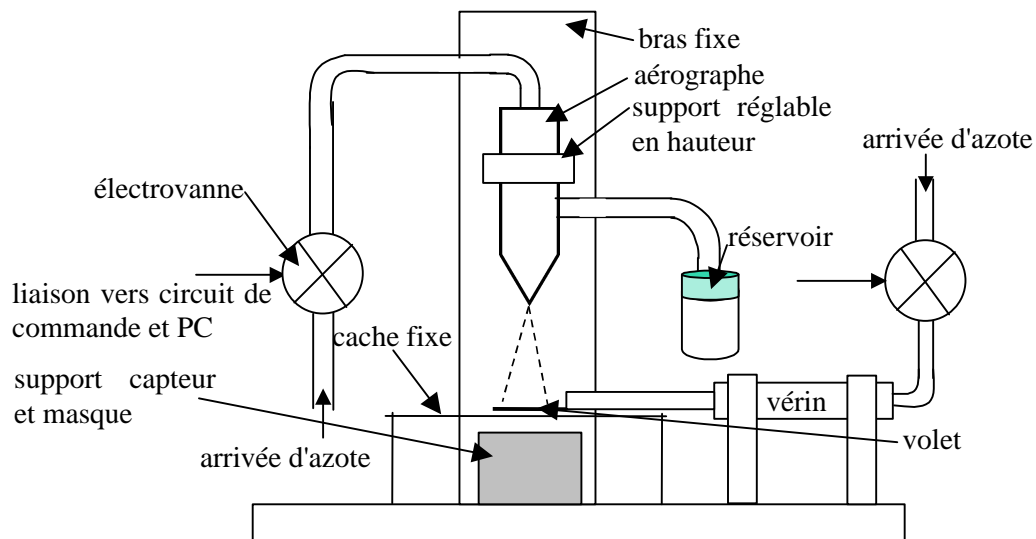


Figure V-5 : Schéma général du banc de dépôt

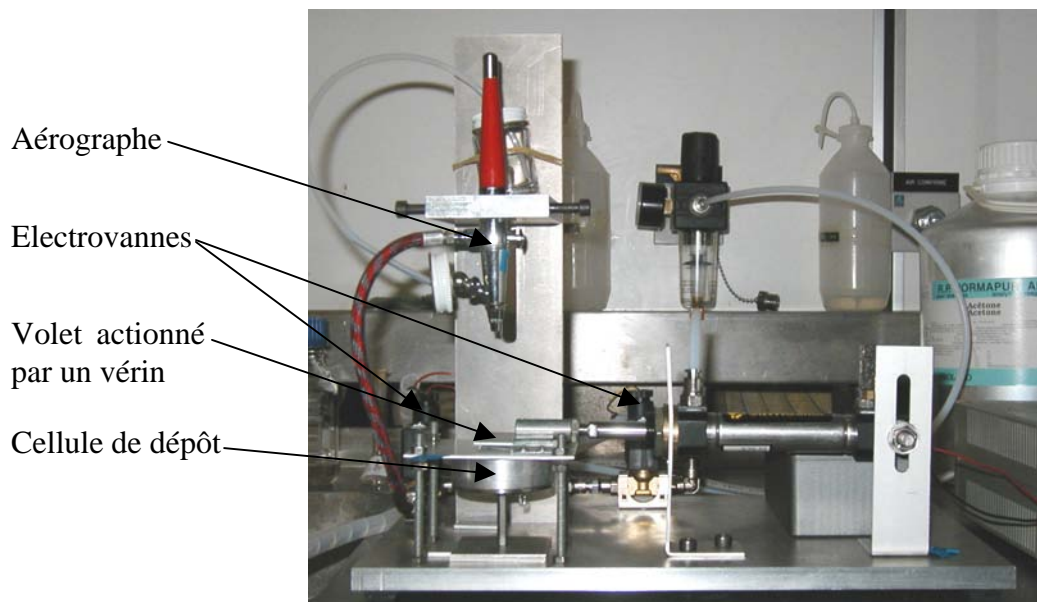


Figure V-6 : Banc de dépôt de couches sensibles

V.3.2 Accrochage des couches à la surface des dispositifs

Pour que la sorption de molécules polluantes dans la couche sensible provoque une perturbation efficace, il est nécessaire que cette couche soit homogène, d'une épaisseur suffisante et qu'elle présente une bonne tenue mécanique sur la couche guidante, support de la propagation de l'onde acoustique. Afin d'assurer une bonne adhérence de la couche sensible, son dépôt est précédé d'une étape de traitement de surface des dispositifs.

Le polymère sélectionné présente un caractère acide (présence de groupements OH). Un renforcement du caractère basique de la surface du SiO₂ pourra permettre de favoriser la création de liaisons hydrogène avec le polymère et donc l'adhérence et la mouillabilité. Ce traitement se décompose en deux étapes, une étape de nettoyage de la surface, puis une étape de silanisation.

➤ **Nettoyage des dispositifs**

Le nettoyage se fait au moyen d'une solution anionique concentrée à 2% en volume. Ce traitement avait été mis au point par l'équipe de TRT France pour les dispositifs SAW [V.4]. Ce nettoyage, agressif pour l'aluminium, est mieux adapté dans le cas des dispositifs à ondes de Love, dont les transducteurs sont protégés par la couche de SiO₂. La solution est appliquée localement sur la surface de SiO₂. Après 20 minutes de traitement, les dispositifs sont rincés à l'eau désionisée, puis séchés sous flux d'azote.

➤ **Traitement de surface - silanisation**

La silanisation consiste en l'obtention d'une fine couche de γ -Aptes (γ -aminopropyltriéthoxysilane), idéalement monomoléculaire, en surface du SiO₂. Quelques gouttes d'une solution à 3% en volume de γ -Aptes dans l'éthanol pur sont appliquées pendant 2 minutes. Les dispositifs sont ensuite rincés à l'éthanol pur, séchés sous flux d'azote, et un étuvage à 100°C pendant 10 minutes termine cette étape.

Toutes les étapes du traitement de surface sont réalisées sous hotte à flux laminaire, de manière à éviter toute pollution et perturbation susceptible de venir de l'extérieur. Une fois ces étapes réalisées, les dispositifs sont prêts pour le dépôt de la couche sensible de PLG.

V.3.3 Résultats de dépôts

Le PLG utilisé est en solution dans l'éthanol à 5%. Pour le dépôt il a été à nouveau dilué dix fois, pour obtenir une solution liquide compatible avec un dépôt par aérographe.

Pour chaque série, les dépôts sont réalisés à la suite sur un lot de dispositifs. L'ensemble de ces tests a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- Le relevé des réponses fréquentielles en transmission avant et après fonctionnalisation de la surface reste quasiment identique (cf. Figure V-7, mesure à l'analyseur de réseau).

- Après évaporation des solvants et stabilisation de la couche (une nuit), les réponses fréquentielles en transmission, gain et phase, sont de nouveau relevées à l'analyseur de réseau. Ces courbes sont comparées à celles relevées avant dépôt. La courbe de gain permet de vérifier qu'il n'y a pas d'augmentation significative des pertes après dépôt. La comparaison des courbes de phase, à phase constante, permet de calculer la chute de fréquence Δf_0 liée au dépôt de la couche sensible (cf. Figure V-8).
- Le nettoyage de la couche sensible (nettoyage à l'éthanol) permet de retrouver la réponse obtenue avant dépôt (cf. Figure V-8).

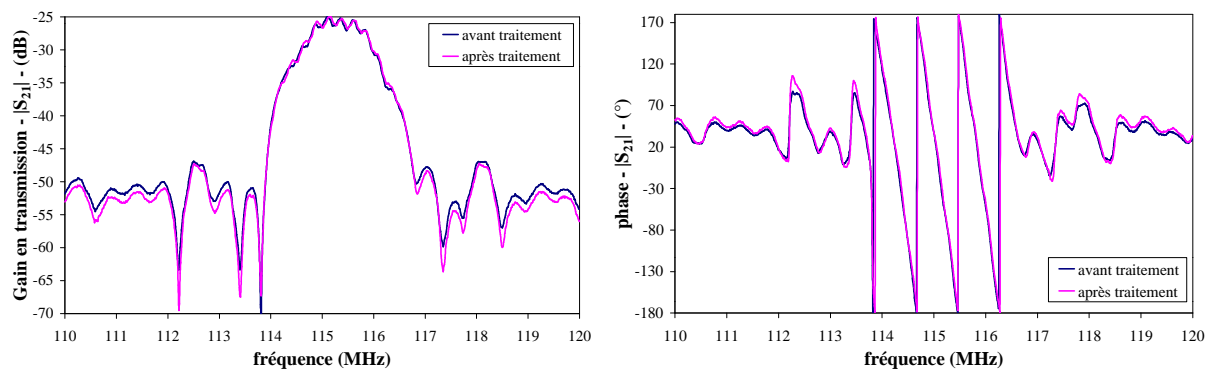


Figure V-7 : Réponse fréquentielle en transmission - S_{21} – gain et phase, avant et après traitement de surface
Dispositif n°5 (Tableau V-1)

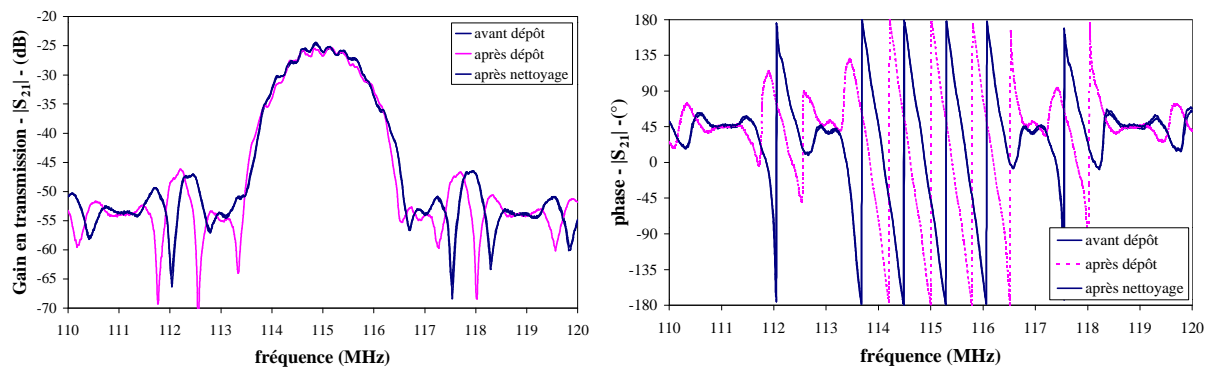


Figure V-8 : Réponse fréquentielle en transmission - S_{21} – gain et phase, avant et après dépôt de la couche sensible, puis après nettoyage de cette dernière.
Dispositif n°5 (Tableau V-1)

V.3.4 Evaluation de l'épaisseur de la couche sensible

Différentes méthodes peuvent permettre la mesure directe de l'épaisseur de fines couches, elles sont bien connues dans les procédés de l'électronique, mais la plupart sont difficilement

applicables à notre cas. Les méthodes par contact d'une pointe ne sont pas utilisables du fait de la structure élastomère de la couche, le contact risquant de détériorer la surface sensible. Les méthodes optiques, soit ne sont pas assez précises, soit sont inopérantes sur les structures transparentes, ce qui est le cas de l'assemblage quartz / SiO₂ / polymère. Quelques méthodes peuvent néanmoins être utilisées, comme la microscopie à force atomique (sans contact), ou la diffraction de rayons X. Des tests sont en cours avec ces deux méthodes et ils semblent prometteurs.

A ce stade, le seul moyen à notre disposition pour évaluer l'épaisseur de la couche sensible est une évaluation indirecte.

La manifestation visible du dépôt de la couche sensible est la variation de fréquence de l'oscillateur ainsi induite. Cette variation de fréquence est une image de l'épaisseur déposée. Nous avons vu dans le chapitre III qu'il est possible de calculer la variation relative de vitesse de phase due au dépôt d'une couche sensible (cf. III.2.3). De plus, nous avons montré dans le chapitre IV (cf. IV.4.2) que la variation relative de vitesse de phase est reliée à la variation relative de fréquence par l'expression :

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{V_g}{V_p} \frac{\Delta V}{V_p}$$

Reste à trouver l'épaisseur b de couche sensible qui conduit à la variation de fréquence effectivement observée. Cela suppose que tous les paramètres du modèle théorique sont connus. Ceux du quartz et de la couche guidante de SiO₂ ont été discutés dans le chapitre IV et sont fixés pour les dispositifs dont nous disposons. Pour ce qui est de la couche sensible constituée du polysiloxane PLG utilisé, celui-ci n'a fait l'objet que de très peu d'études. Sa masse volumique a été mesurée : $\rho_b = 1430 \text{ kg/m}^3$ [V.4]. Par contre, son module de rigidité élastique transverse n'est pas connu. Le polymère étant en phase élastomère, on peut cependant le situer entre 10^4 N/m^2 et 10^6 N/m^2 . Nous avons alors deux inconnues, le module de rigidité élastique transverse et l'épaisseur de la couche sensible.

Une série de dépôts similaires sur plusieurs des lignes de test a été réalisée à l'aide du banc mis au point. Les variations de fréquence obtenues, suite à ces dépôts supposés identiques, ont été confrontées aux simulations, en recherchant par le calcul théorique un couple (module de rigidité élastique transverse, épaisseur) valable pour l'ensemble des dispositifs testés.

fréquence centrale (MHz)	Δf_0 (kHz) au dépôt	$ \Delta f_0/f_0 $ (ppm)	Résultats théoriques $(V_g/V_p) \Delta V/V_p $ (ppm) pour différents modules transverses (1)		
			$\mu_b = 10^5$ N/m ² b = 14 nm	$\mu_b = 10^6$ N/m ² b = 24 nm	$\mu_b = 10^7$ N/m ² b = 27 nm
87	- 60	680	540	710	735
87	- 63	710	540	710	735
92	- 44	490	566	720	738
109	- 105	960	974	990	976,5
115	- 118	1025	1147	1050	1020
115	- 113	990	1147	1050	1020

(1) pour chaque valeur de module transverse, l'épaisseur donnant les résultats les plus proches de l'expérience a été retenue

Tableau V-4 : Résultats expérimentaux et théoriques après dépôt d'une couche de PLG ($\rho_b = 1430$ kg/m³)

Le Tableau V-4 donne les résultats obtenus pour un dépôt de PLG d'une durée de deux secondes. L'analyse des résultats théoriques indique que la réponse à l'effet de masse augmente avec la fréquence de fonctionnement du dispositif à ondes de Love, quel que soit le module de rigidité élastique transverse. D'autre part, l'augmentation de ce dernier a tendance à resserrer les écarts entre les différents dispositifs. La comparaison avec les résultats expérimentaux montre, d'une part, que ceux-ci évoluent conformément à la théorie (augmentation de la réponse avec la fréquence de fonctionnement), et d'autre part, que les valeurs de module de rigidité élastique transverse supérieures à 10^5 N/m² correspondent mieux à l'expérience. Nous avons également indiqué que le PLG étant en phase élastomère, son module élastique transverse se situe dans la gamme 10^4 à 10^6 N/m². Cela nous conduit à estimer que le module élastique transverse du PLG déposé ici est de l'ordre de $\mu_b = 10^6$ N/m². Ainsi, pour la couche présentée dans le Tableau V-4, les paramètres sont évalués à : $\mu_b = 10^6$ N/m² et $b = 24$ nm [V.7].

Pour finir, remarquons que le dispositif à 92 MHz présente une variation de fréquence inférieure à celle des dispositifs à 87 MHz, alors que la théorie prévoit le contraire. Cela s'est reproduit sur la plupart des séries de dépôt, ce qui nous conduit à l'hypothèse que le dispositif à 92 MHz est moins sensible que ce que nous pouvions attendre. D'autres vérifications seraient nécessaires toutefois pour confirmer ces éléments, et réellement mettre en cause la valeur de la sensibilité intrinsèque de ce dispositif.

V.4 Application à la détection de gaz organophosphorés

Nous présentons dans cette partie les résultats expérimentaux de tests de détection de composés organophosphorés menés sur les dispositifs à ondes de Love.

Les composés gazeux que nous avons pu tester sont le Sarin (GB) bien connu et le DMMP.

Les campagnes de tests se sont déroulées de la façon suivante :

- Tests préliminaires visant à démontrer la faisabilité de détecteurs à ondes de Love. Ces tests ont été effectués à Thalès Research and Technology (TRT) France sous DMMP (diméthylméthylphosphonate) simili du Sarin gaz neurotoxique. Ont été utilisés les dispositifs n° 2, 4 et 5 du Tableau V-1, revêtus de couches sensibles de PLG déposées sur place
- Tests systématiques visant à étudier la sensibilité des dispositifs à ondes de Love et les mécanismes d'interaction mis en jeu dans la réponse des capteurs. Ces tests ont été effectués au Centre d'Etudes du Bouchet (CEB) sous DMMP et Sarin (GB), avec la totalité des dispositifs présentés dans le Tableau V-1, équipés de couches sensibles de PLG déposées à l'IXL avec le banc de dépôt décrit précédemment.

V.4.1 Equipements utilisés

➤ Banc de dilution de TRT France

TRT France dispose d'une ligne à gaz automatisée entièrement dédiée au DMMP. Celui-ci se trouve à l'état liquide en cylindre, trois débitmètres commandés par PC permettent de contrôler la concentration de gaz polluant dans le gaz vecteur (azote) par dilutions successives. Le débit total est également contrôlé par un débitmètre.

Nous avons ainsi testé des concentrations de DMMP allant de 0,05 ppm à 0,4 ppm, avec un débit de 100 mL/min d'azote.

➤ Banc de dilution du CEB

Le banc de dilution du CEB est également entièrement automatisé, il permet de gérer simultanément plusieurs types de polluants et de contrôler leur hygrométrie ; le gaz vecteur est ici l'air sec. La concentration de gaz polluant est générée à partir de tubes à perméation, spécialement conçus pour ce banc de dilution. Ils sont maintenus dans un bain thermorégulé sous contrôle de débit et permettent de générer des concentrations sub-ppm avec une bonne précision. Un système à double dilution commandé par PC et des débitmètres massiques

permettent de fixer la concentration de polluant. Il est ainsi possible de programmer de grandes séries d'expériences entièrement automatisées et d'obtenir des résultats systématiques permettant de mieux comprendre le comportement des capteurs.

Nous avons conduit des tests avec un débit total de 250 mL/min, sous air sec, avec des concentrations de Sarin de 0,5 ppm à 12 ppm, et des concentrations de DMMP de 0,5 ppm à 8 ppm.

Pour tous les tests expérimentaux, les capteurs à ondes de Love sont montés dans la cellule de test présentée au début de ce chapitre (cf. V.1.1) et en configuration oscillateur. Une fois la cellule placée dans la ligne à gaz, le capteur est laissé sous balayage d'azote à TRT France et d'air sec au CEB jusqu'à stabilisation de l'oscillateur. A l'équilibre, des stabilités court terme de l'ordre du Hertz par seconde ont été obtenues sans difficulté.

V.4.2 Détection de DMMP

La série de mesures effectuée à TRT France nous a permis de démontrer la possibilité de conduire des détections de composés gazeux avec des capteurs à ondes de Love [V.6, V.8]. La Figure V-9 présente une réponse typique. On voit que la présence de gaz polluant induit une variation de fréquence quasiment immédiate, image des variations de la vitesse de phase de l'onde de Love. Les trois capteurs testés présentent le même type de réponse.

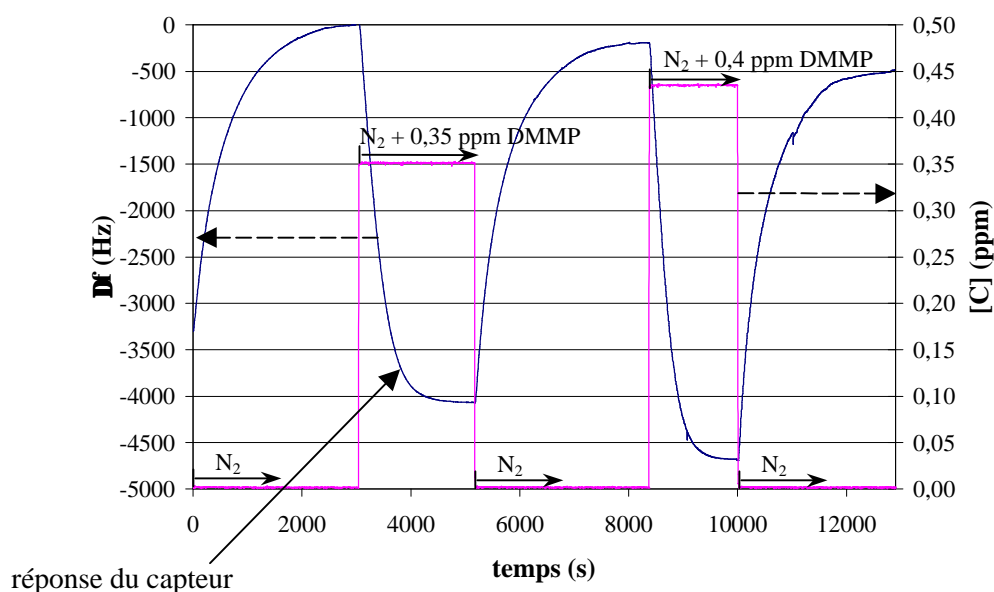


Figure V-9 : Réponse d'un capteur à ondes de Love à deux échelons de DMMP. (dispositif 2 (Tableau V-1), couche sensible : PLG ($\Delta f_0 = 73$ kHz), sous N_2 0,1 L·min⁻¹).

Ces premiers résultats très encourageants, nous ont conduit à envisager une étude plus systématique des capteurs à ondes de Love. Cela a pu être réalisé au CEB grâce au banc totalement automatisé. Ce sont les résultats obtenus dans ce cadre qui sont présentés dans ce qui suit. Notons que ces résultats pourront être comparés à ceux obtenus sous Sarin, puisqu'ils ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires.

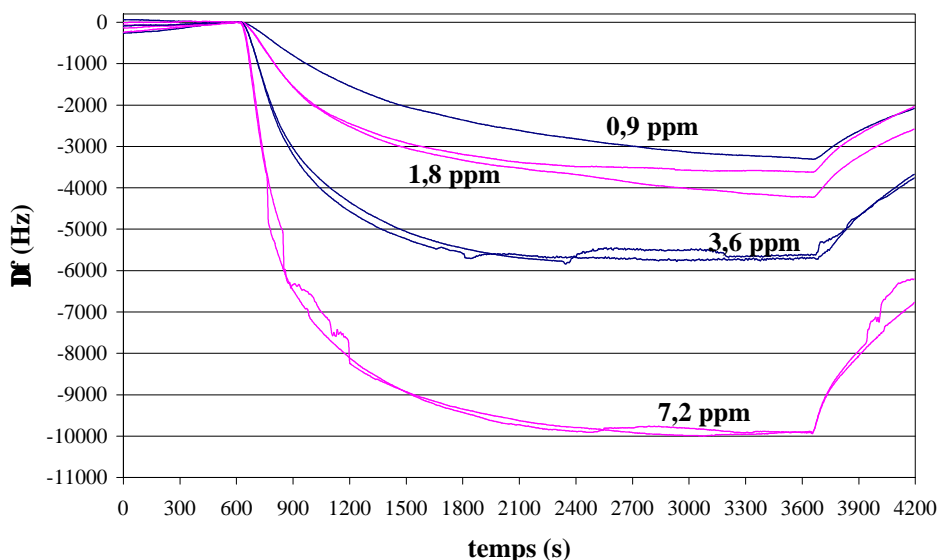


Figure V-10 : Réponse d'un capteur à ondes de Love à des échelons de concentration croissante de DMMP (1 ppm à 8 ppm)
(dispositif 3 (Tableau V-1), couche sensible : PLG ($\Delta f_0 = 108$ kHz), sous air sec $0,25$ L·min⁻¹)

La Figure V-10 montre la réponse du dispositif n° 3 à des échelons de DMMP de concentration croissante, en superposant les échelons et en ramenant à 0 toutes les courbes au moment de l'introduction du polluant, ceci afin de mieux les comparer entre elles. Les courbes montrent un temps de réponse important, avec 15 à 20 minutes avant de commencer à voir la stabilisation. Par ailleurs, ces réponses sont reproductibles et semblent proportionnelles à la concentration de gaz polluant. Ce dernier point est illustré sur la Figure V-11 qui reprend ces résultats ainsi que ceux obtenus pour les deux dispositifs n° 5, et donne la variation de fréquence relative en régime permanent en fonction de la concentration de DMMP.

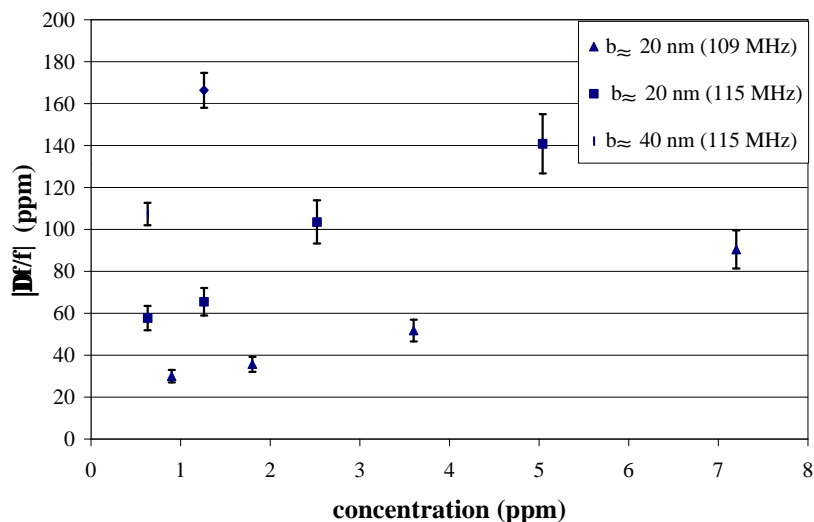


Figure V-11 : Variation relative de fréquence en fonction de la concentration de DMMP (les barres d'erreur représentent la dispersion sur l'ensemble des tests réalisés par rapport à la valeur moyenne)

Les courbes de la Figure V-11 semblent montrer une augmentation de fréquence relative quasi linéaire avec la concentration de gaz, mais il n'y a pas strictement proportionnalité (les courbes ne passent pas par 0). Des informations supplémentaires aux faibles concentrations sont nécessaires pour émettre des hypothèses quant aux mécanismes mis en jeu dans ces domaines. Nous pouvons remarquer aussi sur la Figure V-11 que le doublement de l'épaisseur de couche sensible sur le dispositif n° 5 à 115 MHz se traduit par une augmentation importante de la réponse du capteur, comme nous pouvions le prévoir. D'autre part, comme nous l'avons déjà souligné lors de l'étude de la sensibilité à l'effet de masse de la fréquence (cf. IV.4.3), la réponse des capteurs augmente avec la fréquence de fonctionnement. Nous obtenons donc des résultats en conformité avec les calculs théoriques.

Enfin, notons que les réponses des capteurs à ondes de Love présentent des variations de fréquence de plusieurs kilohertz pour 1 ppm de DMMP, et jusqu'à plus de 15 kHz pour 5 ppm de DMMP. Etant donné la bonne stabilité des oscillateurs, de un à quelques Hertz par seconde, une variation de fréquence de l'ordre de la centaine de Hertz est parfaitement détectable. Cela nous permet d'estimer le seuil de détection de DMMP des capteurs à ondes de Love, de 0,2 ppm pour le capteur le moins sensible (n° 3, 109 MHz) jusqu'à 0,01 ppm pour le capteur n° 5 (115 MHz) recouvert de la couche sensible la plus épaisse (≈ 40 nm). Cela confirme la très bonne sensibilité des capteurs à ondes de Love, meilleure que ce qui avait pu être obtenu avec des capteurs SAW jusqu'ici les plus sensibles en milieu gazeux. Il apparaît également qu'une étude plus complète de l'influence de l'épaisseur de la couche sensible

pourra permettre d'optimiser la réponse des capteurs et d'améliorer encore le seuil de détection.

V.4.3 Détection de Sarin (GB)

Les tests sous Sarin ont tous été effectués au CEB, seul habilité à manipuler ce gaz particulièrement toxique.

La Figure V-12 représente des réponses typiques obtenues sous Sarin. Nous pouvons noter dès à présent la moins bonne sensibilité des capteurs au Sarin (environ 7 kHz à 5 ppm avec le dispositif à 115 MHz revêtu de la couche sensible fine).

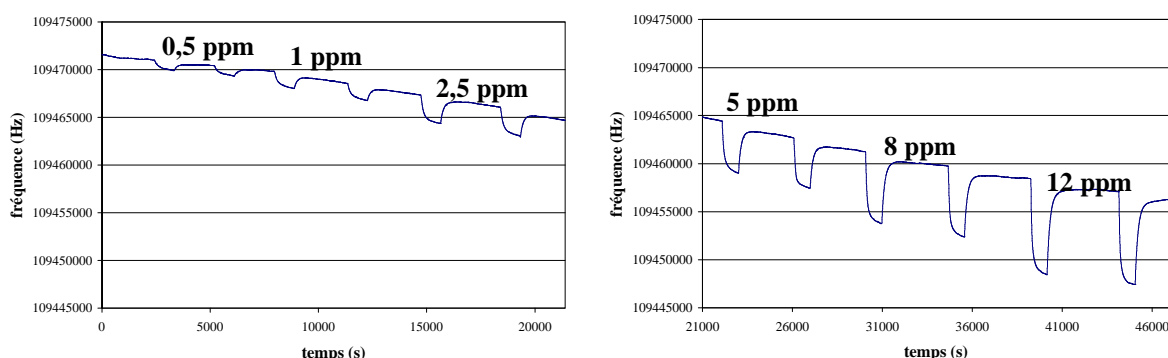


Figure V-12 : Réponse à des échelons de Sarin (chaque concentration est doublée) (dispositif n° 3 (Tableau V-1), couche sensible : PLG ($\Delta f_0 = 138$ kHz), sous air sec $0,25$ L·min⁻¹).

La Figure V-13 présente les mêmes réponses en superposant les échelons comme précédemment. Nous pouvons noter de nouveau la bonne reproductibilité de la réponse des capteurs pour une même concentration de gaz polluant, ainsi que l'augmentation de la variation de fréquence en régime permanent avec la concentration de gaz [V.7]. Les temps de stabilisation sous Sarin sont sensiblement plus courts que sous DMMP, puisque l'on commence à voir le début de stabilisation après environ 5 minutes seulement.

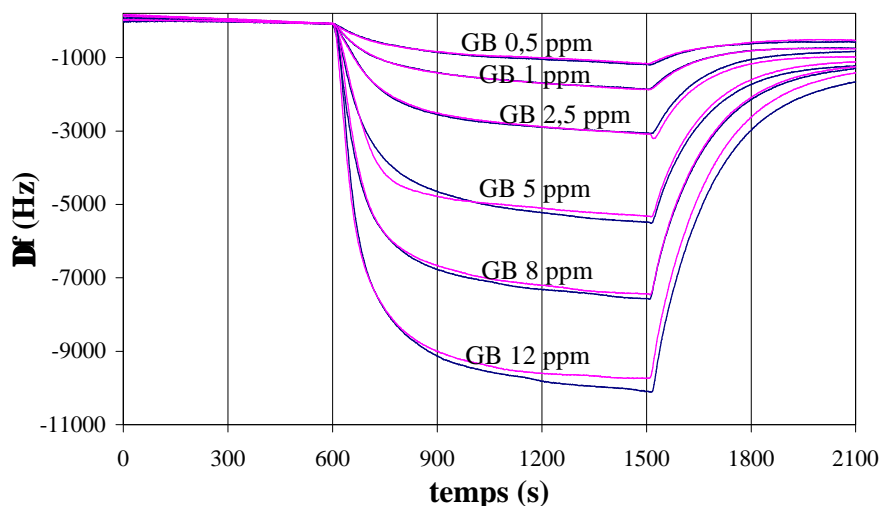


Figure V-13 : Réponses à des échelons de Sarin de concentrations 0,5 ppm à 12 ppm (dispositif n° 3 (Tableau V-1), couche sensible : PLG ($\Delta f_0 = 138$ kHz), sous air sec $0,25$ L·min⁻¹).

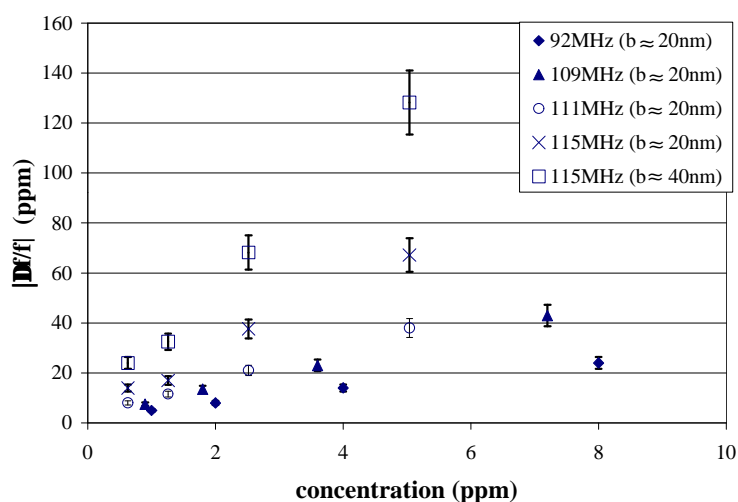


Figure V-14 : Variation relative de fréquence en fonction de la concentration de Sarin (les barres d'erreur représentent la dispersion sur l'ensemble des tests réalisés par rapport à la valeur moyenne)

Comme dans le cas du DMMP, les variations relatives de fréquence en régime permanent obtenues avec l'ensemble des dispositifs (Figure V-14) augmentent quasi linéairement avec la concentration de gaz. Ainsi le dispositif n° 5 (115 MHz) est le plus sensible, et ce, à nouveau d'autant plus que la couche sensible est épaisse. Nous pouvons également remarquer que les dispositifs n° 3 (109 MHz) et n° 4 (111 MHz) qui se différencient uniquement par la coupe du substrat de quartz (longueur d'onde et épaisseur de couche guidante identiques) ont des réponses très proches avec un avantage pour la coupe AT (n° 4, 111 MHz) comme nous l'avions prévu théoriquement.

Nous pouvons noter à nouveau que, si ces courbes semblent quasi linéaires en fonction de la concentration de gaz, elles ne semblent pas tout à fait proportionnelles à celle-ci, contrairement à ce que pouvait laisser supposer l'hypothèse d'un effet gravimétrique pur aux faibles concentrations. Ici encore, des informations supplémentaires aux faibles concentrations sont nécessaires pour émettre des hypothèses quant aux mécanismes mis en jeu. Quelques tests ont été effectués à 0,5 ppm de Sarin, ils semblent indiquer un infléchissement des courbes ; cela pourrait signifier qu'à partir de concentrations de l'ordre du ppm, il apparaît un début de saturation de la couche, et/ou des mécanismes d'interaction supplémentaires, superposés à l'effet gravimétrique et de sens opposé. Cependant les tests sont trop peu nombreux pour permettre une analyse plus fine.

D'autre part, les réponses obtenues sous Sarin sont plus faibles que celles obtenues avec le DMMP pour des concentrations de polluant équivalentes. Le seuil de détection est donc également moins bon. Toujours en extrapolant les courbes aux faibles concentrations de polluant, il peut ici être évalué à 0,3 ppm pour le capteur le moins sensible (92 MHz, $b \approx 20$ nm), et il se réduit à 0,03 ppm pour le dispositif le plus sensible (115 MHz, $b \approx 40$ nm).

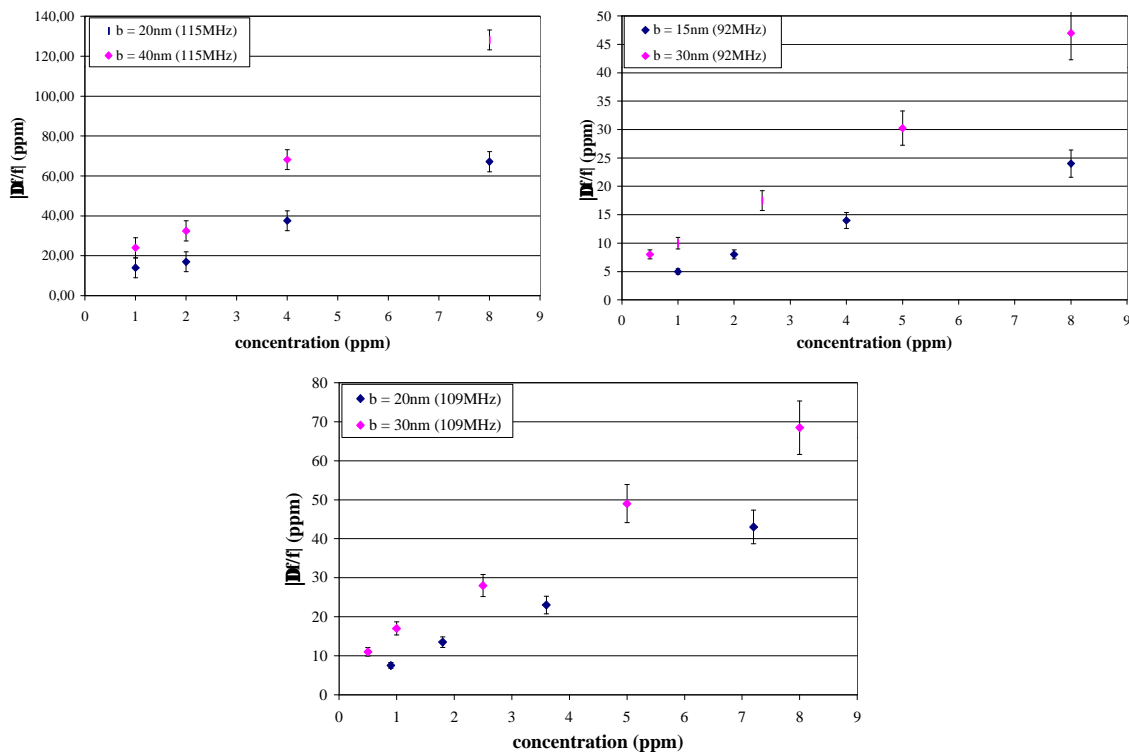


Figure V-15 : Comparaison des réponses des capteurs n° 2, 3 et 5 (Tableau V-1) pour deux épaisseurs de couches sensibles

La Figure V-15 donne les réponses relatives en régime permanent de trois capteurs pour deux épaisseurs de couche sensible. La variation de fréquence augmente bien avec l'épaisseur de couche sensible, de façon quasi-proportionnelle en première approximation, comme cela semblait déjà être le cas avec le DMMP (cf. Figure V-11). Cela nous permet de tirer quelques enseignements sur les mécanismes d'interactions gaz polluant / couche polymère. En effet, l'influence de l'épaisseur de couche sensible implique que le polluant pénètre dans le volume du polymère, et donc nous oriente vers des interactions de type volumique entre le polymère et le polluant, ici le Sarin. Cette remarque nous incite à étudier plus précisément la diffusion des deux gaz dans le polymère, les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe suivant.

V.4.4 Comparaison des résultats sous DMMP et sous Sarin

Nous avons déjà remarqué des différences notables entre les résultats obtenus au niveau de la sensibilité des capteurs sous Sarin et sous DMMP. Il paraît intéressant de compléter ces remarques en analysant aussi la cinétique de ces réponses, et en donnant quelques hypothèses raisonnables pouvant expliquer ces différences.

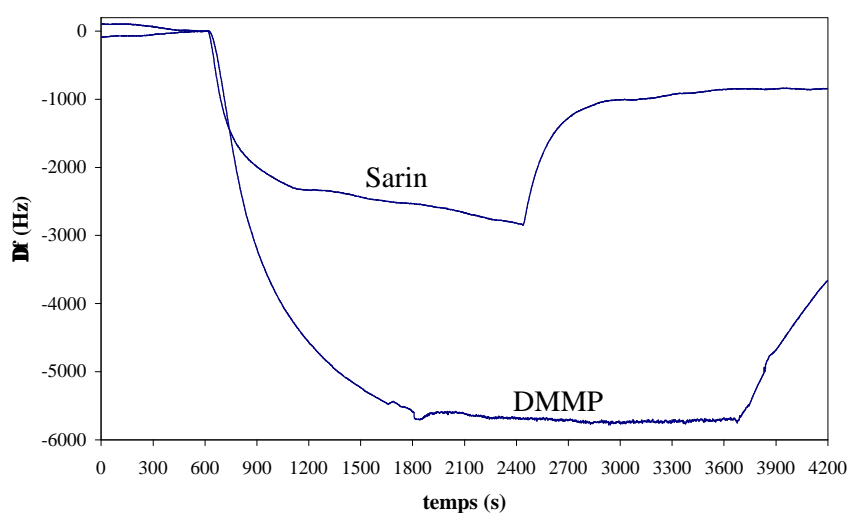


Figure V-16 : Réponses à un échelon de 4 ppm de Sarin et de DMMP (dispositif n° 3 (Tableau V-1), couche sensible : PLG ($b \approx 20$ nm)), sous air sec $0,25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$).

La Figure V-16 montre la réponse d'un capteur à deux échelons de même concentration (4 ppm), l'un de Sarin et l'autre de DMMP. Le DMMP provoque une réponse beaucoup plus importante que le Sarin, alors que le DMMP est un simili du Sarin, utilisé pour démontrer la

validité des détecteurs de ce composé hautement toxique et de ce fait d'utilisation particulièrement restreinte et réglementée. De plus, si l'on compare les cinétiques des réponses avec ces deux gaz, il apparaît de façon générale que l'équilibre est atteint plus rapidement pour le Sarin que pour le DMMP. Il semble aussi que la pente à l'origine des réponses soit souvent différente, avec une réponse légèrement plus rapide pour le Sarin que pour le DMMP. Ces éléments montrent l'existence de différences dans la sorption et les interactions de chacun des deux gaz avec la couche sensible de PLG.

V.4.4.1 Diffusion dans la couche sensible

Afin de préciser ces différences, nous proposons de caractériser la réponse des capteurs en présence de chaque gaz polluant, en supposant que le phénomène de sorption des molécules dans la couche de PLG est géré par un mécanisme de diffusion et en déterminant le coefficient de diffusion associé [V.6].

➤ Base théorique

Nous considérons ici une diffusion dans une couche plane délimitée par deux interfaces ($z = 0$ et $z = b$, avec b l'épaisseur de la couche). L'interface couche sensible / couche guidante ($z = 0$) constitue une barrière de diffusion, la couche guidante étant considérée comme une membrane imperméable aux molécules de gaz.

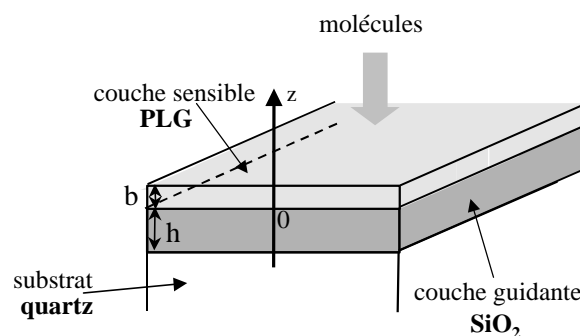


Figure V-17 : Structure des dispositifs à ondes de Love avec sorption de molécules dans la couche sensible suivant l'axe des z

D'après J. Crank [V.9], lors d'une diffusion dans une couche d'épaisseur constante, la loi de Fick s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (\text{V-1})$$

Avec :

C la concentration des molécules qui diffusent

D le coefficient de diffusion

z la direction du phénomène de diffusion (cf. Figure V-17)

On considère également les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \text{ en } z = 0 \text{ (surface du SiO}_2 \text{ imperméable)} \\ C = \text{constante} = C_1 \text{ en } z = b \\ C = 0 \text{ à } t = 0 \end{cases}$$

La diffusion suit une loi de Fick [V.9], si la réponse du capteur tracée en fonction de la racine du temps est linéaire à l'origine.

Dans le cas particulier où le coefficient de diffusion D est constant, l'expression suivante est solution de l'équation V-1 :

$$C = \frac{A}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{z^2}{4D} t\right) \quad (\text{V-2})$$

Où A dépend de la distribution initiale des espèces.

Il est également possible de trouver des solutions de l'équation V-1 par la méthode de séparation des variables, en posant :

$$C = Z(z)T(t)$$

Ce qui induit des solutions de la forme :

$$C = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \sin \lambda_m z + B_m \cos \lambda_m z) \exp(-\lambda_m^2 D t) \quad (\text{V-3})$$

Avec A_m et B_m des constantes à déterminer avec les conditions initiales.

Le rapport entre la masse d'espèces diffusée au temps t ($M(t)$) et la masse diffusée au bout d'un temps infini (M_∞ , masse diffusée à l'équilibre) s'écrit :

$$\frac{M(t)}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4b^2}\right) \quad (\text{V-4})$$

➤ Détermination du coefficient de diffusion dans le PLG

Dans le cadre des capteurs à ondes acoustiques, si l'on considère un effet gravimétrique pur, la diminution de fréquence mesurée est une image directe de la masse de molécules diffusée dans le polymère ($\Delta f = k\Delta m$). Ou encore, si nous reprenons les notations de J. Crank [V.9] :

au temps t , $\Delta f(t) = kM(t)$

pour un temps infini, $\Delta f_{\infty} = kM_{\infty}$

Nous pouvons relier le rapport $M(t)/M_{\infty}$ donné par l'expression V-4 et les variations de fréquence de l'oscillateur mesurées expérimentalement. D'autre part, pour le calcul du coefficient de diffusion D , nous utilisons le fait que le tracé des courbes en fonction de la racine carrée du temps est linéaire à l'origine, et que la pente initiale de la loi de Fick s'écrit :

$$p = \frac{4}{b} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2}$$

On a alors une expression linéaire valable jusqu'à $M(t)/M_{\infty} = 1/2$ environ d'après [V.9] :

$$\frac{M(t)}{M_{\infty}} = \frac{\Delta f(t)}{\Delta f_{\infty}} = \frac{4}{b} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \sqrt{t} \quad (\text{V-5})$$

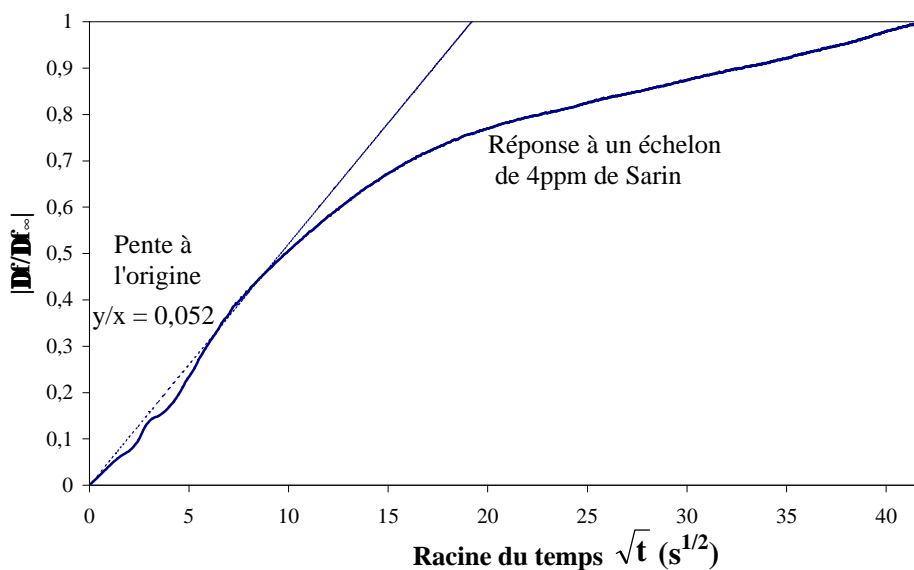


Figure V-18 : Variation de la fréquence normalisée en fonction de la racine du temps lors de la détection de Sarin (4 ppm)

(dispositif n° 2 (Tableau V-1), couche sensible : PLG ($b \approx 15$ nm)), sous air sec $0,25$ L·min⁻¹).

La Figure V-18 donne la réponse du dispositif n° 2 à un échelon de 4 ppm de Sarin en fonction de la racine carrée du temps. La réponse est normalisée par la variation de fréquence à l'équilibre pour correspondre à l'expression V-5. L'évolution est bien linéaire à l'origine ce qui est compatible avec l'hypothèse d'une diffusion Fickienne ; la pente de la droite permet de calculer le coefficient de diffusion :

$$D = \pi \left(\frac{pb}{4} \right)^2 \quad (\text{V-6})$$

Nous avons calculé ce coefficient de diffusion dans le PLG pour des échelons de Sarin et de DMMP, ainsi que pour plusieurs épaisseurs de polymère, les résultats sont résumés dans le Tableau V-5. Les résultats sont donnés pour chaque gaz et non pas en fonction de leur concentration car les calculs n'ont pas montré de dépendance significative du coefficient de diffusion à la concentration.

Épaisseur de PLG (nm)	D (10 ⁻¹⁹ m ² /s) Sorption		D (10 ⁻¹⁹ m ² /s) Désorption	
	Sarin	DMMP	Sarin	DMMP
15	1		1,9	
20	1,5	0,9	1,9	1,5
40	6	2,5	7	3,5

Tableau V-5 : Coefficients de diffusion du Sarin et du DMMP dans le PLG

Les résultats du Tableau V-5 appellent plusieurs commentaires. D'abord, nous pouvons noter que l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion est constant, ce qui vient du fait que les molécules testées sont de nature voisine. Cependant, le coefficient de diffusion obtenu pour le Sarin est supérieur à celui du DMMP lors de la sorption et lors de la désorption des molécules : le Sarin diffuse plus rapidement dans le PLG, il est également désorbé plus facilement. Cette remarque est à mettre en relation directe avec la différence de cinétique observée sur les réponses de la Figure V-16. Par ailleurs, ce coefficient de diffusion dépend significativement de l'épaisseur de la couche de PLG, une couche plus épaisse semble favoriser la pénétration des molécules. Cela confirme également l'hypothèse d'interactions volumiques entre le polymère et les composés organophosphorés, qui s'ajoutent au mécanisme de diffusion pure. Nous pouvons noter enfin que la désorption est plus rapide que la sorption dans les deux cas, ce qui est favorable pour la réalisation de dispositifs réutilisables.

V.4.4.2 Hypothèses concernant les interactions gaz / polymère

Nous venons de voir que l'hypothèse d'une diffusion pure de chacun des deux gaz dans le PLG ne semble pas vérifiée. Le coefficient calculé précédemment peut cependant être représentatif d'un coefficient que l'on pourrait dénommer "de pénétration", qui permet

d'expliquer la légère différence de cinétique observée au début de la réponse des capteurs : le Sarin diffuse plus rapidement que le DMMP dans le PLG.

Ce résultat peut également être interprété du point de vue des interactions gaz / polymère et indique une différence non négligeable entre le Sarin et le DMMP. Nous émettons ainsi d'autres hypothèses pour expliquer l'affinité plus importante du polymère avec le DMMP. En analysant les différences entre les formulations chimiques des molécules de Sarin et de DMMP, il apparaît en particulier pour le Sarin un groupement en C_3H_7 et un atome de fluor, alors que le DMMP comporte à leurs places deux groupements avec un seul atome de carbone chacun. Ce groupement en C_3 , et sans doute plus encore la présence du fluor, pourraient rendre le Sarin moins réactif que le DMMP, justifiant une réponse des capteurs en régime permanent moins grande dans le cas du Sarin.

Ainsi dans le cas du Sarin, la bonne diffusion des molécules dans le polymère se traduirait par l'établissement assez rapide d'un équilibre sorption/désorption, et donc par une stabilisation plus rapide de la réponse des capteurs. Pour le DMMP, des interactions chimiques plus faciles et donc plus nombreuses pourraient s'ajouter à l'équilibre précédent : l'effet de masse global s'en trouverait augmenté, mais avec un équilibre plus long à atteindre, du fait d'une moins bonne diffusion des molécules dans le polymère. La diffusion pourrait être ralentie du fait même de l'existence de ces interactions chimiques.

Enfin, nous ne pouvons terminer cette étude sans évoquer les limites du modèle théorique de l'effet de masse pur. En effet, nous avons considéré jusqu'ici que la réponse des capteurs est due à l'effet gravimétrique induit par l'introduction de molécules de gaz dans la couche sensible, modélisé par une augmentation de la densité de cette couche. Or, comme le proposent Grate *et al.* [V.10], ainsi que Lucklum *et al.* [V.11], il est vraisemblable que d'autres effets interviennent aussi dans la réponse des capteurs. La sorption de gaz dans une couche polymère peut en effet induire des changements de plusieurs de ses caractéristiques. L'équipe de Grate présente ainsi la possibilité d'un gonflement de la couche, qui pourrait se répercuter à son tour par une diminution de son module de rigidité élastique transverse. Par ailleurs, l'ensemble des paramètres modélisant la structure peut avoir une influence sur la sensibilité gravimétrique elle-même (comme cela a été démontré théoriquement au chapitre III), sans qu'il y ait nécessairement variation de ces paramètres au moment de la détection.

Il semble donc qu'une interprétation rigoureuse des réponses des capteurs en présence de gaz nécessite une modélisation plus complète qui prenne notamment en compte les paramètres viscoélastiques de la couche sensible et permette de connaître leur influence sur la réponse des capteurs [V.12]. Les avancées dans ce domaine devront pouvoir être confrontées à de nombreux résultats expérimentaux, afin de mieux identifier les mécanismes physico-chimiques d'interaction entre polluants et couches sensibles. Par exemple, pour appréhender l'influence d'une éventuelle variation de viscosité de la couche sensible au cours des tests sous gaz, il pourrait être intéressant de conduire certains tests en contrôlant la réponse des capteurs à l'analyseur de réseau. Une variation de viscosité du polymère en présence de polluant pourrait être décelée par l'apparition de pertes supplémentaires sur la courbe de gain, avec un seuil de sensibilité à définir toutefois. De façon générale, la séparation des grandeurs d'influence afin de mieux analyser les mécanismes d'interaction mis en jeu, est très délicate expérimentalement.

V.4.5 Comparaison avec les autres dispositifs à ondes acoustiques

Nous avons testé au CEB, en même temps que les dispositifs à ondes de Love, un dispositif SAW recouvert de la même couche sensible déposée dans les mêmes conditions sur le banc de l'IXL. Cela nous permet de comparer les réponses dans des conditions très similaires. Les sensibilités obtenues sont aussi comparées à celles obtenues par I. Esteban [V.2] avec des dispositifs SH-APM, également sur le banc de test du CEB, avec le même matériau sensible.

Dispositif	Fréquence centrale (MHz)	Concentration de Sarin (ppm)	Diminution de fréquence expérimentale (Hz)	Sensibilité (ppm) $ \Delta f/f * 1/[C] $
Love	115	2	2000	8,7
SAW	98	2	200	1
SH-APM	118	2	110	0,5

Tableau V-6 : Sensibilité expérimentale des dispositifs à ondes de Love, SAW et SH-APM

Le Tableau V-6 donne les sensibilités expérimentales au Sarin des trois types d'ondes pour une épaisseur de couche sensible évaluée à environ 20 nm dans les trois cas. Ces résultats confirment la meilleure sensibilité des dispositifs à ondes de Love par rapport aux autres dispositifs à ondes acoustiques étudiés au laboratoire. Cette sensibilité pourrait être favorisée, en plus des améliorations intrinsèques dues à l'utilisation des ondes de Love, par une

meilleure interface SiO_2 / couche sensible, liée à une meilleure fonctionnalisation de la surface.

V.5 Conclusion

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre nous ont permis de démontrer la faisabilité d'un détecteur d'espèces chimiques à ondes de Love.

Avant de nous attacher aux résultats de détection proprement dits, nous avons montré l'importance du choix de la couche sensible, et de l'étude préalable permettant de sélectionner celle-ci. Le développement d'un banc de dépôt automatisé et la mise au point d'un protocole de dépôt précis ont ensuite permis de déposer des couches dont la reproductibilité est grandement améliorée.

Les capteurs à ondes de Love ont été testés expérimentalement pour la détection de DMMP et de Sarin en collaboration avec le CEB. Les résultats obtenus confirment nos attentes quant à la sensibilité de ces capteurs. La meilleure sensibilité des dispositifs sur coupe AT, prévue théoriquement, est vérifiée, ainsi que son augmentation avec la fréquence de fonctionnement des dispositifs. De plus, les résultats confirment la meilleure sensibilité des dispositifs à ondes de Love par rapport aux dispositifs SAW et SH-APM, avec des avantages supplémentaires, comme d'offrir la possibilité d'un fonctionnement en milieu liquide, et de présenter une configuration protégeant les structures interdigitées par la présence de la couche guidante.

L'analyse des résultats expérimentaux, aussi bien sous DMMP que sous Sarin, nous a permis de mettre en évidence des différences entre ces deux composés, ce qui nous a conduit à émettre un certain nombre d'hypothèses pouvant expliquer l'allure des courbes.

D'une part, l'hypothèse d'un mécanisme de diffusion pure et la détermination du coefficient de diffusion associé de chacun des gaz dans le PLG montre que leurs cinétiques de sorption et de désorption sont différentes : le Sarin diffuse plus rapidement que le DMMP dans le PLG. Cela permet de comprendre les écarts entre les réponses à l'origine, mais n'explique pas le fait que le DMMP induise de plus grandes diminutions de fréquences. De plus, le fait d'obtenir une valeur pour ce coefficient de diffusion variant avec l'épaisseur de polymère contredit l'hypothèse d'un mécanisme de diffusion pure et amène à considérer l'existence d'interactions chimiques entre ces composés et le polymère. Les molécules de DMMP et de Sarin présentent en effet des différences de structure qui pourraient conduire à des interactions différentes

entre ces composés et le polymère. Ainsi, le DMMP pourrait interagir plus fortement avec le PLG et donner de meilleures réponses.

D'autre part, il paraît raisonnable d'envisager que l'effet de masse ne soit pas le seul effet à prendre en compte dans la réponse des capteurs. La présence de gaz dans le polymère peut également induire des modifications de ses propriétés mécaniques, comme une diminution du module de rigidité élastique transverse (lié au gonflement de la couche), ou des variations de viscosité. La possibilité de prendre en compte dans le modèle l'ensemble de ces paramètres fait l'objet du travail de thèse d'Ollivier Tamarin, qui développe à cet effet une approche avec une résolution numérique [V.12]. Ses travaux concernent également la possibilité d'appliquer les ondes de Love à la détection en milieu liquide et complètent ceux développés dans ce mémoire. Toutefois, la séparation de ces paramètres d'un point de vue expérimental reste un enjeu délicat.

Il apparaît finalement que le modèle analytique utilisé ici nous a permis de déterminer les caractéristiques de dispositifs optimisés vis-à-vis de la détection chimique. Malgré les écarts observés les tendances sont respectées, et par exemple, le dispositif n° 5 (115 MHz) prévu comme le plus sensible a tenu ses promesses. La modélisation analytique conserve des atouts majeurs : sa rapidité et la simplicité d'utilisation permettent d'optimiser les dispositifs à ondes de Love, même si elle ne permet pas d'étudier l'ensemble des mécanismes susceptibles d'être mis en jeu lors de la détection chimique.



CONCLUSION

Cette étude, qui s'inscrit dans la dynamique de recherche du laboratoire IXL dans le domaine des capteurs à ondes acoustiques, a permis de montrer la très bonne sensibilité des capteurs à ondes de Love, tant d'un point de vue théorique qu'expérimental. A ce jour, ce type de propagation permet d'obtenir des performances qui dépassent de loin celles des autres types et en particulier celles des SAW.

Nous avons d'abord proposé un état de l'art des capteurs à ondes acoustiques. Cela nous permet de situer les dispositifs à ondes de Love dans un contexte plus général d'étude de la sensibilité des divers types d'ondes acoustiques existants. Il en ressort que les ondes de Love réunissent les avantages d'une excellente sensibilité gravimétrique et d'une possibilité d'utilisation en milieu liquide.

De manière à bien comprendre les propriétés des ondes de Love, nous avons développé un modèle théorique qui utilise une résolution analytique des équations de propagation dans une structure multicouche (substrat de quartz, couche guidante de SiO₂, couche sensible). La relation de dispersion obtenue prend en compte les paramètres mécaniques de tous les matériaux mis en jeu, et permet d'étudier analytiquement leur influence sur la réponse des capteurs, ce qui n'était pas le cas des études proposées dans la littérature.

Cette démarche a pour but d'étudier non seulement les mécanismes de propagation des ondes de Love mais aussi les mécanismes d'interaction susceptibles d'intervenir lors des détections. En particulier, cela a permis de définir les caractéristiques de dispositifs optimisés vis-à-vis de la sensibilité gravimétrique, et présentant une faible dépendance vis-à-vis de la température :

- Substrat de quartz de coupe AT
- Epaisseur de couche guidante et longueur d'onde telles que h/λ soit proche de 0,1.

Les paramètres de la couche sensible ont également été pris en compte. Le modèle indique notamment que son module de rigidité élastique transverse a une influence importante sur la sensibilité à l'effet de masse, avec une forte augmentation de celle-ci pour les matériaux élastomères.

Des prototypes ont été caractérisés électriquement, puis montés en oscillateur avec une stabilité court-terme de l'ordre du Hertz par seconde pour une fréquence proche de 100 MHz. L'étude théorique de l'influence de la température a été validée expérimentalement.

La faisabilité de ce capteur de gaz a ensuite été démontrée à travers la détection de composés organophosphorés, DMMP et Sarin, en collaboration avec le Centre d'Etudes du Bouchet (DGA – DCE). Les résultats obtenus confirment nos attentes quant à la très bonne sensibilité des capteurs à ondes de Love par rapport aux dispositifs SAW et SH-APM. L'optimisation des dispositifs (coupe du quartz, épaisseur de couche guidante ...) en utilisant la résolution analytique proposée a ainsi été validée.

Cette étude expérimentale nous a aussi permis de nous intéresser au choix et au procédé de dépôt de la couche sensible dans le cadre d'une collaboration étroite avec TRT France. Un dialogue fructueux a ainsi été engagé concernant la détermination des affinités entre le polymère choisi comme couche sensible et les gaz à détecter, ainsi que leur pertinence dans le cadre spécifique des capteurs à ondes acoustiques. La reproductibilité des couches sensibles a été améliorée en développant un banc de dépôt automatisé.

Ces différents éléments ont permis d'engager une étude des différents mécanismes d'interactions susceptibles d'intervenir dans la réponse des capteurs.

- L'étude de la diffusion du Sarin et du DMMP dans le PLG a permis de montrer que leurs cinétiques (de sorption et de désorption) sont différentes : le Sarin pénètre plus rapidement que le DMMP.
- La sensibilité des capteurs au DMMP est plus grande que celle au Sarin. Les molécules de DMMP et de Sarin présentent des différences de structure qui pourraient conduire à des interactions différentes entre ces composés et le polymère. Ainsi, le DMMP pourrait interagir plus fortement avec le PLG et conduire à des variations de fréquence plus importantes.
- L'effet de masse n'est certainement pas le seul effet à prendre en compte dans la réponse des capteurs. La présence de gaz dans le polymère peut également induire des changements de ses propriétés mécaniques, par exemple, une diminution du module de rigidité élastique transverse (lié au gonflement de la couche).

Ces éléments ouvrent un vaste chantier d'étude et de séparation des différents mécanismes de perturbation ainsi que de la quantification de chacun d'eux. Cela constitue une de nos perspectives proches et devient incontournable lors de l'application des ondes de Love en milieu liquide.

Ollivier Tamarin, qui conduit des travaux de recherche faisant suite à ceux décrits ici, s'attache à l'étude des ondes de Love en milieu liquide. Dans cette optique il a initié une prise en compte de paramètres supplémentaires de la structure à ondes de Love par une résolution numérique des équations de propagation. Les premiers résultats sont prometteurs et pourront s'appliquer aussi bien à la prise en compte d'un liquide qu'à l'étude des interactions dans une couche polymère.

D'autre part, nous sommes confrontés à la complexité de la structure multicouche ainsi qu'à la diversité des couches sensibles susceptibles d'être utilisées. Une étude visant à généraliser la résolution des équations pour une structure multicouche quelconque est ainsi engagée.

Ce mémoire concernant les capteurs à ondes de Love a permis de montrer leurs très bonnes performances dans le domaine de la détection chimique, mais, plus encore, il ouvre un vaste champ d'investigations au carrefour de l'électronique, de la physique, de la chimie et même de la biologie. L'approche pluridisciplinaire qui s'en dégage montre aussi toute la complexité du développement d'un microsysteme, mais aussi sa richesse et son intérêt.

ANNEXES



Annexe A
Ondes élastiques

A.1. Généralités

Le terme le plus répandu pour parler des ondes se propageant dans un solide piézoélectrique est "ondes acoustiques" (ou élastique), utilisé dans le sens où l'onde considérée est une onde de matière (qui ne peut pas se propager dans le vide).

Les ondes élastiques se propageant dans les milieux matériels sont caractérisées par une direction de propagation (définie par le vecteur d'onde) et une polarisation (direction dans laquelle s'effectuent les déplacements de matière).

Les propriétés physiques (anisotropie, symétrie cristalline, ...) et les dimensions du milieu de propagation peuvent permettre la propagation d'une grande variété d'ondes élastiques que nous allons décrire dans ce qui suit.

L'étude de la propagation des ondes permet de montrer que tous les types d'ondes sont la combinaison de deux types fondamentaux [A.1] :

- les ondes longitudinales, qui résultent d'une oscillation dans la direction de propagation et qui peuvent se propager dans les fluides et dans les solides.
- les ondes transversales, qui résultent d'une oscillation perpendiculaire à la direction de propagation. Elles ne se propagent que dans les solides et dans les fluides très visqueux.

Pour une direction de propagation \vec{n} (colinéaire à la vitesse de phase), ces ondes sont caractérisées par les vecteurs déplacements $\vec{u}^{(1)}$, $\vec{u}^{(2)}$ et $\vec{u}^{(3)}$ respectivement associés à l'onde longitudinale, transverse horizontale et transverse verticale. Ces vecteurs sont orthogonaux entre eux (cf. Figure A-1).

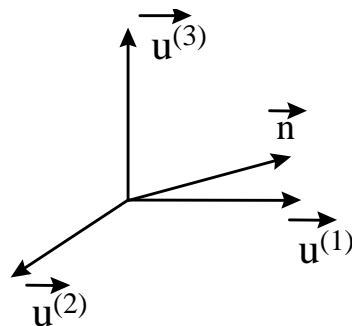


Figure A-1 : Polarisation des ondes susceptibles de se propager suivant \vec{n} (milieu anisotrope)

Dans le cas général, la direction de propagation \vec{n} fait un angle aigu avec le vecteur déplacement $\vec{u}^{(1)}$: on parle d'ondes quasi-longitudinales et d'ondes quasi-transverses. Pour les milieux isotropes, ainsi que pour certaines coupes cristallographiques de matériaux anisotropes, \vec{n} et $\vec{u}^{(1)}$ sont colinéaires : on parle d'ondes de polarisation pure.

Pour décrire les différents types d'ondes, on peut différencier la propagation dans les solides illimités (dont les dimensions latérales sont grandes devant l'étendue du faisceau d'ondes élastiques) et celle dans les solides limités dans lesquels des conditions aux limites sont imposées. On fera alors la distinction entre :

- les ondes planes dans un milieu infini (ondes de volume)
- les ondes guidées :
 - ✓ par la surface libre (milieu semi-infini)
 - ✓ dans une plaque (solide limité dont les interfaces sont distantes d'une longueur de l'ordre de la longueur de l'onde guidée λ , ou de quelques 10λ)
 - ✓ dans un milieu inhomogène

Les ondes de volume correspondent au cas général décrit ci-dessus, alors que les ondes guidées se propagent suivant des caractéristiques dépendant de la configuration du milieu. Nous décrivons dans ce qui suit les caractéristiques de ces différents types d'ondes.

A.2. Les ondes de surface

Ces ondes se propagent à la surface d'un milieu semi-infini. Nous considérons comme semi-infini les substrats dont l'épaisseur est grande devant la longueur d'onde λ .

Trois types d'onde correspondent à cette catégorie :

- les ondes de Rayleigh
- les ondes de Bleustein-Gulyaev
- les ondes STW (Surface Transverse Wave)

Parmi ces trois types, les deux premiers sont à différencier du troisième. En effet, les ondes de Rayleigh et de Bleustein-Gulyaev se propagent librement le long de la surface, alors que les ondes STW sont guidées au moyen de sillons gravés ou de bandes métalliques déposées sur la surface.

A.2.1. Les ondes de Rayleigh

Les ondes de Rayleigh, découvertes par Lord Rayleigh en 1885, se propagent dans un milieu semi-infini. La profondeur de pénétration de ce type d'onde dans le substrat, c'est-à-dire la distance à laquelle les déplacements acoustiques sont nuls, est de l'ordre de 2λ . C'est pourquoi les ondes de Rayleigh sont aussi connues sous le nom d'ondes de surface (SAW, Surface Acoustic Wave).

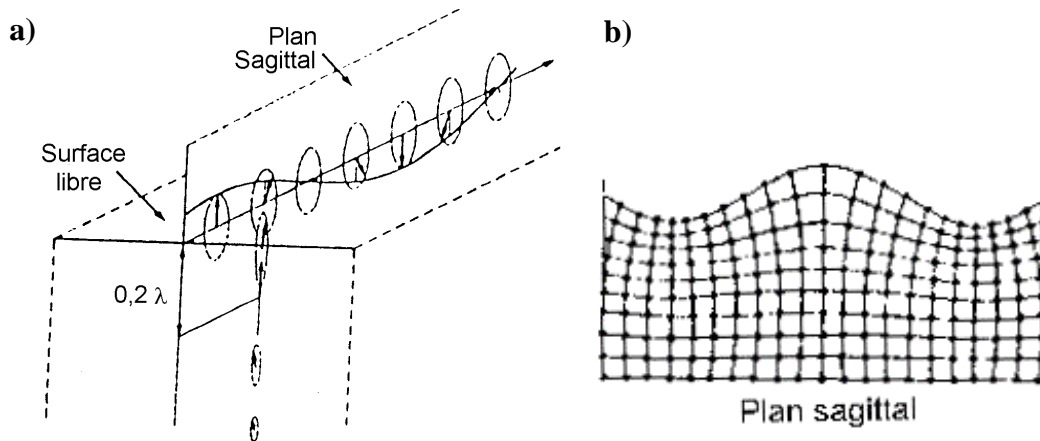


Figure A-2 : Onde de Rayleigh d'après [A.1] ; a) polarisation de l'onde et atténuation en profondeur, b) ondulation en surface (plan sagittal)

Dans un milieu isotrope la polarisation des ondes de Rayleigh est "elliptique" : les déplacements acoustiques, contenus dans le plan sagittal¹, résultent de la superposition d'une composante longitudinale et d'une composante transversale déphasées de $\pi/2$ (cf. Figure A-2). Dans un milieu anisotrope, les déplacements acoustiques se font dans un plan incliné par rapport au plan sagittal, la polarisation est dite "quasi-elliptique".

A.2.2. Les ondes de Bleustein-Gulyaev

Un matériau fortement piézo-électrique possédant certaines symétries peut guider une onde de surface purement transverse horizontale appelée onde de Bleustein-Gulyaev [A.1]. La pénétration en profondeur est plus importante que dans le cas d'une onde de Rayleigh, de l'ordre de 100λ . De plus, plus le matériau est piézo-électrique, plus l'onde de Bleustein-Gulyaev est confinée en surface [A.1].

¹ plan sagittal : plan contenant le vecteur d'onde et la normale à la surface.

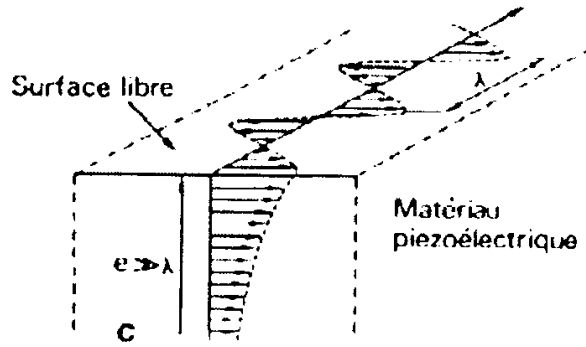


Figure A-3 : Déplacement acoustique d'une onde de Bleustein Gulyaev, d'après [A.1]

Ces ondes sont également connues sous le nom de "SH-SAW" (Shear Horizontal – Surface Acoustic Wave), pour "onde acoustique transverse horizontale de surface".

A.2.3. Les ondes STW (Surface Transverse Wave)

Les ondes STW sont à différencier des autres types d'ondes, dans la mesure où leur propagation nécessite un piégeage en surface.

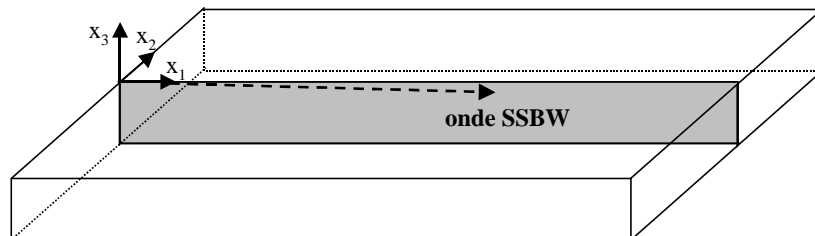


Figure A-4 : Onde SSBW (Surface Skimming Bulk Wave)

Il est parfois possible de générer une onde purement transverse horizontale, notamment dans un substrat de quartz de coupe simple rotation [A.2]. Cette onde, qui a tendance à se diriger vers le volume du matériau, est appelée onde SSBW (Surface Skimming Bulk Wave), pour "onde de volume rampant sous la surface" (cf. Figure A-4). Il ne s'agit donc pas strictement d'une onde de surface, cependant, il est possible de la piéger en surface si le chemin de propagation comporte un motif périodique composé de sillons gravés dans le substrat ou de bandes métalliques déposées sur celui-ci. On obtient alors un guidage en surface de l'onde qui devient une onde STW.

A.3. Les ondes de plaque

Les ondes de plaque se propagent, comme leur nom l'indique, dans une plaque, c'est-à-dire un matériau limité par deux interfaces parallèles et dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques λ . On en distingue deux types : les ondes transverses horizontales à mode de plaque (SH-APM, Shear Horizontal – Acoustic Plate Mode), et les ondes de Lamb.

A.3.1. Les ondes SH-APM

Les ondes SH-APM sont des ondes de polarisation transverse horizontale qui se propagent par réflexions successives sur les faces parallèles d'une plaque mince d'épaisseur $h \approx 10\lambda$ (ou moins).

Les interférences entre les ondes incidentes et réfléchies donnent naissance à des modes stationnaires qui se propagent à des fréquences discrètes correspondant aux modes de propagation. La Figure A-5 montre les déplacements acoustiques de modes SH-APM purs se propageant dans une plaque de matériau isotrope. Le nombre de nœuds sur l'épaisseur de la plaque correspond à l'ordre du mode. Les déplacements acoustiques sont maximum et identiques sur les deux faces.

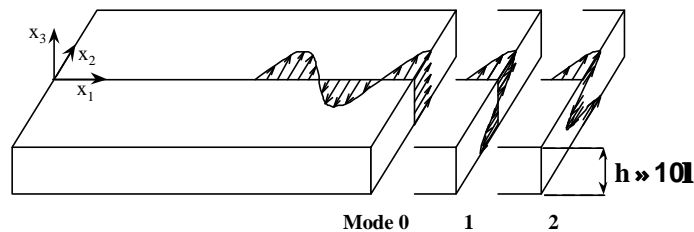


Figure A-5 :Déplacements acoustiques des trois premiers modes SH-APM (plaque isotrope)

A.3.2. Les ondes de Lamb

Comme les ondes de Rayleigh, les ondes de Lamb ont une polarisation quasi-elliptique qui résulte de la superposition de deux composantes de déplacement, l'une longitudinale et l'autre transverse verticale. Elles se propagent à des fréquences discrètes, dans des plaques fines appelées membranes (d'épaisseur de l'ordre de λ , cf. [A.1]). Selon le type de déplacements acoustiques, on distingue des modes de Lamb symétriques et antisymétriques (cf. Figure A-6).

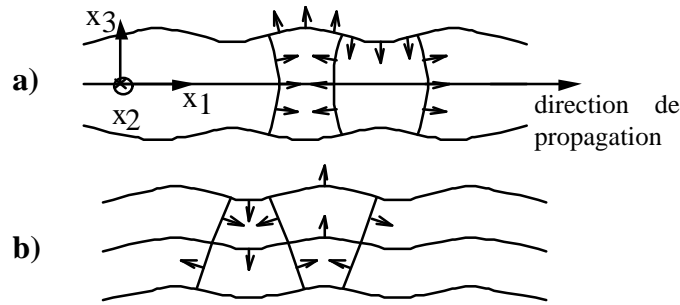


Figure A-6 : Déplacements acoustiques d'une onde de Lamb, d'après [A.1]. a) mode de Lamb symétrique ; b) mode de Lamb antisymétrique

A.4. Les ondes se propageant dans un milieu inhomogène

Dans un milieu inhomogène constitué par exemple de deux matériaux de propriétés élastiques différentes, deux types d'ondes peuvent se propager : les ondes de Love et les ondes de Stoneley.

A.4.1. Les ondes de Love

Les ondes de Love qui font l'objet de ces travaux sont présentées en détail au chapitre I.

De polarisation transverse horizontale, elles se propagent dans une structure constituée d'un substrat piézo-électrique semi-infini et d'une couche mince isotrope. L'onde générée dans le substrat peut être couplée dans la couche à la condition que la vitesse de l'onde de volume transverse dans la couche soit inférieure à celle du substrat. L'onde est alors guidée dans la couche (couche guidante), son énergie est principalement répartie dans celle-ci comme le montre la Figure A-7.

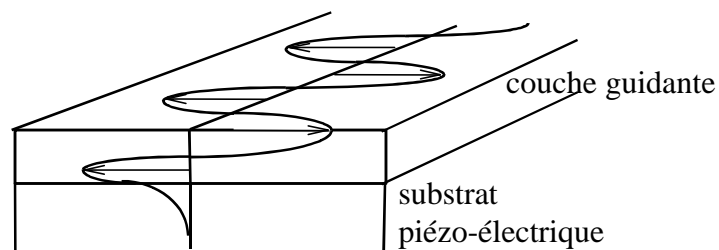


Figure A-7 : déplacements acoustiques d'un onde de Love

Comme dans le cas des ondes de plaque, les ondes de Love se propagent à des fréquences discrètes (cf. chapitres I et II) qui dépendent de l'épaisseur de la couche guidante et de la longueur d'onde. Pour les épaisseurs et les longueurs d'ondes typiques, seul le premier mode existe. C'est pourquoi on parle d'onde de Love et non pas de modes de Love.

A.4.2. Les ondes de Stoneley

Dans certains couples de solides pour lesquels les conditions de continuité sont satisfaites, une onde de Rayleigh se propage de part et d'autre de l'interface. Il s'agit de l'onde de Stoneley (cf. Figure A-8).

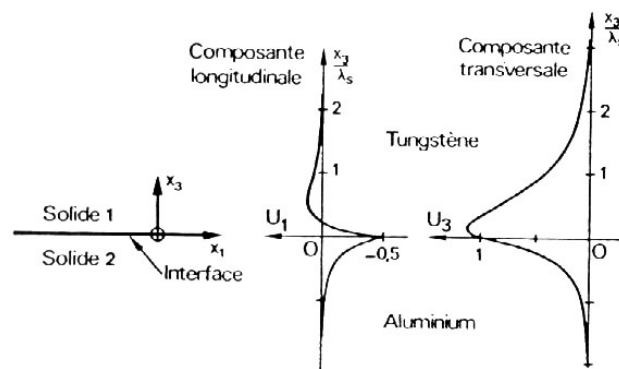
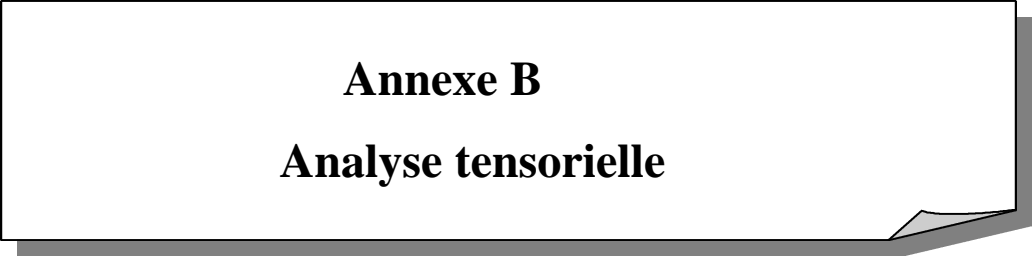


Figure A-8 : Déplacements acoustiques d'une onde de Stoneley, d'après [A.1]



Annexe B
Analyse tensorielle

Cette annexe est consacrée aux différents tenseurs permettant de décrire les propriétés physiques des matériaux.

B.1. Tenseur des déformations

Sous l'action de forces extérieures, un solide subit une déformation si ses particules se déplacent relativement les unes par rapport aux autres.

➤ Vecteur déplacement

La position d'un point matériel d'un solide non déformé est définie, à partir d'une origine O, par le vecteur \vec{x} . Après déformation, le point choisi est repéré par le vecteur \vec{x}' tel que :

$$\vec{x}' = \vec{x} + \vec{u}$$

On appelle \vec{u} le vecteur déplacement. Le déplacement d'un point dans les trois directions de l'espace est une fonction continue des coordonnées x_k ($k = 1, 2, 3$).

➤ Déformation

Un solide quelconque soumis à des forces extérieures se déforme lorsque ses divers points matériels se déplacent relativement les uns par rapport aux autres, c'est-à-dire si le gradient des déplacements $\frac{\partial u_i}{\partial x_j}$ n'est pas nul.

On peut montrer que dans le cas d'un solide quelconque et pour de petites déformations, les composantes S_{ij} du tenseur des déformations [S] s'écrivent [B.1] :

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (\text{B-1})$$

[S] est un tenseur symétrique de rang deux : $S_{ij} = S_{ji}$.

B.2. Tenseur des contraintes

Considérons un solide soumis à des actions extérieures. Dans le solide déformé apparaissent des tensions mécaniques appelées contraintes qui tendent à le ramener dans son état de repos, et assurent l'équilibre de la matière. Ces contraintes sont homogènes à une force par unité de surface.

Soit en repère orthonormé, ΔF_i la composante sur l'axe i de la force $\vec{\Delta F}$ exercée sur l'élément de surface ΔS_j perpendiculaire à l'axe j . La contrainte T_{ij} est définie par la limite du rapport $\Delta F_i / \Delta S_j$ quand ΔS_j tend vers zéro :

$$T_{ij} = \lim_{\Delta S_j \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta F_i}{\Delta S_j} \right) \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (B-2)$$

Le tenseur des contraintes $[T]$ est un tenseur de rang deux, constitué de neuf composantes T_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$). Comme il s'agit d'un tenseur symétrique, c'est-à-dire que $T_{ij} = T_{ji}$, le nombre de composantes indépendantes est réduit à six [B.1] :

T_{11}, T_{22}, T_{33} : contraintes normales aux faces.

T_{12}, T_{13}, T_{23} : contraintes tangentielles.

B.3. Relation entre contraintes et déformations

Pour déformer un solide, des actions extérieures sont nécessaires. Des tensions mécaniques apparaissent alors dans le solide, et tendent à le ramener dans son état de repos. Si le solide a un comportement élastique, il retrouve son état initial lorsque les actions extérieures sont supprimées. Ce comportement élastique se traduit par une relation entre les contraintes T_{ij} et les déformations S_{km} :

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{km} \quad (i, j, k, m = 1, 2, 3) \quad (B-3)$$

Les coefficients c_{ijkl} qui traduisent la relation linéaire la plus générale entre les tenseurs de rang 2 T_{ij} et S_{km} sont les composantes d'un tenseur de rang 4 : $[C]$ le tenseur des rigidités élastiques (N/m^2).

Les tenseurs $[T]$ et $[S]$ étant symétriques on a : $c_{ijkl} = c_{jikm}$ et $c_{ijkl} = c_{ijmk}$, avec $i, j, k, m = 1, 2, 3$.

Il vient alors que :

$$T_{ij} = \frac{1}{2} c_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_m} + \frac{1}{2} c_{ijkm} \frac{\partial u_m}{\partial x_k}$$

Comme $c_{ijkl} = c_{ijmk}$, il vient enfin :

$$T_{ij} = c_{ijkl} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \quad (i, j, k, m = 1, 2, 3) \quad (B-4)$$

Remarque :

Lorsque le milieu présente des propriétés viscoélastiques, il convient de prendre en compte un terme d'amortissement et d'écrire une loi généralisée [B.1] :

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl} + \eta_{ijkl} \frac{\partial S_{kl}}{\partial t} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3) \quad (B-5)$$

Avec $[\eta]$ le tenseur de viscosité (Poise).

On peut alors définir un tenseur de rigidité tenant compte de la viscosité et dont les composantes sont complexes :

$$c'_{ijkl} = c_{ijkl} - j\omega \eta_{ijkl} \quad (i, j, k, l = 1, 2, 3)$$

ω : pulsation angulaire (rad/s)

B.4. Réduction des tenseurs

Les relations de symétrie déjà évoquées permettent de réduire le nombre de composantes des tenseurs.

En effet, un couple d'indices (i, j) non ordonné ne prend que 6 valeurs indépendantes que l'on peut noter de la façon suivante :

$$\begin{aligned} (11) &\leftrightarrow 1 & (22) &\leftrightarrow 2 & (33) &\leftrightarrow 3 \\ (23) &= (32) \leftrightarrow 4 & (13) &= (31) \leftrightarrow 5 & (12) &= (21) \leftrightarrow 6 \end{aligned}$$

Cette convention de notation est la convention de Voigt.

Les rigidités élastiques indépendantes, peuvent alors s'écrire :

$$C_{\alpha\beta} = c_{ijkl}$$

avec α et β correspondant respectivement à ij et kl (convention de Voigt) par exemple :

$$C_{1123} = C_{1132} = C_{14}.$$

Cette notation dite matricielle s'étend aux contraintes et déformations :

$$T_{\alpha} = c_{\alpha\beta} S_{\beta} \quad \text{avec } \alpha, \beta = 1, 2, \dots, 6.$$

Avec :

$$T_{\alpha} = T_{ij} \text{ conformément à la convention de Voigt}$$

$$S_1 = S_{11}, S_2 = S_{22}, S_3 = S_{33}, S_4 = 2S_{23}, S_5 = 2S_{13}, S_6 = 2S_{12}.$$

B.5. Propriété piézo-électrique d'un solide

La piézo-électricité est la propriété que possèdent certains corps de se polariser électriquement sous l'action d'une tension mécanique (effet direct) et de se déformer lorsqu'un champ électrique leur est appliqué (effet inverse).

Si un matériau piézo-électrique est soumis simultanément à un champ électrique (E) et à des déformations (S), la contrainte T_{ij} du matériau s'écrit :

$$T_{ij} = c_{ijkm} S_{km} - e_{kij} E_k \quad (i, j, k, m = 1, 2, 3) \quad (B-6)$$

Avec :

[e] le tenseur de piézo-électricité (C/m^2)

[E] le champ électrique (V/m)

Le champ électrique E dérive d'un potentiel électrique ϕ (V) :

$$E_k = -\frac{\partial \phi}{\partial x_k} \quad (k = 1, 2, 3) \quad (B-7)$$

En tenant compte des symétries on obtient :

$$T_{ij} = \frac{\partial}{\partial x_k} (c_{ijkm} u_m + e_{kij} \phi) \quad (i, j, k, m = 1, 2, 3) \quad (B-8)$$

B.6. Induction électrique

Le comportement diélectrique d'un matériau est donné par la relation :

$$D_j = \epsilon_{jk} E_k \quad (j, k = 1, 2, 3) \quad (B-9)$$

Avec :

[D] le tenseur des déplacements électrique (ou induction électrique) (C/m^2)

[ϵ] le tenseur de permittivité diélectrique (F/m)

Certains diélectriques sont également polarisables par déformations imposées :

$$D_j = \epsilon_{jk} E_k + e_{jkm} S_{km} \quad (j, k, m = 1, 2, 3) \quad (B-10)$$

Annexe C
Constantes caractéristiques

C.1. Constantes caractéristiques du quartz [C.1]

- Système cristallographique : trigonal 32
- Masse volumique : 2650 kg/m^3
- Constantes de rigidité élastiques C_{ij} :

$$[C] = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{14} & -c_{14} & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{14} & \frac{c_{11} - c_{12}}{2} \end{bmatrix}$$

avec :

$$\begin{aligned} c_{11} &= 0,867 \cdot 10^{11} \text{ (N/m}^2\text{)} & c_{14} &= -0,179 \cdot 10^{11} \text{ (N/m}^2\text{)} \\ c_{12} &= 0,070 \cdot 10^{11} \text{ (N/m}^2\text{)} & c_{33} &= 1,07 \cdot 10^{11} \text{ (N/m}^2\text{)} \\ c_{13} &= 0,119 \cdot 10^{11} \text{ (N/m}^2\text{)} & c_{44} &= 0,579 \cdot 10^{11} \text{ (N/m}^2\text{)} \end{aligned}$$

- Constantes diélectriques ϵ_{ij} :

$$[\epsilon] = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{bmatrix}$$

avec :

$$\epsilon_{11} = 3,92 \cdot 10^{-11} \text{ (F/m)} \quad \epsilon_{33} = 4,1 \cdot 10^{-11} \text{ (F/m)}$$

- Constantes piézo-électriques e_{ij} :

$$[e] = \begin{bmatrix} e_{11} & -e_{11} & 0 & e_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{14} & -e_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

avec :

$$e_{11} = 0,171 \text{ (C/m}^2\text{)} \quad e_{14} = -0,0406 \text{ (C/m}^2\text{)}$$

➤ Coefficients thermiques à 25°C [C.2]

✓ Coefficients des rigidités

ordre	$\alpha_{c_{11}}$	$\alpha_{c_{12}}$	$\alpha_{c_{13}}$	$\alpha_{c_{14}}$	$\alpha_{c_{33}}$	$\alpha_{c_{44}}$	$\alpha_{c_{66}}$	unité
1	-48,5	-3000	-550	101	-160	-177	-178	$(10^{-6})/^{\circ}\text{C}$
2	-107	-3050	-1150	-48	-275	-216	118	$(10^{-9})/^{\circ}\text{C}$
3	-70	-1260	-750	-590	-250	-216	21	$(10^{-12})/^{\circ}\text{C}$

✓ Coefficients de la masse volumique

$$\alpha_p^{(1)} = -34,9 \cdot 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$$

$$\alpha_p^{(2)} = -15,08 \cdot 10^{-9} / ^{\circ}\text{C}$$

$$\alpha_p^{(3)} = -49,91 \cdot 10^{-12} / ^{\circ}\text{C}$$

✓ Coefficients de dilatation thermique

$$\alpha_X^{(1)} = -13,71 \cdot 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$$

$$\alpha_X^{(2)} = 6,5 \cdot 10^{-9} / ^{\circ}\text{C}$$

$$\alpha_X^{(3)} = -1,9 \cdot 10^{-12} / ^{\circ}\text{C}$$

$$\alpha_Y^{(1)} = 13,71 \cdot 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$$

$$\alpha_Y^{(2)} = 6,5 \cdot 10^{-9} / ^{\circ}\text{C}$$

$$\alpha_Y^{(3)} = -1,9 \cdot 10^{-12} / ^{\circ}\text{C}$$

$$\alpha_Z^{(1)} = 7,48 \cdot 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$$

$$\alpha_Z^{(2)} = 2,9 \cdot 10^{-9} / ^{\circ}\text{C}$$

$$\alpha_Z^{(3)} = -1,5 \cdot 10^{-12} / ^{\circ}\text{C}$$

C.2. Constantes du SiO_2 [C.1]

➤ Matériau isotrope

➤ Masse volumique : 2203 kg/m³➤ Constantes de rigidité élastiques C_{ij} :

$$[C] = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{11} - 2c_{44} & c_{11} - 2c_{44} & 0 & 0 & 0 \\ c_{11} - 2c_{44} & c_{11} & c_{11} - 2c_{44} & 0 & 0 & 0 \\ c_{11} - 2c_{44} & c_{11} - 2c_{44} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix}$$

avec : $c_{11} = 0,785 \cdot 10^{11} \text{ (N/m}^2\text{)}$ $c_{44} = 0,312 \cdot 10^{11} \text{ (N/m}^2\text{)}$

- Constantes diélectriques ϵ_{ij} :

$$[\epsilon] = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{11} \end{bmatrix}$$

avec : $\epsilon_{11} = 3,32 \cdot 10^{-11}$ (F/m)

- Vitesse de l'onde de volume transverse : $V = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} = 3763,31$ m/s

- Coefficients thermiques à 25°C [C.3]

- ✓ Coefficient du module de rigidité élastique transverse

$$\alpha_{\mu}^{(1)} = 4,526 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$$

- ✓ Coefficient de dilatation linéaire

$$\alpha^{(1)} = 0,5 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$$

C.3. Constantes caractéristiques du PMMA [C.4]

- Matériau isotrope
- Masse volumique : 1100 kg/m³
- Constantes de rigidité élastiques C_{ij} :

$$[C] = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{11} - 2c_{44} & c_{11} - 2c_{44} & 0 & 0 & 0 \\ c_{11} - 2c_{44} & c_{11} & c_{11} - 2c_{44} & 0 & 0 & 0 \\ c_{11} - 2c_{44} & c_{11} - 2c_{44} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix}$$

avec : $c_{11} = 0,068 \cdot 10^{11}$ (N/m²) $c_{44} = 0,011 \cdot 10^{11}$ (N/m²)

➤ Constantes diélectriques ϵ_{ij} :

$$[\epsilon] = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{11} \end{bmatrix}$$

avec : $\epsilon_{11} = 2,6 \cdot 10^{-11}$ (F/m)

➤ Vitesse de l'onde de volume transverse : $V = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} = 1000$ m/s

Les valeurs des constantes sont données dans le repère orthonormé direct constitué des trois axes cristallographiques (X, Y, Z). Il faut noter l'utilisation fréquente d'un repère indirect, d'où le changement de signe de certains coefficients.

Il faut noter également que dans le cas des matériaux isotropes, la composante transverse du tenseur de rigidité c_{44} est appelée module de rigidité élastique transverse et notée μ .

Annexe D
Calcul de la vitesse de groupe

Cette annexe détaille le calcul de la vitesse de groupe nécessaire à la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux comme cela a été indiqué dans les chapitres IV et V.

D.1. Calcul théorique

La vitesse de groupe d'une onde plane de nombre d'onde k et de pulsation angulaire ω est définie par :

$$V_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} \quad (D-1)$$

La vitesse de phase de cette même onde est définie par :

$$V_p = \frac{\omega}{k} \quad (D-2)$$

Nous pouvons alors réécrire l'équation D-1 en reprenant la proposition de J.C. Andle [D.1] :

$$V_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \lim_{k' \rightarrow k} \frac{\omega(k') - \omega(k)}{k' - k} = \lim_{k' \rightarrow k} \frac{V_p|_{k'} - V_p|_k}{k' - k} k \quad (D-3)$$

Il est ainsi possible de calculer une valeur numérique approchée pour V_g , à partir de l'équation suivante avec k' est suffisamment proche de k :

$$V_g = \frac{V_p|_{k'} - V_p|_k}{k' - k} k \quad (D-4)$$

L'équation de dispersion obtenue au chapitre II nous permet de calculer la vitesse de phase de l'onde en fonction des paramètres de la structure à ondes de Love, et en particulier du nombre d'onde k .

En calculant la vitesse de phase pour le nombre d'onde k issu de la longueur d'onde choisie et un nombre d'onde k' légèrement supérieur et très proche de k , et en reportant les résultats dans l'équation D-4, nous obtenons une bonne approximation de la vitesse de groupe.

D.2. Résultat de simulation

Ce calcul peut être effectué à l'aide du logiciel MapleV, dans le même programme que pour le calcul de la vitesse de phase.

La Figure D-1 montre l'évolution de la vitesse de phase et de la vitesse de groupe d'une onde de Love se propageant dans une structure composée d'un substrat de quartz coupe AT et d'une couche guidante de SiO₂, en fonction du rapport h/λ (h : épaisseur de SiO₂, λ : longueur d'onde (40 μm)). Notons que le rapport V_g/V_p qui est nécessaire pour relier les sensibilités en fréquence et en vitesse (cf. IV.4.2) dépend significativement du rapport h/λ . Cependant, comme tous nos dispositifs ont un rapport h/λ proche de 0,1 (cf. IV.1.3), nous nous situons dans un domaine où le rapport V_g/V_p est proche de 1, il faudra néanmoins en tenir compte.

D'autre part, remarquons que comme pour la vitesse de phase, aux faibles épaisseurs de couche guidante la vitesse de groupe est proche de la vitesse de l'onde de volume transverse dans le substrat, l'énergie de l'onde se propage principalement dans celui-ci. Lorsque l'épaisseur de couche guidante augmente, la fraction d'énergie transportée dans la couche croît et les vitesses se rapprochent de la vitesse de volume transverse de la couche. On voit bien ici l'effet dispersif de l'onde de Love.

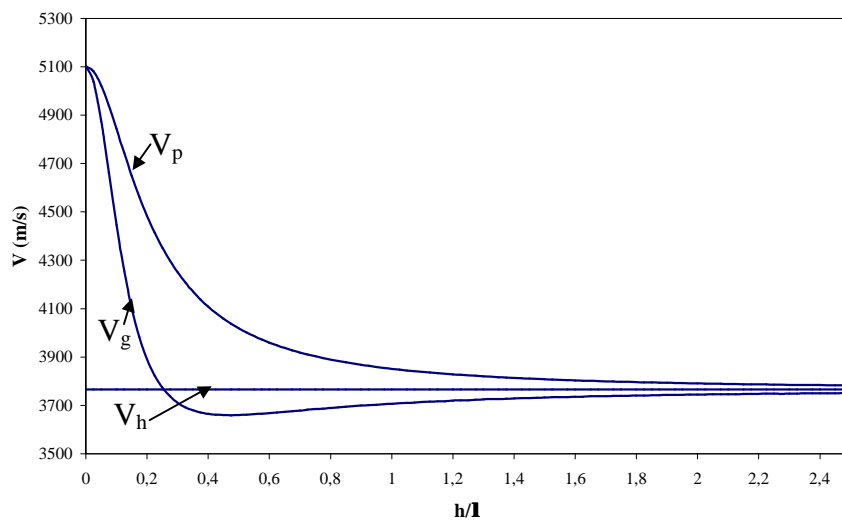


Figure D-1: Vitesse de groupe (V_g) et vitesse de phase (V_p) du mode d'ordre 1. (structure quartz coupe AT / SiO₂, $\lambda = 40 \mu\text{m}$)

Annexe E
Choix du matériau de la couche sensible

Cette annexe détaille le choix du matériau utilisé pour réaliser la couche sensible des capteurs à ondes de Love. Elle donne notamment les résultats de la LSER (Linear Solvation Energy Relationship) qui permettent de choisir le matériau présentant les plus grande affinités vis-à-vis des composés à détecter.

E.1. Mécanismes d'interaction couche sensible / composé gazeux

Comme nous l'avons vu au chapitre V, les couches sensibles les plus généralement utilisées pour les capteurs à ondes acoustiques sont de type polymère, en raison de la grande variété de matériaux et de propriétés disponibles, ainsi que de leur grande adaptabilité par traitement chimique.

Parmi les paramètres caractéristiques des matériaux polymères, la température de transition vitreuse T_g est l'un des plus importants [E.1]. Cette température indique le changement de phase du polymère, de la phase vitreuse ($T < T_g$) où le matériau est plutôt rigide, à la phase élastomère ($T > T_g$) dans laquelle le matériau est plus "mou". Comme nous souhaitons une bonne diffusion des composés gazeux dans la couche sensible, nous aurons intérêt à choisir des polymères possédant une température de transition vitreuse basse, de façon à ce qu'ils soient en phase élastomère à la température de travail, et ainsi plus perméables.

D'autre part, pour obtenir une bonne sensibilité du capteur, nous devons choisir des polymères présentant une grande affinité vis-à-vis de l'espèce à détecter. Celle-ci est directement liée aux interactions moléculaires entre les composés à détecter et le polymère sensible. Nous souhaitons également que les phénomènes mis en jeu soit réversibles, de façon à pouvoir utiliser la même couche pour plusieurs détections. De ce fait, les interactions de type liaisons hydrogène (liaisons de niveau d'énergie moyenne) sont à privilégier par rapport aux liaisons covalentes, et aux interactions de type Van der Waals.

E.1.1. Définition du coefficient de partage et de la relation de LSER

Pour caractériser l'affinité du matériau polymère vis-à-vis du soluté (molécule à détecter), le coefficient de partage d'un soluté entre la phase stationnaire (polymère) et la phase gazeuse constitue un bon indicateur.

Lors de la sorption de molécules en phase vapeur dans un matériau polymère, à l'équilibre thermodynamique, ce coefficient de partage K est défini par le rapport de la concentration C_s

de l'analyte sorbé par le polymère (solvant) et de la concentration C_v de l'analyte en phase vapeur.

$$K = \frac{C_s}{C_v} \quad (\text{E-1})$$

D'autre part, la méthode développée par M.H. Abraham *et al.* [E.2] permet de relier ce coefficient aux caractéristiques physico-chimiques du composé gazeux (analyte / soluté) et du polymère (solvant). Cela grâce à une expression de l'enthalpie libre de dissolution de l'analyte (soluté) dans le polymère (phase stationnaire, solvant) qui permet d'obtenir K en fonction des différents types d'interactions soluté / phase stationnaire susceptibles d'être présents. Cette énergie de solubilité est décrite par la relation désignée communément par le sigle LSER (Linear Solvation Energy Relationship) :

$$\log K = c + r.R_2 + s.\pi_2^* + a.\alpha_2^H + b.\beta_2^H + \ell.\log L^{16} \quad (\text{E-2})$$

c est un coefficient de régression, R_2 , π_2^* , α_2^H , β_2^H et $\log L^{16}$ sont les paramètres se référant au soluté (phase gazeuse), et r , s , a , b et ℓ sont les paramètres de solubilité du solvant (polymère).

E.1.2. Les paramètres du soluté (analyte en phase gazeuse)

✓ L^{16} est défini comme le coefficient de partage de l'analyte entre la phase vapeur et l'hexadécane [E.3]. Ce dernier est considéré comme un solvant apolaire dans lequel n'apparaissent que des forces de dispersion de London (interactions dipôle instantané-dipôle induit). Le terme $\log L^{16}$ est une image de l'énergie d'interaction due à ces forces et également du réarrangement des cavités dans le volume du solvant pour accueillir les molécules du composé gazeux.

✓ R_2 représente la différence entre la réfraction molaire du soluté et celle d'un alcane de même volume [E.4]. Ce paramètre décrit les interactions supplémentaires qui peuvent intervenir pour des espèces présentant des électrons fortement polarisables de type n ou π , par rapport à un alcane de même volume caractéristique pour lequel le terme L^{16} suffirait.

✓ π_2^* mesure la capacité du soluté à présenter des interactions de type dipôle - dipôle ou dipôle-dipôle induit [E.5]. C'est le paramètre de dipolarité.

✓ \mathbf{a}_2^H et \mathbf{b}_2^H désignent respectivement la capacité du soluté à intervenir comme donneur ou comme accepteur de liaisons hydrogène. Par abus de langage, on les appelle respectivement paramètre d'acidité et paramètre de basicité [E.6, E.7].

E.1.3. Les paramètres du solvant (polymère)

✓ \mathbf{r} représente la capacité du solvant à interagir avec les électrons n et π du soluté.

✓ \mathbf{s} désigne la dipolarité du solvant (phase stationnaire).

✓ \mathbf{a} qui se trouve dans le même terme que α_2^H , acidité du soluté, désigne la basicité du solvant.

✓ \mathbf{b} représente l'acidité du solvant, pendant de la basicité du soluté β_2^H .

✓ ℓ qui s'apparente au terme L^{16} représente une combinaison des énergies d'interactions de type dispersif et des effets de cavité.

E.1.4. Synthèse des propriétés physico-chimiques

Une synthèse des propriétés physico-chimiques du soluté et du solvant susceptibles d'intervenir dans l'expression de la LSER et donc dans les interactions entre ces deux composés est donnée dans le Tableau E-1.

Soluté (phase gazeuse)	Propriété	Solvant (polymère)
α_2^H	Acidité	\mathbf{b}
β_2^H	Basicité	\mathbf{a}
$\log L^{16}$	Interactions dispersives	ℓ
R_2	Polarisabilité	\mathbf{r}
π_2^*	Polarité	\mathbf{s}

Tableau E-1: Paramètres de solubilité du soluté et du solvant

Dans ce cadre, les équipes de A. Snow et J.W. Grate du Naval Research Laboratory (Washington USA) et de M.H. Abraham de l'University College de Londres ont exposé une analyse des performances, en termes de sensibilité et de sélectivité, d'un certain nombre de polymères vis-à-vis de différentes vapeurs organiques [E.8, E.9, E.10].

E.2. Choix des polysiloxanes

Les polysiloxanes constituent une classe de polymères de plus en plus utilisés dans de nombreuses applications, parmi lesquelles on peut citer les cosmétiques, les textiles, la médecine, les lubrifiants, l'électricité, l'électronique... Ces polymères sont assez faciles à synthétiser et peuvent être fonctionnalisés par divers groupements ce qui permet de modifier leur affinité vis-à-vis de solutés en phase gazeuse. Ils présentent de plus une bonne stabilité thermique due à leurs liaisons Si-C, ainsi qu'une faible température de transition vitreuse T_g due au large angle des liaisons Si-O-Si et à la taille des liaisons Si-O (plus grandes que les liaisons C-C) (cf. Figure E-1).

Dans ce cadre, la sélectivité recherchée vis-à-vis du composé à détecter, qui se traduit par une affinité forte entre le polymère et le composé gazeux, nécessite une fonctionnalisation du polysiloxane. Les groupements R_1 et R_2 représentés sur la Figure E-1 sont des groupements fonctionnels organiques, se sont eux qui pourront apporter la sélectivité et la sensibilité voulues.

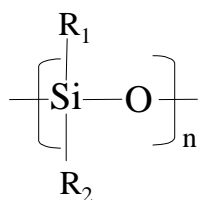


Figure E-1: Structure générale des polysiloxanes ; R_1 et R_2 représentent des groupements fonctionnels organiques

Dans le cadre de notre collaboration avec TRT France, nous nous sommes intéressés aux résultats des études qui ont permis la synthèse de cinq polysiloxanes fonctionnalisés [E.11]. Une caractérisation de type chromatographie en phase gazeuse inverse (IGC) permet d'évaluer les coefficients de partage entre des solutés (composés en phase gazeuse) et ces différents matériaux (phase stationnaire). L'utilisation de la relation linéaire d'énergie de solubilité (LSER), décrite dans la partie précédente, conduit à une évaluation de la contribution des différents types d'interactions et constitue un excellent outil de sélection des couches.

Notre objectif étant la détection de composés organophosphorés basiques, les cinq matériaux suivants présentent un comportement acide :

- PMHS : polyméthylhydrosiloxane (**polymère linéaire**)
- PLG : polyméthylhydrosiloxane greffé par un groupement hexafluorodiméthylcarbinol (C(CF₃)₂OH) (**polymère linéaire greffé**)
- PHG : vinyltris(diméthylsiloxane)silane greffé par un groupement hexafluorodiméthylcarbinol (C(CF₃)₂OH) (**polymère hyperbranché greffé**)
- PMTFPS : polyméthyl(3,3,3)trifluoropropylsiloxane (**polymère fluoré sans groupement hydroxyle**)
- PCPMS : polycyanopropylméthylsiloxane (**polymère comportant des groupements nitrile**)

Le caractère acide vient des hydroxyles, des groupements trifluorométhyle (greffage des groupements hexafluorodiméthylcarbinol) et des groupements nitrile. Ces polymères ont été caractérisés par différentes techniques (analyse chimique, analyse thermique, chromatographie en phase gazeuse inverse (IGC), ...) [E.1, E.11]. Le Tableau E-2 donne leur température de transition vitreuse et leur masse volumique. La température de transition vitreuse T_g la plus élevée est de -17°C pour le PLG ; à la température ambiante tous les polymères sont donc en phase élastomère, ce qui est très favorable à une bonne sorption de vapeurs.

	PMHS	PLG	PHG	PMTFPS	PCPMS
T _g (°C)	-138	-17	-27	-74	-70
ρ (kg/m ³)	990	1430	1300	1300	1080

Tableau E-2 : Température de transition vitreuse et masse volumique des polysiloxanes étudiés [E.1]

Le Tableau E-3 présente les paramètres de solubilité des polysiloxanes étudiés, ceux-ci ont été obtenus par Caroline Demathieu [E.1], selon la méthode d'Abraham. Nous pouvons remarquer que les polysiloxanes fonctionnalisés par des groupements hexafluorodiméthylcarbinol sont ceux qui présentent le meilleur caractère acide, et par conséquent, sont de très bons candidats à l'interaction avec des composés basiques tels que les organophosphorés.

	c	polarisabilité r	polarité s	basicité a	acidité b	dispersion ℓ
PMHS	-0,077	0,139	0,203	1,025	-0,469	0,846
PLG	-0,296	-1,161	1,325	0,971	4,785	0,674
PHG	-0,331	-0,979	0,774	1,324	4,269	0,810
PMTFPS	-0,328	-0,757	1,443	0,112	1,221	0,721
PCPMS	-0,258	0,167	1,480	1,997	0,694	0,674

Tableau E-3 : Paramètres de solubilité des polysiloxanes étudiés [E.1]

Le Tableau E-4 donne les paramètres de solubilité de quelques solutés que nous pouvons rencontrer dans nos applications. Nous nous attachons plus particulièrement aux résultats concernant le DMMP qui est un organophosphoré, ainsi qu'à l'acétone, à l'éthanol et à l'eau, qui, pour les deux premiers, sont des solvants couramment utilisés dans les phases de nettoyage et de traitement des capteurs, et pour le troisième peut être un élément parasite présent sous forme d'humidité lors des détections.

	Soluté	R ₂	π ₂ [*]	α ₂ ^H	β ₂ ^H	logL ¹⁶
Alcane ⁽¹⁾	hexane C ₆	0	0	0	0	2,688
Aromatiques ⁽²⁾	Benzène	0,610	0,59	0	0,14	2,803
	Toluène	0,601	0,55	0	0,14	3,344
Acide ⁽²⁾	Ethanol	0,246	0,40	0,33	0,44	1,485
Bases ⁽²⁾	Acétone	0,179	0,71	0,04	0,50	1,760
	DMMP	0,220	0,83	0	0,81	3,977
	H ₂ O	0	0,45	0,82	0,35	0,26

Tableau E-4 : Paramètres de solubilité de quelques solutés [E.3, E.4, E.10]

(1) soluté non spécifique, (2) soluté spécifique

Les paramètres de solubilité des polymères synthétisés (cf. Tableau E-3) et de solutés susceptibles d'être présents pendant les tests de détection (cf. Tableau E-4) permettent, en utilisant la méthode d'Abraham, de calculer le coefficient de partage (logK). Les résultats sont présentés dans le Tableau E-5, pour l'acétone, l'éthanol, l'eau et le DMMP. Notons que tous les polymères présentent un coefficient de partage plus élevé vis-à-vis du DMMP que des autres vapeurs, ce qui confirme le choix de ces polysiloxanes pour la détection de composés organophosphorés, et montre leur sélectivité. Le PLG et le PHG montrent la plus grande

affinité pour le DMMP, avec un avantage au PLG. C'est ce dernier qui a été retenu pour les tests de détection. Sa structure est présentée Figure E-2.

log K	PMHS	PLG	PHG	PMTFPS	PCPMS
Acétone	1,387	4,054	3,656	2,445	2,436
Ethanol	1,426	3,375	3,256	1,708	2,340
H ₂ O	0,911	2,946	2,808	1,028	2,464
DMMP	3,107	7,105	6,775	4,559	4,250

Tableau E-5 : Coefficients de partage (logK) entre les polysiloxanes étudiés et différents solutés

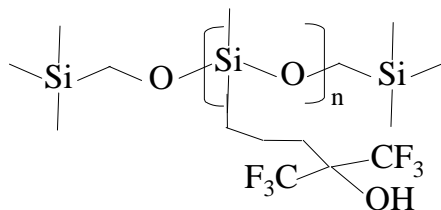


Figure E-2 : Structure du PLG (polymère linéaire greffé) polyméthylhydrosiloxane greffé par un groupement hexafluorodiméthylcarbinol ($\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$)



BIBLIOGRAPHIE

Références du chapitre I

- [I.1] J.D.N. Cheeke et Z. Wang, "Acoustic wave gas sensors", *Sens. & Act. B*, 59, pp 146-153, (1999)
- [I.2] R.L. Bunde, E.J. Jarvi, J.J. Rosentreter, "Piezoelectric quartz crystal biosensor", *Talanta*, 46, pp 1223-1236, (1998)
- [I.3] S. Chang, H. Muramatsu, C. Nakamura et al., "The principle and applications of piezoelectric crystal sensors", *Mat. Sci. & Eng. C*, 12, pp 111-123, (2000)
- [I.4] G. Sauerbrey, "Verwendung von schwingquarzen zur wagung duenner schichten und fur mikro-waegung", *Z. Phys.*, 155, pp 206-222, (1959)
- [I.5] W.H. King, "Piezoelectric sorption detector", *Anal. Chem.*, 36, pp 1735-1739, (1964)
- [I.6] D.S. Ballantine, R.M. White, S.J. Martin *et al.*, "Acoustic wave sensors – Theory, design and physico-chemical applications", Academic Press, (1997)
- [I.7] H. Wohltjen and R. Dessy, "Surface acoustic wave probe for chemical analysis", *Anal. Chem.*, 51, pp 1458-1475, (1979)
- [I.8] B.A. Auld, "Acoustic fields and waves in solids", 2 volumes, Second Edition – Robert E. Krieger, Publishing Company, (1990)
- [I.9] D. Rebière, "Capteurs à ondes acoustiques de surface. Application à la détection des gaz", Thèse de doctorat n°826, Université Bordeaux 1, (1992)
- [I.10] J. Kondoh et S. Shiokawa, "A liquid sensor based on a shear horizontal SAW device", *Electr. & Commun. Jpn., Part 2*, 76, pp 69-82, (1993)
- [I.11] S.J. Martin, A.J. Ricco, T.M. Niemczyk et al., "Characterisation of SH acoustic plate mode liquid sensors", *Sens. & Act.*, 20, pp 253-268, (1989)
- [I.12] Z. Wang, C.K. Jen, J.D.N. Cheeke, "Mass sensitivity of two-layer shear horizontal plate wave sensors", *Ultrasonics*, 32 – 3, pp 209-215, (1994)
- [I.13] C. Déjous, "Capteurs acoustiques à modes de plaque transverses horizontaux. Application à la détection en milieux liquides et gazeux", Thèse de doctorat n° 1204, Université Bordeaux 1, (1994)
- [I.14] I. Esteban, " Etude et intégration de capteurs acoustiques à modes de plaque transverses horizontaux (SH-APM). Application à la détection de gaz organophosphorés.", Thèse de doctorat n° 2030, Université Bordeaux 1, (1999)
- [I.15] E. Gizeli, N.J. Goddard, C.R. Lowe et al., "A Love plate biosensor utilizing a polymer layer", *Sens. & Act. B*, 6, pp 131-137, (1992)

- [I.16] J. Du, G.L. Harding, J.A. Ogilvy, et al., "A study of Love-wave acoustic sensors", *Sens. & Act. A*, 56, pp 211-219, (1996)
- [I.17] Z. Wang, J.D.N. Cheeke, C.K. Jen, "Sensitivity analysis for Love mode acoustic gravimetric sensors", *Appl. Phys. Lett.*, 64-22, pp 2940-2942, (1994)
- [I.18] G. Kovacs, G.W. Lubking, M.J. Vellekoop et al., "Love waves for (bio)chemical sensing in liquids", *IEEE Ultr. Symp.*, pp 281-285, (1992)
- [I.19] J.A. Ogilvy, "The mass-loading sensitivity of acoustic Love wave biosensors in air", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 30, pp 2497-2501, (1997)
- [I.20] J.A. Ogilvy, "An approximate analysis of waves in layered piezoelectric plates from an interdigital source transducer", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 29, pp 876-884, (1996)
- [I.21] B. Jakoby, G.M. Imail, M.P. Byfield et al., "A novel molecularly imprinted thin film applied to a Love wave gas sensor", *Sens. & Act. A*, 76, pp 93-97, (1999)
- [I.22] B. Jakoby, J. Bastemeijer, M.J. Vellekoop, "Temperature-compensated Love-wave sensors on quartz substrates"
- [I.23] E. Gizeli, "Design considerations for the acoustic waveguide biosensor", *Smart Mater. & Struct.*, 6, pp 716-720, (1997)
- [I.24] G.L. Harding, J. Du, P.R. Dencher et al., "Love acoustic immunosensors operating in liquid", *Sens. & Act. A*, 61, pp 279-286, (1997)
- [I.25] G.L. Harding, J. Du, P.R. Dencher et al., "Love wave immunosensor operating in liquid", *Sens. & Act. A*, 61, pp 279-286, (1997)
- [I.26] E. Gizeli, C.R. Lowe, M. Liley et al., "Detection of supported lipid layers with the acoustic Love waveguide device: application to biosensors", *Sens. & Act. B*, 34, pp 295-300, (1996)
- [I.27] G. Kovacs, A. Venema, M.J. Vellekoop et al., "A Love wave sensor for (bio)chemical sensing in liquids", *Sens. & Act. A*, 43, pp 38-43, (1994)
- [I.28] B. Jakoby, M.J. Vellekoop, "Viscosity sensing using a Love-wave device", *Sens. & Act. A*, 68, pp 275-281, (1998)
- [I.29] F. Herrmann, D. Hahn, S. Buttgenbach, "Separate determination of liquid density and viscosity with sagittally corrugated Love-mode sensors", *Sens. & Act. A*, 78, pp 99-107, (1999)

Références du chapitre II

- [II.1] J.A. Ogilvy, "The mass-loading sensitivity of acoustic Love wave biosensors in air", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 30, pp 2497-2501, (1997)
- [II.2] E. Gizeli, N.J. Goddard, C.R. Lowe *et al.*, "A Love plate biosensor utilizing a polymer layer", *Sens. & Act. B*, 6, pp 131-137, (1992)
- [II.3] J. Du, G.L. Harding, J.A. Ogilvy, *et al.*, "A study of Love-wave acoustic sensors", *Sens. & Act. A*, 56, pp 211-219, (1996)
- [II.4] Z. Wang, J.D.N. Cheeke, C.K. Jen, "Sensitivity analysis for Love mode acoustic gravimetric sensors", *Appl. Phys. Lett.*, 64-22, pp 2940-2942, (1994)
- [II.5] D. Royer, E. Dieulesaint, "Ondes élastiques dans les solides", Tome 1, "propagation libre et guidée", Ed. Masson, Paris, (1996)
- [II.6] Slobodnik, "Acoustic wave handbook", Ed. Mason, (1973)
- [II.7] A.H. Fahmy, E.L. Adler, "Transformation of tensor constants of anisotropic materials due to rotations of co-ordinate axes", *Proc. IEE*, 122 (5), (1975)
- [II.8] D.S. Ballantine, R.M. White, S.J. Martin *et al.*, "Acoustic wave sensors – Theory, design and physico-chemical applications", chap. 3 (3.1), p. 43, Academic Press, (1997)
- [II.9] D.S. Ballantine, R.M. White, S.J. Martin *et al.*, "Acoustic wave sensors – Theory, design and physico-chemical applications", chap. 3 (3.2), p. 103, Academic Press, (1997)

Références du chapitre III

- [III.1] D.W. Van Krevelen, "Properties of polymers", p. 374, Elsevier, (1990)
- [III.2] C. Zimmermann, D. Rebière, C. Déjous, J. Pistré, *et al.*, "A Love wave gas sensor coated with functionalized polysiloxane for sensing organophosphorus compounds", *Sens. & Act. B*, 76-1, pp 86-94, (2001)
- [III.3] C. Zimmermann, D. Rebière, C. Déjous, J. Pistré, *et al.*, "Evaluation of Love waves chemical sensors to detect organophosphorus compounds : comparison to SAW and SH-APM devices", *Proc. of IEEE/EIA Int. Freq. Cont. Symp.*, pp 47-51
- [III.4] J. Du, G.L. Harding, J.A. Ogilvy, *et al.*, "A study of Love-wave acoustic sensors", *Sens. & Act. A*, 56, pp 211-219, (1996)
- [III.5] B. Jakoby, et M.J. Vellekoop, "Properties of Love waves: applications in sensors", *Smart. Mater. Struct.*, 6, pp 668-679, (1997)

- [III.6] D.S. Ballantine et H. Wohltjen, "Elastic properties of thin polymer films investigated with surface acoustic wave devices", Chemical sensors and microinstrumentation, ACS Symp. Series 403, Washington DC, (1989)
- [III.7] C. Zimmermann, D. Rebière, C. Déjous, J.Pistré, "Evaluation of mass loading effects in Love waves chemical sensors" Sensors and Microsystems, pp 117-121, (2000)

Références du chapitre IV

- [IV.1] J. Du, G.L. Harding, J.A. Ogilvy *et al.*, "A study of Love acoustic sensors", Sens. & Act. A, 56, pp 211-219, (1996)
- [IV.2] B. Jakoby, M.J. Vellekoop, "Properties of Love waves: applications in sensors", Smart. Mater. & Struct., 6, pp 668-679, (1997)
- [IV.3] V. Conedera, "La pulvérisation cathodique", exposé lors de l'atelier d'initiation aux microtechnologies du 16 au 18 juin 1999, CNRS, Gif sur Yvette
- [IV.4] M. Dilhan, "Techniques de dépôt : dépôts chimiques et électrolytiques", exposé lors de l'atelier d'initiation aux microtechnologies du 16 au 18 juin 1999, CNRS, Gif sur Yvette
- [IV.5] Slobodnik, "Acoustic wave handbook", Ed. Mason, (1973)
- [IV.6] O. Tamarin, "Influence de la température sur les capteurs acoustiques à ondes de Love", Rapport de DEA, Université Bordeaux 1, (1999)
- [IV.7] D. Rebière, "Capteurs à ondes acoustiques de surface. Application à la détection des gaz", chapitre IV, Thèse de doctorat n°826, Université Bordeaux 1, (1992)
- [IV.8] C. Déjous, "Capteurs acoustiques à modes de plaque transverses horizontaux. Application à la détection en milieux liquides et gazeux", chapitre 4, Thèse de doctorat n° 1204, Université Bordeaux 1, (1994)
- [IV.9] Slobodnik, "Microwave acoustics", Handbook, Bechmann, 58, (1973)
- [IV.10] "Gmelins Handbuch der anorganischen chemie, system nummer 15, Silicium (Teil B)", Verlag chemie, GMBH., Wheinheim / Bergstrasse, (1959)

Références du chapitre V

- [V.1] D. Rebière, "Capteurs à ondes acoustiques de surface. Application à la détection des gaz", Thèse de doctorat n°826, Université Bordeaux 1, (1992)

- [V.2] I. Esteban, "Etude et intégration de capteurs acoustiques à modes de plaque transverses horizontaux (SH-APM). Application à la détection de gaz organophosphorés.", Thèse de doctorat n° 2030, Université Bordeaux 1, (1999)
- [V.3] Marché DCE n° 99.01.123.00.470.94.50/DGA/DCE/CEB, "Détection des agents chimiques à l'état de vapeurs à l'aide de dispositifs à ondes acoustiques élastiques", Responsable scientifique J. Pistré, date d'effet : 27-12-1999, durée 18 mois
- [V.4] C. Demathieu, "Caractérisation par chromatographie en phase gazeuse inverse de quelques polysiloxanes destinés à la réalisation de capteurs chimiques", Thèse de doctorat, Université Paris VII Denis Diderot, (1998)
- [V.5] C. Demathieu, M.M. Chehimi, J.F. Lipskier, "Inverse gas chromatographic characterization of functionalized polysiloxanes. Relevance to sensors technology", *Sens. & Act. B*, 62, pp 1-7, (2000)
- [V.6] C. Zimmermann, D. Rebière, C. Déjous, J. Pistré, *et al.*, "A Love wave gas sensor coated with functionalized polysiloxane for sensing organophosphorus compounds", *Sens. & Act. B*, 76-1, pp 86-94, (2001)
- [V.7] C. Zimmermann, D. Rebière, C. Déjous, J. Pistré, *et al.*, "Detection of organophosphorus vapors (GB and DMMP) using polysiloxane coated Love-wave sensors: sensitivity and interaction mechanisms analysis", *Proc. of IEEE Int. Ultr. Symp.*, (2001)
- [V.8] C. Zimmermann, D. Rebière, C. Déjous, J. Pistré, *et al.*, "Evaluation of Love waves chemical sensors to detect organophosphorus compounds : comparison to SAW and SH-APM devices", *Proc. of IEEE/EIA Int. Freq. Cont. Symp.*, pp 47-51
- [V.9] J. Crank, "The mathematics of diffusion", Second Edition, Oxford science publications, (1990)
- [V.10] J.W. Grate, M. Klusty, A. McGill *et al.*, " The predominant role of sorbent phase swelling or modulus changes in determining the responses of polymer-coated surface acoustic wave vapor sensors", *NRL Memorandum report n° 6860*, (1991)
- [V.11] R. Lucklum, C. Behling, P. Hauptmann, "Role of mass accumulation and viscoelastic film properties for the response of acoustic-wave-based chemical sensors", *Anal. Chem.*, 71, pp 2488-2496, (1999)
- [V.12] C. Zimmermann, O. Tamarin, D. Rebière, *et al.*, " Vapor detection with polysiloxane coated Love-wave devices influence of thin film viscoelastic properties: sensitivity analysis", *Proc of IEEE Int. Ultr. Symp.* pp 467-470, (2000)

Références de l'annexe A

- [A.1] D. Royer, E. Dieulesaint, "Ondes élastiques dans les solides", Tome 1, "propagation libre et guidée", Ed. Masson, Paris, (1996)
- [A.2] Y. Zhang, "Excitation des ondes élastiques au sein d'un demi espace anisotrope à l'aide de transducteurs interdigités. Application au quartz et au niobate de lithium", Thèse de doctorat n°71, Université de Franche-Comté, (1988)

Référence de l'annexe B

- [B.1] D. Royer, E. Dieulesaint, "Ondes élastiques dans les solides", Tome 1, "propagation libre et guidée", Ed. Masson, Paris, (1996)

Références de l'annexe C

- [C.1] Slobodnik, "Acoustic wave handbook", Ed. Mason, (1973)
- [C.2] Slobodnik, "Microwave acoustics", Handbook, Bechmann, 58, (1973)
- [C.3] "Gmelins Handbuch der anorganischen chemie, system nummer 15, Silicium (Teil B)", Verlag chemie, GMBH., Wheinheim / Bergstrasse, (1959)
- [C.4] D.W. Van Krevelen, "Properties of polymers", p. 374, Elsevier, (1990)

Référence de l'annexe D

- [D.1] J.C. Andle, "An experimental and theoretical analysis of acoustic plate mode devices for biosensors applications", Thesis, University of Maine, (1993)

Références de l'annexe E

- [E.1] C. Demathieu, "Caractérisation par chromatographie en phase gazeuse inverse de quelques polysiloxanes destinés à la réalisation de capteurs chimiques", Thèse de doctorat, Université Paris VII Denis Diderot, (1998)
- [E.2] M.H. Abraham, "Scales of solute hydrogen-bonding: their construction and application to physicochemical and biochemical processes", Chem. Soc. Rev., 22, pp 73-83, (1993)
- [E.3] M.H. Abraham, P.L. Grellier, R.A. Mc Gill, "Determination of olive oil-gas hexadecane-gas partition coefficients, and calculation of the corresponding olive oil-

- water and hexadecane water partition coefficients", *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, pp 797-803, (1987)
- [E.4] M.H. Abraham, G.S. Whiting, R.M.M Doherty *et al.*, "Hydrogen-bonding: Part 13. A new method for the characterization of GLC stationary phases, the Laffort data set", *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, pp 1451-1460, (1990)
- [E.5] M.J. Kamlet, J.L. Abboud, M.H. Abraham *et al.*, *J. Organic Polymer*, 48 (17), pp 2877-2887, (1983)
- [E.6] M.H. Abraham, P.P Duce, P.L. Grellier *et al.*, "Hydrogen-bonding: Part 5. A thermodynamically-based scale of solute hydrogen-bond acidity", *Tetrahedron Lett.*, 29, pp 1587-1590, (1988)
- [E.7] M.H. Abraham, P.L. Grellier, D.V. Prior *et al.*, "Hydrogen-bonding: Part 6. A thermodynamically-based scale of solute hydrogen-bond basicity", *Tetrahedron Lett.*, 30, pp 2571-2574, (1989)
- [E.8] J.W. Grate, A. Snow, D.S. Ballantine *et al.*, "Detection of hazardous vapors including mixtures using pattern recognition analysis of responses from surface acoustic wave devices", *Anal. Chem.*, 60 (9), pp 2801-2811, (1988)
- [E.9] J.W. Grate, M.H. Abraham, "Solubility interactions and the design of chemically selective sorbent coatings for chemical sensors and arrays", *Sens. & Act B*, 3, pp 85-111, (1991)
- [E.10] R.A. Mc Gill, M.H. Abraham, J.W. Grate, "Choosing polymer coatings for chemical sensors", *Chemtec*, pp 27-37, (1994)
- [E.11] C. Demathieu, M.M. Chehimi, J.F. Lipskier, "Inverse gas chromatographic characterization of functionalized polysiloxanes. Relevance to sensors technology", *Sens. & Act. B*, 62, pp 1-7, (2000)

**Liste des articles, communications et
rapports publiés sur ces travaux**

Publication dans une revue :

- [1] C. Zimmermann, D. Rebière, C. Déjous, J.Pistré, E. Chastaing, R. Planade, "A Love wave gas sensor coated with functionalized polysiloxane for sensing organophosphorus compounds", *Sensors and Actuators B Chemical*, 76-1, pp 86-94, (juin 2001).

Communications dans des congrès avec actes :

- [2] C. Zimmermann, D. Rebière, C. Déjous, J.Pistré, "Evaluation of mass-loading effects in Love waves chemical sensors", *Proc. 5^{ème} Conference on Sensors and Microsystems, Lecce - I, 12-16 février 2000*, p.40, et article étendu dans : *Sensors and Microsystems (ISBN 981-02-4487-8)*, C. Di Natale, A. D'Amico, P. Siciliano, World Scientific, Singapore, 2000, pp 117-121.
- [3] C. Zimmermann, D. Rebière, C. Déjous, J.Pistré, "Theoretical analysis of multilayer Love waves devices : evaluation of mass loading effects for (bio)chemical sensing", *Proc. 14th European Frequency and Time Forum (EFTF'2000)*, Turin - I, 14-16 mars 2000, A5.3.
- [4] O. Tamarin, C. Déjous, D. Rebière, C. Zimmermann, J.Pistré, "Love wave acoustic devices : potentialities for biological media", *Envirobiosens, Cargèse - F, 14-17 mai 2000*.
- [5] C. Zimmermann, D. Rebière, C. Déjous, J.Pistré, E. Chastaing, "Evaluation of Love waves chemical sensors to detect organophosphorus compounds : comparison to SAW and SH-APM devices", *Proc. 2000 IEEE/EIA International Frequency Control Symposium, Kansas City - Missouri, 7-9 juin 2000, Symposium and Exhibition (Cat. No. 00CH37052)*, pp 47-51.
- [6] C. Zimmermann, D. Rebière, C. Déjous, J.Pistré, "Evaluation of Love waves chemical sensors to detect organophosphorus compounds : comparison to SAW devices", *Proc. 8th Int Meeting on Chemical Sensors, Bâle - CH, 3-5 juillet 2000*, P110, p.357.
- [7] C. Zimmermann, O. Tamarin, D. Rebière, C. Déjous, J.Pistré, R. Planade, "Vapor Detection with Polysiloxane Coated Love-wave Devices. Influence of Thin Film Viscoelastic Properties: Sensitivity Analysis", *Proc. IEEE International Ultrasonics Symposium, Puerto Rico, 22-25 octobre 2000*, pp 467-470.

- [8] C. Zimmermann, D. Rebière, C. Déjous, J. Pistré, R. Planade, "Etude d'un capteur à ondes de Love pour la détection d'espèces chimiques", Journées Scientifiques Franco-Tunisiennes, Monastir - Tunisie, 25-27 octobre 2000.
- [9] C. Déjous, D. Rebière, J.Pistré, C. Zimmermann, O. Tamarin, "Les ondes de Love : vers un microsysteme de détection de traces en temps réel", Journées Micro et Nano Technologies 2000, Paris, 8-11 novembre 2000.
- [10] O. Tamarin, C. Zimmermann, D. Rebière, C. Déjous, J.Pistré, "Dispositifs à ondes de Love pour la détection d'espèces chimiques ou biochimiques", Proc. Colloque Interdisciplinaire en Instrumentation (C2I), Paris - F, 31 janv.-1^{er} fév. 2001, vol.2, pp 55-62.
- [11] C. Zimmermann, D. Rebière, C. Déjous, J. Pistré, "Influence of Gas Flow on Love-Wave Chemical Sensors: Evaluation of Heat Losses Sources", Micromechanics Europe, Cork - Irlande, 16-18 septembre 2001.
- [12] C. Zimmermann, D. Rebière, C. Déjous, J. Pistré, R. Planade, "Detection of Organophosphorus Vapors (GB and DMMP) Using Polysiloxane Coated Love-Wave Sensors: Sensitivity and Interaction Mechanisms Analysis", IEEE International Ultrasonics Symposium, Atlanta - USA, 7-10 octobre 2001.
- [13] C. Déjous, D. Rebière, J. Pistré, P. Mazein, O. Tamarin, C. Zimmermann, " Un microdétecteur de traces en temps réel utilisant les ondes élastiques", Journées Micro et Nanotechnologies 2001, Paris, 13-14 novembre 2001.

Publication proposée :

- [14] C. Zimmermann, D. Rebière, C. Déjous, J. Pistré, R. Planade, " Detection of GB and DMMP vapors by Love-wave acoustic sensors using strong acidic fluoride polymers", proposé à 9th Int Meeting on Chemical Sensors, Boston, USA, 7-10 juillet 2002.

Compte rendus de contrat :

- [15] Contrat MENRT, Programme Aliment Demain, n°97G0237, décembre 1998.
"Application des micro-capteurs à ondes acoustiques de surface à la détection des goûts de bouchon en liège"
Rapport d'avancement des travaux.

En partenariat avec le Laboratoire Central de Recherches du groupe Pernod-Ricard (Créteil) et le Laboratoire Central de Recherches de Thomson-CSF.

C. Déjous, I. Estéban, J. Pistré, D. Rebière, C. Zimmermann

[16] Contrat MENRT, Programme Aliment Demain, n°97G0237, juillet 2000.

"Application des micro-capteurs à ondes acoustiques de surface à la détection des goûts de bouchon en liège"

Rapport final.

En partenariat avec le Laboratoire Central de Recherches du groupe Pernod-Ricard (Créteil) et le Laboratoire Central de Recherches de Thomson-CSF.

C. Déjous, J. Pistré, D. Rebière, C. Zimmermann

[17] Marché DCE n°99.01.123.00.470.94.50/DGA/DCE/CEB, novembre 2000.

"Détection des agents chimiques à l'état de vapeur à l'aide de dispositifs à ondes élastiques : Dispositifs à ondes de Love, Dispositifs multicapteurs"

Rapport d'avancement des travaux à mi-contrat.

C. Déjous, J. Pistré, D. Rebière, O. Tamarin, C. Zimmermann

[18] Marché DCE n°99.01.123.00.470.94.50/DGA/DCE/CEB, novembre 2001.

"Détection des agents chimiques à l'état de vapeur à l'aide de dispositifs à ondes élastiques : Dispositifs à ondes de Love, Dispositifs multicapteurs"

Rapport final.

C. Déjous, J. Pistré, D. Rebière, O. Tamarin, C. Zimmermann

Conception, réalisation et étude de micro-capteurs à ondes de Love pour applications en milieu gazeux. Cas de la détection de composés organophosphorés.

Résumé : Ces travaux concernent l'étude des micro-capteurs à ondes de Love, aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental. La résolution analytique des équations de propagation dans la structure multicouche à ondes de Love a permis l'étude des propriétés de ces ondes et la définition de dispositifs optimisés vis-à-vis de la sensibilité gravimétrique. L'influence des paramètres de la structure et de la couche sensible sur cette sensibilité a été modélisée. Des prototypes réalisés suivant les caractéristiques optimales ont été testés en milieu gazeux. Des composés organophosphorés ont été détectés avec une très bonne sensibilité, compatible avec l'application visée. L'étude des différents mécanismes mis en jeu lors de la détection a été abordée.

Mots clefs : Ondes acoustiques Ondes de Love Microsystèmes
Effet de masse Capteurs chimiques Composés organophosphorés

Conception, realization and study of Love-wave micro-sensors for applications in gas medium. Case of organophosphorus compounds detection.

Abstract : This research work deals with the study of Love-wave micro-sensors, from both a theoretical and an experimental point of view. The analytical resolution of propagation equations in the multilayer Love-wave structure allowed the study of waves properties and the definition of optimized devices as regards gravimetric sensitivity. The influence of the structure parameters and the sensitive coating on this sensitivity was modeled. Prototypes made in accordance with the optimal characteristics were tested in gas medium. Organophosphorus compounds were detected with a very high sensitivity in compliance with the aimed application. The study of different mechanisms involved in detection was performed.

Key words : Acoustic waves Love-waves Microsystems
Mass loading effect Chemical sensors Organophosphorus compounds

Discipline : Electronique