

N° d'ordre : 4358

# THÈSE

présentée à

## L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

Par Riadh LAKHMI

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : ELECTRONIQUE

\*\*\*\*\*

### Etude de micropoutres sérigraphiées pour des applications capteurs

\*\*\*\*\*

Après avis de :

Mr Daniel GUYOMAR

Professeur à l'INSA Lyon

Rapporteur

Mr Christophe PIJOLAT

Professeur à l'ENSMSE

Rapporteur

Devant la commission d'examen formée par :

Mr Bernard BENNETAU

Directeur de recherche CNRS (Bordeaux)

Examineur

Mr Pierre TEMPLE-BOYER

Directeur de recherche CNRS (Toulouse)

Examineur

Mme Hélène DEBEDA-HICKEL

Maitre de Conférence Bordeaux 1

Co-directeur

Mr Claude LUCAT

Directeur de recherche CNRS (Bordeaux)

Co-directeur



# Remerciements

Je remercie l'ensemble des membres du jury : Bernard BENNETAU, Hélène DEBEDA-HICKEL, Daniel GUYOMAR, Claude LUCAT, Christophe PIJOLAT, Pierre TEMPLE-BOYER pour leurs remarques pertinentes qui ont contribué à enrichir ce document et la discussion enrichissante sur les perspectives et les axes vers lesquels pourraient s'orienter de futurs travaux.

Je tiens à remercier Claude LUCAT, mon directeur de thèse, pour m'avoir permis d'intégrer l'équipe de recherche MMM, pour sa gentillesse et pour les débats scientifiques que l'on a partagé et qui ont souvent contribué à l'avancement des travaux.

Je remercie également Hélène DEBEDA-HICKEL pour son excellent encadrement durant ces trois années de thèse, sa disponibilité, sa gentillesse et pour avoir grandement contribué à la clarté et à la richesse des informations de ce document.

Je tiens à remercier spécialement Isabelle DUFOUR qui a grandement contribué à la rigueur scientifique des modèles proposés. Je la remercie pour sa très grande disponibilité, pour sa gentillesse et sa patience. Je remercie également Mario MAGLIONE pour m'avoir accueilli à l'ICMCB, pour le temps qu'il m'a consacré, pour les discussions scientifiques partagées et pour sa gentillesse.

Je remercie tous les membres du laboratoire IMS et en particulier les membres de l'équipe MMM que j'ai eu du plaisir à côtoyer durant ces quelques années.

Je remercie toutes les personnes du laboratoire IMS et en dehors du laboratoire qui ont contribué à la réalisation de ces travaux de thèse.

Je remercie tous les doctorants que j'ai côtoyés durant toutes ces années au sein et en dehors du laboratoire et avec lesquels j'ai pu partager de véritables moments de joies et de rires.

Je pense tout d'abord à Sahbi, Yacine, Yassine (« on est mal payé mais qu'est-ce qu'on rigole ! »), Patrick, Christophe, Adel. Je remercie également Hassan Brouji, Nico, Wissam, Habib, Kamal El Boubkari, Hyacinthe, Ramzi, Akram, Noguei, Kamal Baraka, Youssef, Mohamed, Moez, Montassar, Nima, Ludi, Damien, François, Adrien, Vinc' et bien sûr mon ami Guigui. Je remercie également l'ensemble de l'équipe des cuistots à la muerte ; encore meilleurs que ceux de M6, j'ai nommé Warda (Je veux mon tartare !), Etienne (« 0

neurone ces footballeurs ! »), Georges, J-B, Hassan Friddi (Moi je m'en fous !), Morgane. Je remercie Ibtissem, Hakim et Nadéje pour les soirées pick-nick au laboratoire.

Je remercie également tous mes amis non doctorants que j'ai le bonheur de côtoyer durant ces trois ans et bien plus pour certains. Je pense en premier lieu aux « moussettes » : Mousse (exécrable joueur de magic's), Jessie (ma fanatique de Barry White préférée), Charlotte (« A Zidane ! »), Alexis (« Grande fente ! »), Nathalie, Tony (« la corrida, ça reste un spectacle et moi les spectacles, ça me fait chier ! »), Marraine, Lou (A quand le plan avec Michael Corleone Junior ?), Anne-Laure, Aurélie (« Tu bluffes Bartoli ! »), Jojo (un petit Roland Garros ?), Mimi (« Kamoulox ! »). Je pense également à mes frangins Rim et Seydou (« ça c'est cadeau ! »).

Je remercie chaleureusement mon ami de toujours Joffrey (« C'est pas Van Belle, c'est Vaan Belle ! ») pour les millions d'instant mémorables qu'on a pu vivre. Je remercie également ma chérie Karima pour tout l'amour et le soutien qu'elle a pu m'apporter.

Enfin, je ne remercierai jamais assez ma famille pour tout le soutien qu'elle m'a apporté depuis toujours. Je remercie bien évidemment ma petite seurette adorée Chahinaze (« Riadh, ma petite Pourriture !») alias « poupouch », alias « chach' », alias « choupinette » et mon petit frerot Amine (« Siiiiiiissi ! wééé wééé ! Epidème en force !! »). Je remercie mon père pour l'amour qu'il m'apporte et pour ses conseils avisés. Enfin, je remercie et je dédie cet ouvrage à ma mère sans qui je n'aurais pu réaliser autant de choses dans ma vie. Je la remercie pour son amour et son soutien indéfectible.





# Sommaire

Liste des abréviations	15
Introduction générale	15
1. Contexte de l'étude – Etat de l'art	19
1.1 Introduction	19
1.2 Fonctionnement en mode statique	21
1.3 Fonctionnement en mode dynamique	22
1.3.1 Mise en vibration	23
1.3.2 Mesure de la fréquence de résonance	23
1.4 Réalisation de MEMS à structure micropoutre	24
1.4.1 Micropoutres à base silicium	25
1.4.1.1 Micro-usinage de volume	25
1.4.1.2 Micro-usinage de surface	27
1.4.2 Micropoutres réalisées à partir de procédés alternatifs au silicium	28
1.4.2.1 Micropoutres à base de polymère	28
1.4.2.1.1 Techniques utilisant des polymères photosensibles	28
1.4.2.1.2 Autres techniques	30
1.4.2.2 Micropoutres à base de céramiques	33
1.4.3 Exemples de réalisation de capteurs de type micropoutre	34
1.4.3.1 Capteurs de force fonctionnant en mode statique	34
1.4.3.2 Exemples de capteurs de gaz fonctionnant en mode dynamique	37
1.5 Réalisation de capteurs micropoutres par sérigraphie	40
1.5.1.1 Généralités sur la technologie couches épaisses « standard »	40
1.5.1.2 Le dépôt par sérigraphie	42
1.5.1.3 Ecrans de sérigraphie	42
1.5.1.4 Encres de sérigraphie	44
1.5.1.4.1 Propriétés rhéologiques d'une encre de sérigraphie	44
1.5.1.4.2 Phase minérale	45
1.5.1.4.3 Phase organique	46

1.5.2	Etuvage et frittage des échantillons	46
1.5.2.1	Technique de la couche sacrificielle pour réaliser les micropoutres	49
1.6	Conclusion	52
1.7	Références	52
2.	Etude de micropoutres piézoélectriques à base de PZT pour des applications capteurs.	57
2.1	Contexte de l'étude	57
2.2	Rappels sur la piézoélectricité	58
2.2.1	L'effet piézoélectrique	58
2.2.2	Equation et formalisme sur piézoélectricité	59
2.2.3	Paramètres piézoélectriques d'intérêt	62
2.2.3.1	Définitions	62
2.2.3.2	Caractérisation des paramètres piézoélectriques d'intérêts	63
2.3	Fabrication des micropoutres piézoélectriques	66
2.3.1	Choix de l'aide au frittage	66
2.3.2	Choix de la géométrie de la structure	68
2.3.3	Réalisation des écrans de sérigraphie	69
2.3.3.1	Fabrication des typons	69
2.3.3.2	Choix des écrans et des émulsions	70
2.3.4	Préparation des encres de sérigraphie	70
2.3.4.1	Encre pour la couche sacrificielle	70
2.3.4.1.1	Choix de la base minérale et mise en forme	70
2.3.4.1.2	Choix de la base organique	71
2.3.4.1.3	Mise en encre de la couche sacrificielle	71
2.3.4.2	Encre pour la couche structurale PZT	71
2.3.4.2.1	Choix des poudres de la phase minérale	71
2.3.4.2.2	Choix de la phase organique	73
2.3.4.2.3	Encre Pz26 + verre 7515	73
2.3.4.2.4	Encre Pz26 + LBCu	74
2.3.5	Dépôt des couches par sérigraphie	74
2.3.5.1	Les différentes étapes du procédé	74
2.3.5.2	Pressage des échantillons	75
2.3.5.3	Frittage des échantillons	76

2.3.5.4	Polarisation des échantillons	77
2.4	Caractérisation des échantillons	78
2.4.1	Caractérisation microstructurale	79
2.4.2	Caractérisation électrique	80
2.4.2.1	Mode de vibration hors plan	81
2.4.2.2	Mode de vibration dans le plan	83
2.4.3	Caractérisation mécanique	85
2.4.3.1	Mode en flexion	86
2.4.3.1.1	Modèle mécanique analytique	86
2.4.3.1.2	Mesure mécanique de la déflexion en flexion	88
2.4.3.2	Mode 31-longitudinal	89
2.4.3.2.1	Modèle mécanique analytique	89
2.4.3.2.2	Mesure mécanique du déplacement dans le plan du mode 31	90
2.4.3.3	Mode en épaisseur	91
2.4.3.3.1	Modèle mécanique analytique	91
2.4.3.4	Confrontation modèles / mesures	92
2.4.4	Influence de la température	93
2.4.5	Influence de la tension d'alimentation	95
2.4.5.1.1	Effet de l'amplitude de la tension d'alimentation (bias nul)	95
2.4.5.1.2	Effet du bias	97
2.5	Conclusion	99
2.6	Références	100
3.	Comportement du capteur à base de micropoutre piézoélectrique dans divers milieux fluides	103
3.1	Introduction	103
3.2	Interactions entre la micropoutre et son milieu	104
3.2.1	Fréquence de résonance dans le vide	104
3.2.2	Effet de l'atmosphère sur la fréquence de résonance	104
3.2.3	Effet de la couche sensible et de l'analyte	106
3.2.3.1	Choix de la couche sensible : sorption et coefficient de partage	106
3.2.3.2	Effet de la couche sensible sur la fréquence de résonance	107
3.2.3.3	Effet du gaz à détecter	108

3.3	Fonctionnalisation des micropoutres _____	109
3.3.1	Fonctionnalisation par « spray coating » _____	109
3.3.2	Fonctionnalisation à l'aide d'un micro-dispenseur _____	111
3.3.3	Modification de f31(n) suite aux différents dépôts _____	112
3.4	Conditions expérimentales de tests en milieu gazeux _____	113
3.4.1	Mesures électriques _____	113
3.4.2	Cellule de tests _____	114
3.4.3	Tests sous gaz _____	116
3.4.3.1	Ligne à gaz _____	116
3.4.3.2	Génération de toluène _____	119
3.4.3.3	Génération de vapeur d'eau _____	121
3.4.4	Paramètres expérimentaux influant sur la mesure _____	121
3.4.4.1	Stabilisation de la micropoutre _____	121
3.4.4.2	Effet du débit gazeux _____	122
3.4.4.3	Evaluation du bruit de mesure _____	123
3.4.5	Récapitulatif sur les conditions expérimentales des tests _____	124
3.5	Test sous toluène _____	124
3.5.1	Tests sans couche sensible _____	125
3.5.2	Tests avec couche sensible PEUT _____	125
3.5.2.1	Premier mode 31-longitudinal _____	126
3.5.2.2	Comparaison entre les 1 <sup>er</sup> et 2 <sup>ème</sup> modes 31-longitudinaux _____	128
3.5.2.3	Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle analytique _____	129
3.5.2.4	Comparaison avec les résultats d'autres travaux _____	130
3.6	Autres tests sous gaz sans couche sensible _____	132
3.6.1	Détection de la vapeur d'eau _____	133
3.6.2	Détection d'éthanol _____	134
3.6.3	Détection d'hydrogène _____	136
3.6.4	Récapitulatif tests sans couche _____	136
3.7	Tests en phase liquide _____	137
3.8	Conclusion _____	142
3.9	Références _____	143
4.	Réalisation d'un capteur de force à détection piézorésistive _____	146

4.1	Introduction	146
4.2	Généralités sur les jauges piézorésistives	147
4.2.1	Principal général	147
4.2.2	Les jauges métalliques	150
4.2.3	Les jauges semi-conductrices – exemple du silicium	152
4.2.4	Les jauges en couches épaisses	153
4.2.5	Comparaison des différentes jauges piézorésistives	154
4.3	Conception de capteurs de force de type micropoutre	155
4.3.1	Mécanique des micropoutres à détection piézorésistive	155
4.3.1.1	Mécanique de la poutre sous l'action d'une force	156
4.3.1.1.1	Expression de la déflexion	156
4.3.1.1.2	Expression de la déformation	159
4.3.1.2	Sensibilité du capteur micropoutre	160
4.3.2	Influence de la nature et des dimensions de la poutre	161
4.3.3	Dimensions de la jauge et positionnement	162
4.4	Fabrication du capteur piézorésistif	164
4.4.1	Matériaux	164
4.4.2	Ecrans de sérigraphie	165
4.4.3	Dépôts et cuisson	167
4.4.4	Libération partielle	169
4.4.5	Caractérisation physico-chimique des différentes couches	171
4.5	Caractérisation mécanique / métrologique du capteur	172
4.5.1	Caractérisation mécanique (Module d'Young)	172
4.5.1.1	Introduction	172
4.5.1.2	Méthodes de mesure	173
4.5.1.3	Résultats et discussion	177
4.5.2	Caractérisation métrologique du capteur	179
4.5.2.1	Sensibilité et linéarité du capteur	179
4.5.2.2	Limite de détection et force maximale applicable	182
4.5.2.3	Caractérisation de la jauge ( $G_F$ et CTR)	183
4.6	Comparaison avec les capteurs existants	185
4.7	Conclusion et perspectives	186

4.8	Références	187
	Conclusion générale	190
	Annexes	192

# Listes des abréviations et des symboles

## Abréviations

7515	Référence de la fritte de verre borosilicatée
AFM	Atomic Force Microscope
BBC	Aide au frittage, mélange de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{CdO}$
COV	Composé Organique Volatil
CVD	Chemical Vapor Deposition
DRIE	Deep Reactive Ion Etching
EDP	Solution d'éthylènediamine et de pyrocathéchol
FEP	Ethylène Propylène Fluoré
HF	Acide fluorhydrique
$\text{HNO}_3$	Acide nitrique
KOH	Hydroxide de potassium
LBCu	Aide au frittage, mélange de $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{CuO}$
LIGA	Lithographie, Galvanoformung, Abformung
LTCC	Low Temperature Cofired Ceramic
MEMS	Micro Electro Mechanical System
PCB	Printed Circuit Board
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PEMS	Piezoelectric Microcantilever Sensor
PEUT	Polyétheruréthane
PEVA	Polyéthylène-acétate de vinyle
PGO	Aide au frittage de composition : $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$
PLLA	Acide polylactique
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PVA	Polyacétate de vinyle
PVD	Physical Vapor Deposition
Pz26	Poudre PZT utilisée pour la micropoutre
PZT	Titano Zirconate de Plomb
QCM	Quartz Cristal Microbalance
SAW	Surface Acoustic Wave
SOI	Silicon On Insulator
SU-8	Résine de type époxy
TMAH	Hydroxyde de tétraméthylammonium
VLCT	Valeur Limite d'Exposition à Court Terme
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy



## Grandeurs (piézo)électriques

$B$	Susceptance (S)
$E_j$	Champs électrique ( $V.m^{-1}$ )
$C_0$	Capacité de la céramique piézoélectrique hors-résonance (F)
$C_1$	Capacité au voisinage de la résonance d'une céramique piézoélectrique (F)
$D_i$	Déplacement électrique ( $C.m^{-2}$ )
$G$	Conductance (S)
$G_F$	Facteur de jauge
$K$	Constante diélectrique relative
$K_j$	Facteur de jauge effectif
$L_1$	Inductance au voisinage de la résonance d'une céramique piézoélectrique (H)
$P$	Puissance dissipée (W)
$R_1$	Résistance au voisinage de la résonance d'une céramique piézoélectrique ( $\Omega$ )
$U_{c-c}$	Tension d'alimentation crête à crête (V)
$d_{ij}$	Constante piézoélectrique reliant la charge et la contrainte à champs nul ou constant ( $C.N^{-1}$ )
$\varepsilon_{ij}$	Permittivité ( $F.m^{-1}$ )
$g_{ij}$	Constante piézoélectrique reliant le champ électrique et la contrainte à induction nulle ou constante ( $C.N^{-1}$ )
$k$	Facteur de couplage électro-mécanique
$\pi$	Coefficient piézorésistif d'une jauge de déformation semi-conductrice
$\rho$	Résistivité ( $\Omega.m$ )
$tan\delta$	Coefficient de pertes diélectriques

## Grandeurs mécaniques

$*_{Au}$	Index faisant référence à une couche d'or
$*_p$	Index faisant référence à une couche de PZT
$*_m$	Index faisant référence à la micropoutre
$*_{CS}$	Index faisant référence à la couche sensible
$C_A$	Concentration en analyte $A$ dans le gaz vecteur utilisé : l'azote (ppm)
$CTFG$	Coefficient de Temperature du Facteur de Jauge ( $K^{-1}$ )
$CTR$	Coefficient de Temperature de la Resistance ( $K^{-1}$ )
$\Delta f_{bruit}$	Sensibilité relative de la micropoutre (Hz)
$E$	Module d'Young (Pa)
$HA$	Humidité absolue ( $kg/m^3$ )
$HR$	Humidité relative (%)
$I$	Moment quadratique ( $m^4$ )
$K$	Constante de partage d'une espèce chimique $A$ sur une couche sensible
$L$	Longueur de la micropoutre (m)
$LOD$	Limite De Détection (ppm)
$Q$	Facteur de qualité
$S$	Sensibilité absolue de la micropoutre (Hz/ppm)
$S_{rel}$	Sensibilité relative de la micropoutre ( $ppm^{-1}$ ou sans unité)
$T_{ij}$	Tenseur de contraintes (Pa)
$\alpha_{Au}$	Coefficient de dilatation de l'or ( $K^{-1}$ )
$\alpha_{PZT}$	Coefficient de dilatation du PZT ( $K^{-1}$ )
$b$	Dimension liée à la jauge de déformation (m)

$c_{ijkl}$	Raideur (N/m)
$\delta$	Déflexion (déformation verticale d'une poutre en flexion)
$\delta_p$	Profondeur de pénétration d'un fluide (m)
$\varepsilon$	Déformation
$e$	Dimension liée à la jauge de déformation (m)
$f$	Flèche (déformation verticale maximale d'une poutre en flexion) (m)
$f_0$	Fréquence de résonance propre (Hz)
$f_a$	Fréquence d'antirésonance (Hz)
$f_r$	Fréquence de résonance (Hz)
$\gamma$	Coefficient de Poisson
$g_1$	Paramètre hydrodynamique relatif à un fluide lié à la viscosité ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
$g_2$	Paramètre hydrodynamique relatif à un fluide lié à l'inertie de ce dernier ( $\text{kg.m}^{-1}$ )
$k$	Rigidité (N/m)
$\lambda_{flex}^{(n)}$	Valeur propre associée au mode en flexion d'ordre n
$l$	Longueur de la jauge de déformation (m)
$m$	Masse (kg)
$\eta_{fluid}$	Viscosité dynamique associée à un fluide (Pa.s)
$\omega$	Pulsation (rad/s)
$p_{pv}$	Pression partielle de vapeur d'eau (Pa)
$p_{vs}$	Pression de vapeur saturante (Pa)
$\rho$	Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$s_{ijkl}$	Souplesse (m/N)
$t$	Épaisseur de la micropoutre (m)
$u(x,t)$	Déplacement longitudinal de la micropoutre le long de l'axe $x$ (m)
$w$	Largeur de la micropoutre (m)
$x$	Dimension liée à la jauge de déformation (m)

# Introduction générale

La tendance actuelle concernant le secteur des MEMS (Micro Electro Mechanical System) et plus particulièrement celui des microcapteurs est l'augmentation croissante de leur utilisation dans les différents secteurs de la vie quotidienne. Aujourd'hui, plusieurs centaines d'entreprises à travers le monde travaillent sur le développement des MEMS. Parmi celles-ci, TRW, Novasensor, Analog Devices, Motorola, Honeywell, SensoNor, Melexis, Infineon ou encore Mitsubishi comptent parmi les plus importantes. Selon les prédictions réalisées par les analystes de marchés [<http://www.nexus-mems.com>], cette tendance tend à s'amplifier dans les secteurs industriels ou domestiques. Il est intéressant de noter que les capteurs de pression et les buses pour jet d'encre constituent aujourd'hui plus de 2/3 du marché des microsystèmes.

Une des raisons de l'essor rapide des microcapteurs est l'utilisation des mêmes technologies que celles utilisées pour la réalisation de circuits intégrés en silicium, matériau dont les propriétés électriques sont étudiées et très bien comprises depuis plusieurs années. D'autre part, le silicium présente un haut degré d'intégrabilité aux sous systèmes des capteurs issus de la microélectronique. La réalisation de microstructures à l'aide de la technologie silicium est donc de plus en plus demandée dans le domaine des capteurs chimiques et biochimiques ainsi que celui de la microfluidique. Parmi les nombreux capteurs ou dispositifs de détection étudiés et développés, les capteurs à base de micropoutres témoignent d'un nombre important de travaux publiés sur le sujet. Les micropoutres présentent de larges gammes de sensibilités, particulièrement intéressantes pour des applications dans le domaine de la sécurité, de l'environnement, du contrôle de procédés industriels et de qualités des produits, de la santé, etc.

Cette étude s'articule autour de la réalisation de capteurs à base de micropoutres. Les efforts de développement et l'utilisation de micropoutres se sont accrus ces dernières années du fait des avantages de la miniaturisation, de la fabrication collective et de l'intégration de la microélectronique de commande liés aux technologies de fabrication de la microélectronique. Compte tenu de leur simplicité de fonctionnement, de leur large gamme de détection et de leur forte sensibilité, ce type de capteur est très attractif pour la réalisation de capteurs physiques, chimiques et biologiques.

La technologie des circuits intégrés (photolithographie, dépôts de métaux, d'oxydes, dopage, etc.) associée à des techniques de micro-usinage de surface et de volume du silicium permet de répondre à beaucoup d'applications et les matériaux actifs déposés en films minces apportent de nouveaux espoirs dans le domaine des capteurs. En revanche, lorsque de nouveaux matériaux comportant des propriétés spécifiques sont requis pour diverses gammes de sensibilités, des énergies, des déplacements ou des forces plus importants, les films épais ou microcéramiques semblent mieux adaptés pour la réalisation de dispositifs de détection. C'est dans ce contexte que des technologies alternatives à la technologie silicium : LIGA (Lithographie, Galvanoformung, Abformung), LTCC (Low Temperature Cofired Ceramic ou céramique cocuite à basse température), jet d'encre, extrusion, microstéréolithographie,... se sont avérées intéressantes pour le développement de nombreux composants ou capteurs présentant des dimensions micrométriques ou millimétriques. Cependant, il est à noter que peu de travaux concernent la microstructuration de micropoutres avec ces technologies pour des applications capteurs. Parallèlement, des travaux ont été menés au laboratoire sur des capteurs déposés par sérigraphie, technique de fabrication collective de microcomposants à faible coût largement utilisée en microélectronique hybride, en valorisant les propriétés de nombreux matériaux pour développer des applications. Plus récemment, une technique de fabrication basée sur l'association de la sérigraphie et la méthode de la couche sacrificielle a mis en évidence les potentialités de ce procédé pour la réalisation de micropoutres piézoélectriques, en particulier dans le domaine de la détection.

Le but de cette thèse est la réalisation de micropoutres dans des gammes millimétriques voire micrométriques à partir du procédé mis au point au laboratoire. Nous nous proposons d'une part d'évaluer l'influence de milieux gazeux et liquides sur la réponse dynamique d'une poutre piézoélectrique auto-actionnée dont les propriétés dépendent fortement des conditions d'élaboration. L'optimisation de ces propriétés électromécaniques s'appuie sur des études entreprises sur les céramiques piézoélectriques à base de « zircono titanate de plomb »  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (PZT). Sur ces bases, la conception de nouveaux dispositifs de détection en milieu gazeux et l'étude de leur comportement en milieu liquide sont entreprises. Par ailleurs, l'effet piézorésistif peut, comme l'effet piézoélectrique direct, être utilisé pour détecter la vibration d'une poutre sérigraphiée. Ces deux effets sont très utilisés dans le domaine des microsystèmes pour la détection de force. C'est alors qu'il est apparu intéressant d'étudier le comportement d'un capteur de force piézorésistif à base de vitrocéramique fonctionnant en mode statique. Les deux principes présentent des avantages différents : alors que les capteurs piézoélectriques sont nettement plus compacts et

performants pour les applications dynamiques en raison de leur fréquence propre élevée, les jauges piézorésistives ont une bonne stabilité lors de mesures longue durée ainsi qu'une linéarité plus élevée.

Dans le premier chapitre, nous présentons l'état de l'art sur l'élaboration et la caractérisation des micropoutres. Afin de mieux comprendre le fonctionnement des capteurs à base de micropoutres et de concevoir un capteur (bio)chimique ou de force, un support bibliographique étaye les différents modes d'actionnement et de détection. Des méthodes de microstructuration des micropoutres sont ensuite détaillées pour mieux appréhender les difficultés inhérentes à la fabrication des dispositifs. Une attention particulière est ensuite portée sur la méthode d'élaboration des micropoutres en couches épaisses réalisées avec une technologie associant la technique de sérigraphie et la couche sacrificielle.

Dans le deuxième chapitre nous présentons une étude sur les micropoutres, communément appelées « cantilever », piézoélectriques réalisées en technologie couche épaisse. Nous abordons les généralités sur l'effet piézoélectrique en détaillant les paramètres d'intérêts pour nos applications capteurs. Une structure dont la géométrie et la symétrie (matériau+électrodes) jouent un rôle essentiel devrait permettre de contrôler les mécanismes de couplages et favoriser des modes de résonance ou vibration mécanique de la poutre dans le plan, parallèlement au substrat. Une optimisation des paramètres de fabrication porte principalement sur le choix des poudres et le traitement thermique pour l'obtention de propriétés piézoélectriques adaptées à la détection. Des caractérisations physicochimiques, électriques et mécaniques complétées par une modélisation du fonctionnement des micropoutres, sont abordées au cours de cette étude.

Le troisième chapitre porte sur l'application des micropoutres piézoélectriques optimisées précédemment pour la détection en milieu gazeux et l'évaluation de leur sensibilité à la viscosité d'un liquide. Les principes de détection d'un capteur de gaz à base de micropoutres piézoélectriques avec ou sans couche sensible sont décrits. La réponse sous toluène d'une micropoutre à base de PZT fonctionnalisée est étudiée et comparée aux résultats attendus par la théorie et aux travaux antérieurs, notamment, ceux obtenus avec une poutre Si également fonctionnalisée avec le PEUT. Concernant la plupart des études précédentes sur les capteurs, le paramètre fiabilité constitue un problème inhérent à tous les dispositifs de détection qui mettent en jeu des processus d'adsorption et de désorption entre des espèces gazeuses et une surface solide. C'est dans le but de nous en affranchir que nous nous penchons depuis quelques années sur des capteurs sans couche sensible n'impliquant qu'une

interaction physique entre l'espèce à détecter et le solide. Nous testerons alors les micropoutres sans couche sensible, en milieu gazeux et liquide, afin d'évaluer leur sensibilité. Nous présentons dans le quatrième et dernier chapitre les travaux relatifs aux capteurs de forces à base d'une micropoutre vitrocéramique sérigraphiée sur laquelle une jauge piézorésistive est intégrée. Afin d'évaluer ses performances, la micropoutre est testée dans son mode de fonctionnement statique en tant que capteur de force. Après avoir introduit le principe de l'effet piézorésistif et les jauges de déformation associées, la conception puis la fabrication avec la technique de sérigraphie associée à la méthode de la couche sacrificielle de nos micropoutres sont entreprises. Une caractérisation mécanique suivie par une caractérisation métrologique du capteur de force piézorésistif sont réalisées. Une comparaison des performances avec celles obtenues avec les autres procédés de fabrication (technologies silicium ou alternatives) est menée.

# 1. Contexte de l'étude – Etat de l'art

## 1.1 Introduction

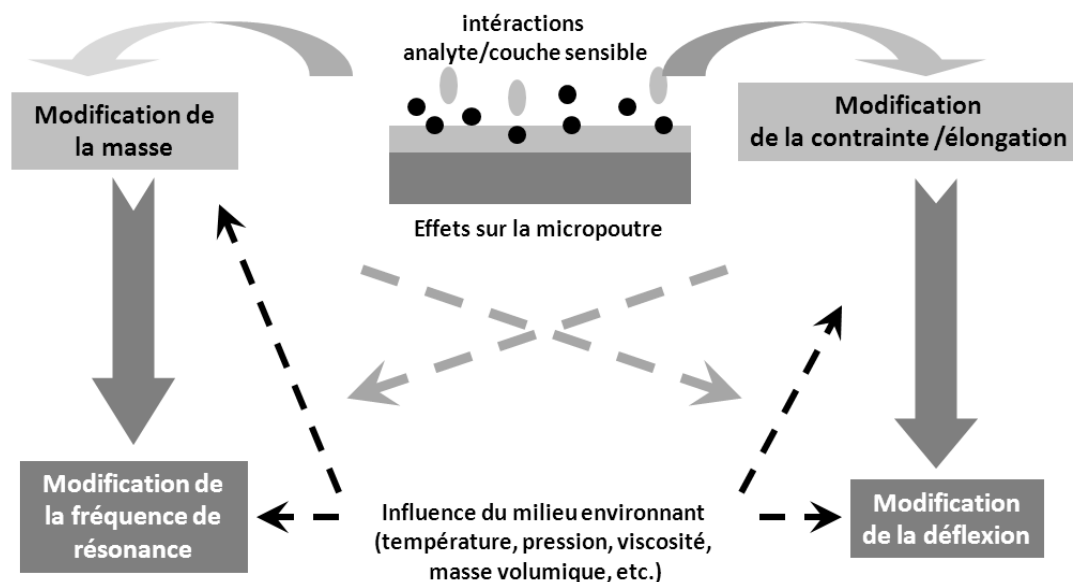
C'est en 1994 que Thomas Thundat et son équipe commencent à explorer les potentialités des micropoutres comme capteurs physiques et chimiques, alors qu'ils effectuaient des recherches sur les sondes AFM (Atomic Force Microscope). L'effet bimorphe observé avec une sonde AFM, lorsqu'elle est couverte d'une couche métallique d'un côté, a par la suite été exploité comme principe de mesure de température, d'humidité [1] ou d'espèces chimiques [2]. Dès lors, plusieurs études ont été menées sur le sujet, exploitant l'effet bimorphe des poutres [3], ou encore l'effet des contraintes de surfaces induites électrochimiquement [4]. Un des premiers systèmes de capteurs à large gamme de détection a été développé par Berger et al [5] qui ont mis au point un réseau de micropoutres en silicium couvertes d'un film polymère capable de détecter simultanément le changement de contrainte surfacique des micropoutres induit par l'adsorption de différents alcools qui ont pu être détectés spécifiquement.

Pour faire de la détection (bio)chimique, la micropoutre est généralement recouverte d'une couche sensible (bio)chimique dont le but est de sorber de façon sélective l'espèce que l'on souhaite détecter. L'espèce sorbée peut alors être détectée en mesurant soit la déflexion quasi-statique de la micropoutre (mode statique), soit le décalage de la fréquence de résonance de la micropoutre (mode dynamique). Une façon simple d'expliquer le principe de base de tels capteurs est de dire que :

- dans le mode statique, la sorption de l'espèce provoque la déflexion de la micropoutre à cause de la tendance de la couche à se dilater (ou à se contracter) lors de la sorption de l'espèce cible. La plupart des capteurs de forces fonctionnent en statique [6]. Ce mode est également exploité pour la réalisation de capteurs de température ou d'actionneurs fonctionnant sur le modèle d'une micropoutre bicouche [7] ou pour la détection d'espèces chimiques ou biologiques en phase liquide ou gazeuse [8].

- dans le mode dynamique le changement de masse associé à la sorption de l'espèce dans la couche sensible provoque une modification de la fréquence de résonance qui peut donc être corrélée à la concentration de l'espèce cible dans le milieu environnant de la micropoutre. Ce mode d'actionnement est principalement utilisé pour la détection d'espèces (bio)chimiques mais aussi pour la détection de forces. Les principes d'actionnement et de détection utilisés classiquement pour ces 2 modes de fonctionnement sont largement évoqués dans les articles de synthèses de Stemme et al [9], Lavrik et al [10] et Ziegler et al [11].

Cependant, comme illustré sur la figure 1.1, le comportement des micropoutres est en fait beaucoup plus compliqué que cela. Comme indiqué précédemment, l'effet dominant dans le mode dynamique est la modification de la masse de la couche alors que dans le mode statique il s'agit de la modification de la contrainte et de l'élongation de la couche. Cependant, les effets secondaires sont la modification de la déflexion due à la masse sorbée et la modification de la fréquence de résonance due à la contrainte induite dans la couche par la sorption. Un autre effet qui n'est pas toujours négligeable est l'effet du milieu environnant sur les propriétés de sorption de la couche (par exemple, l'influence de la température sur le coefficient de partage) ou sur la réponse statique ou dynamique de la micropoutre (par exemple dérive du signal dû à un effet thermique qui modifie le module d'Young ou densité du gaz environnant qui modifie la fréquence de résonance).



**Figure 1.1 Principe de fonctionnement des microcapteurs (bio)chimiques à base de micropoutre: mode dynamique et mode statique**



La première partie de ce chapitre portera sur la détection d'espèces chimiques en phase gazeuse ou liquide et sur la détection physique (forces). Les techniques de fabrication de micropoutres rencontrées dans la littérature seront évoquées dans un second point et enfin, nous présenterons les travaux réalisés antérieurement sur les micropoutres en tant que capteur de force puis en tant que capteur (bio)chimiques. Nous terminerons sur des généralités sur la réalisation de micropoutres sérigraphiées.

## 1.2 Fonctionnement en mode statique

Ce mode de fonctionnement est basé sur une dissymétrie entre les deux surfaces opposées de la microstructure. En effet, en supposant, de façon idéale, que la couche sensible déposée sur une des faces présente une bonne affinité avec l'espèce recherchée alors que la surface opposée est complètement inerte vis-à-vis de cette espèce, c'est la différence du comportement de ces deux surfaces vis-à-vis de l'espèce cible qui génère la courbure de la structure et donc sa flexion (Figure 1.2). Ce phénomène est comparable à l'effet d'une modification de la température sur une structure mobile composée de deux couches ayant des coefficients de dilation différents (effet bilame).

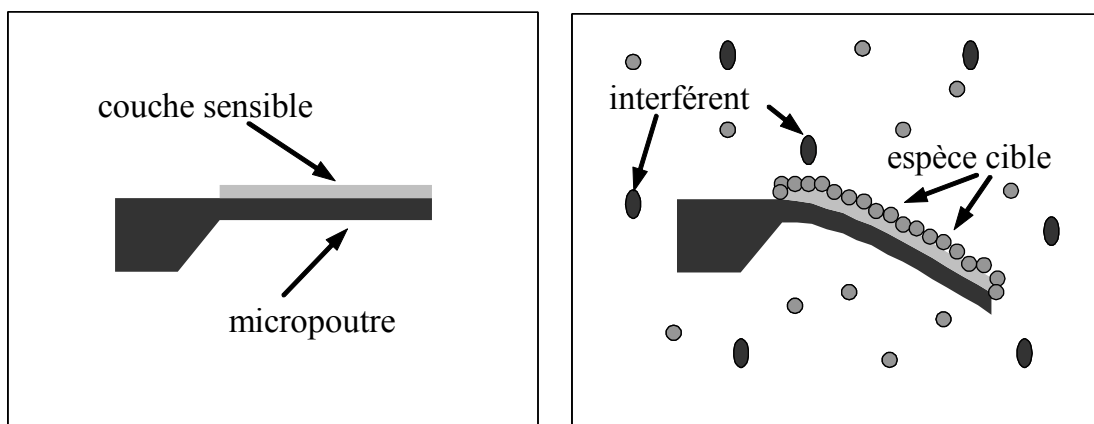


Figure 1.2 Principe de fonctionnement du mode statique

Parmi les méthodes de mesure de la déflexion les plus utilisées, on peut citer :

- la mesure optique externe, où un faisceau est réfléchi à la surface de la micropoutre pour être détecté par des photodiodes (Figure 1.3),
- la mesure capacitive, où l'on vient mesurer la capacité formée par une face de la micropoutre et une électrode en vis-à-vis (le mouvement modifie la distance inter-électrodes et donc la capacité),

- la mesure piézorésistive, où l'on vient mesurer les variations d'une piézorésistance placée à un endroit où les contraintes varient fortement (à l'image d'une jauge de déformation).

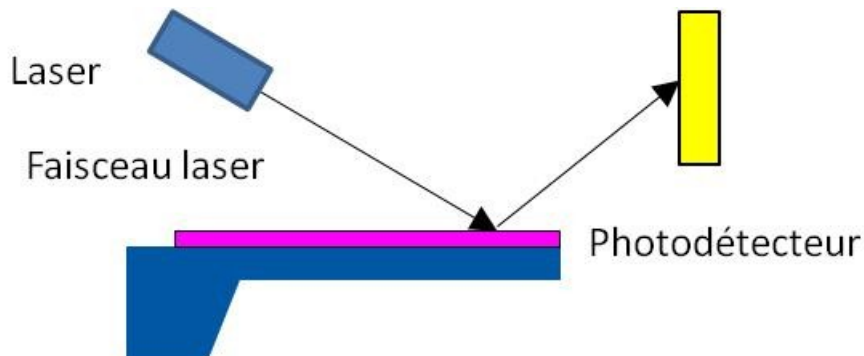


Figure 1.3 Mesure de déflexion par déviation de faisceau laser (principe utilisé dans les AFM)

### 1.3 Fonctionnement en mode dynamique

Le principe de mesure peut être comparé à celui des microbalances à quartz (QCM : Quartz Crystal Microbalance) très fréquemment utilisées en microélectronique pour le contrôle en temps réel des épaisseurs déposées lors de l'élaboration de couches minces. L'ajout d'une masse lié à la formation d'une couche sur la surface de la pastille de quartz génère une variation de la fréquence de résonance (Figure 1.4). Dans ce cas, on détecte le glissement de la fréquence de résonance via la variation d'impédance de la pastille de quartz. En ce qui concerne les capteurs à base de micropoutre, la mesure de la fréquence de résonance se fait en analysant l'évolution de l'amplitude de vibration en fonction de la fréquence d'excitation. La structure doit donc être mise en vibration et la grandeur mécanique à mesurer est alors la variation d'amplitude de vibration.

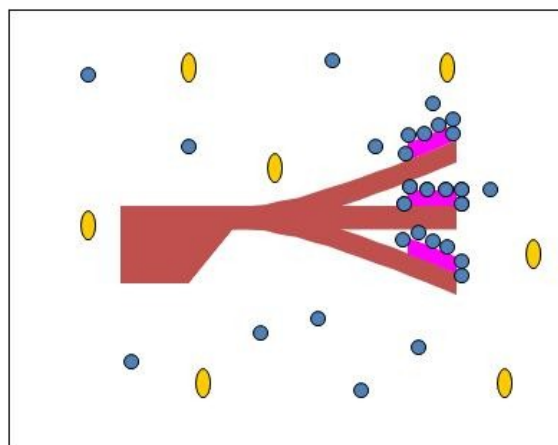
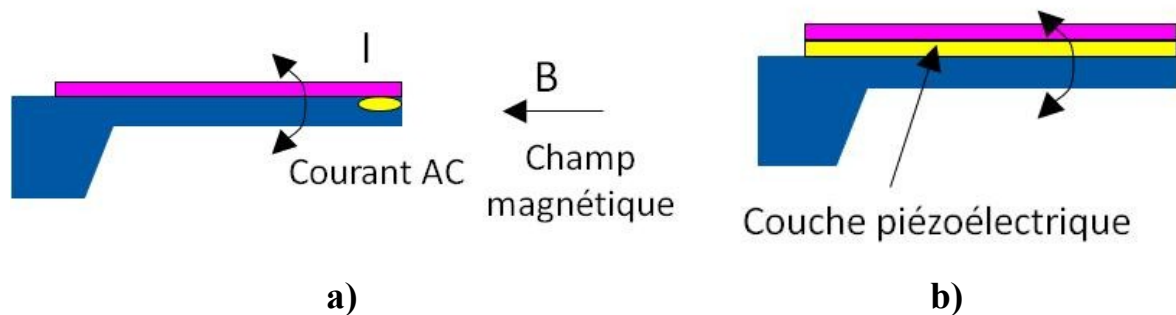


Figure 1.4 Principe de fonctionnement du mode dynamique : changement de fréquence de résonance par effet de masse

### 1.3.1 Mise en vibration

De nombreuses méthodes existent pour mettre en vibration une micropoutre. Pour ne parler que des plus courantes, on peut citer :

- l'excitation électromagnétique, où une force de Laplace s'exerce sur une micropoutre plongée dans un champ magnétique à la surface de laquelle est déposée une piste parcourue par un courant électrique (figure 1.5 a)),
- l'excitation électrothermique, où des contraintes mécaniques induites par un échauffement localisé et contrôlé électriquement provoquent une déformation à l'image de l'effet bilame,
- l'excitation par couche piézoélectrique, où un effet bilame est généré via une couche piézoélectrique déposée en surface de la micropoutre (figure 1.5 b)),



**Figure 1.5 Méthodes de vibration de poutres a) par excitation piézoélectrique ou b) par excitation électromagnétique**

- l'excitation par céramique piézoélectrique, où l'application d'une tension électrique aux bornes d'une céramique piézoélectrique provoque un déplacement du support de la micropoutre induisant ainsi une déformation de la micropoutre de par son inertie,
- et l'excitation électrostatique, où l'application d'une forte tension électrique entre deux électrodes placées en vis-à-vis, l'une sur une face de la micropoutre et l'autre sur une partie fixe du support, génère la déformation de la micropoutre.

### 1.3.2 Mesure de la fréquence de résonance

Il existe deux grands principes de mesure de la fréquence de résonance : le balayage en fréquence et la réalisation d'un oscillateur ayant pour base la micropoutre.

Le principe du balayage en fréquence consiste à parcourir un domaine de fréquence sur lequel on excite la micropoutre et à mesurer une grandeur représentative du mouvement.

L'étude du rapport entre le signal image du mouvement et le signal d'excitation ainsi que du déphasage entre ces deux signaux permet de déterminer la fréquence de résonance. L'avantage principal de cette méthode de mesure est qu'il est possible de mesurer le facteur de qualité de la micropoutre, valeur image des pertes, impactant sur la précision de la mesure et la limite de détection. L'inconvénient principal de cette méthode est la lenteur de la mesure car il faut faire des mesures à un grand nombre de fréquences avec une précision importante pour déterminer précisément la fréquence de résonance.

Toutefois, il existe une variante du balayage en fréquence qui consiste à utiliser le mouvement naturel de l'air autour de la micropoutre. En effet, le mouvement de l'air, assimilé à un mouvement aléatoire de type Brownien, excite la micropoutre simultanément à toutes les fréquences. Ainsi, en analysant le bruit du signal de mesure il est possible de déterminer la fréquence de résonance. En revanche, du fait de la faible efficacité d'excitation de la micropoutre par l'air, les mouvements à observer sont très faibles et imposent ainsi le choix d'une méthode de mesure extrêmement précise. L'utilisation d'une méthode optique devient quasiment la seule approche réaliste, rendant ainsi la miniaturisation délicate.

Le principe de la mesure via un oscillateur à micropoutre consiste à prélever le signal de sortie en provenance de la micropoutre, image du mouvement, et à l'amplifier de façon à le réinjecter à l'entrée de la micropoutre pour générer le mouvement. On réalise donc une boucle électrique dans laquelle sont placés un amplificateur et une micropoutre, utilisée comme un résonateur. Le signal électrique ainsi obtenu en sortie de l'amplificateur a pour fréquence la fréquence de résonance mécanique de la micropoutre.

## **1.4 Réalisation de MEMS à structure micropoutre**

Le concept de microsystème est né à la fin des années 1980 aux Etats-Unis avec l'intégration sur une puce de silicium de micro-actionneurs et de microcapteurs avec le traitement du signal associé. Ainsi, les MEMS (MicroElectroMechanicalSystems) s'inscrivent dans le prolongement des travaux de développement réalisés en micro-électronique. La caractéristique commune de la plupart des MEMS commercialisés est l'utilisation du silicium comme matériau de base. Celui-ci a été emprunté à la micro-électronique tout comme certaines techniques de fabrication (photolithographie en particulier voir figure 1.6) auxquelles se sont rajoutées de nouvelles opérations de micro-usinage. L'autre raison de cette popularité provient principalement de ses propriétés électriques, étudiées depuis plusieurs dizaines d'années et particulièrement intéressantes en microélectronique. Cependant, depuis

quelques années, des technologies de fabrications alternatives se développent pour pallier des contraintes liées aux procédés de fabrication du silicium ou utiliser des matériaux possédant des caractéristiques mécaniques différentes de celles offertes par le silicium.

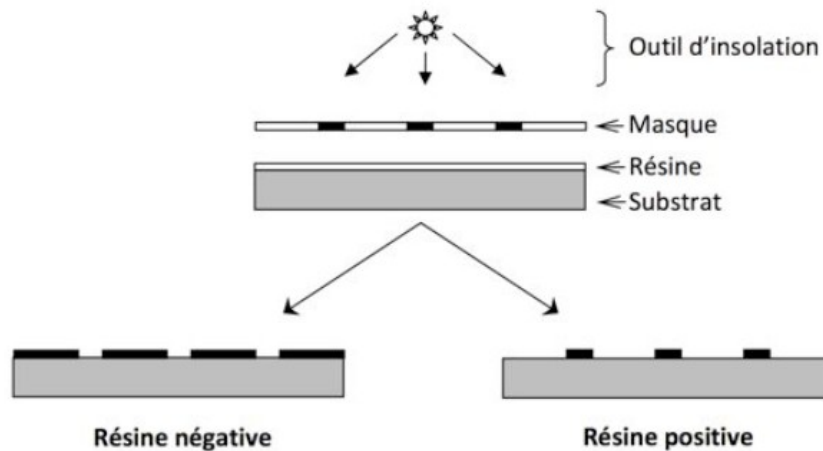


Figure 1.6 Procédé de photolithographie

### 1.4.1 Micropoutres à base silicium

La mise en forme du silicium s'articule autour de 2 méthodes :

- Le micro-usinage de volume où le MEMS est réalisé par gravure directe du silicium. En outre, différentes couches minces de « masquage » permettront des gravures localisées afin de réaliser les formes escomptées.
- Le micro-usinage de surface où le MEMS est réalisé par différentes étapes de dépôts et de gravure de couches. Dans ce cas, le silicium est utilisé uniquement comme substrat, il ne sera pas attaqué ; et les matériaux utilisés pour les couches structurales (présentes en fin de procédé), et sacrificielles (couches de masquage ou servant de support gravées pendant le process) peuvent être de différentes natures (polymères, métaux, céramiques...).

#### 1.4.1.1 Micro-usinage de volume

Les gravures utilisées pour donner au silicium les formes désirées peuvent être réalisées soit en utilisant des solutions chimiques, gravure dite « humide », soit par le biais d'un plasma d'ions réactifs avec la technique « DRIE » appelée gravure « sèche ». Les 2 types de gravures peuvent avoir un caractère isotrope ou anisotrope, auquel cas, une direction de gravure est privilégiée permettant de réaliser des gravures directionnelles.

Dans le cas d'une gravure humide, un masquage, réalisé par photolithographie grâce à des couches protectrices à base de  $\text{SiO}_2$  ou de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , est formé au préalable sur le silicium. Après avoir réalisé une ouverture du masque au niveau de l'endroit à attaquer, la gravure du

silicium peut commencer. Dans le cas d'une gravure isotrope, le mélange  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  est le plus couramment utilisé. Il fonctionne par un mécanisme cyclique d'oxydation et d'attaque de la couche oxydée de silicium formée. Il est utilisé dans le cas de la réalisation des poutres silicium (figure 1.7 a) et 1.8). Pour la réalisation d'autres structures, cavités par exemple, une gravure anisotrope peut être préférée grâce à l'attaque du silicium par les radicaux (OH) présents dans certaines solutions connues (KOH, EDP, TMAH...). Les liaisons Si-Si sont ainsi fragilisées et les directions de plus basse densité sont les plus rapidement affectées. C'est pourquoi, dans la gravure d'un plan  $\langle 100 \rangle$  de silicium, les directions  $\langle 111 \rangle$ , qui seront les plus lentes à être attaquées, détermineront la forme finale de la cavité (figure 1.7 b)).

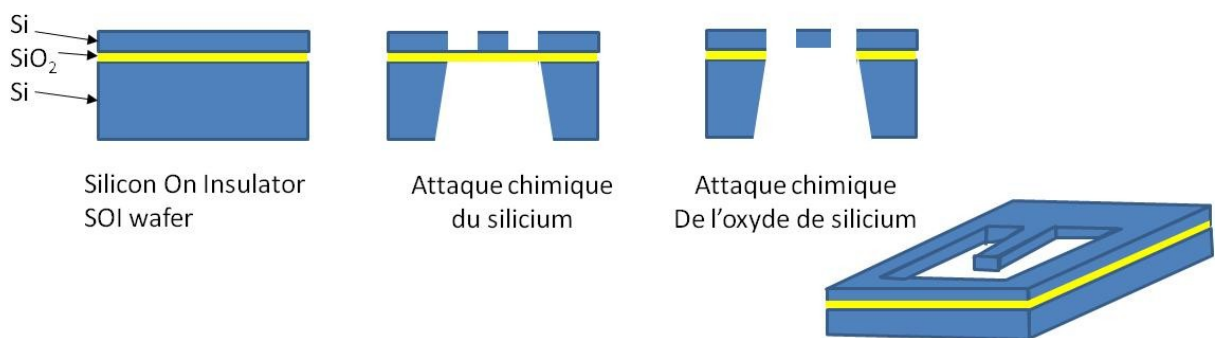


Figure 1.7 a) Procédé de gravure isotrope du silicium

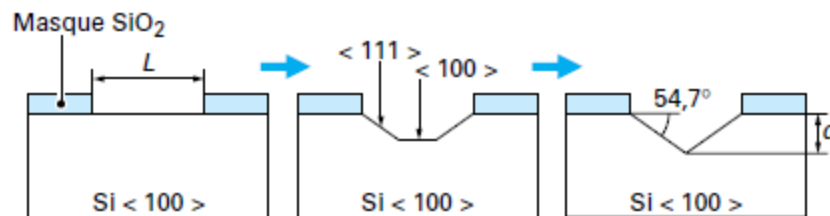


Figure 1.7 b) Procédé de gravure anisotrope du silicium

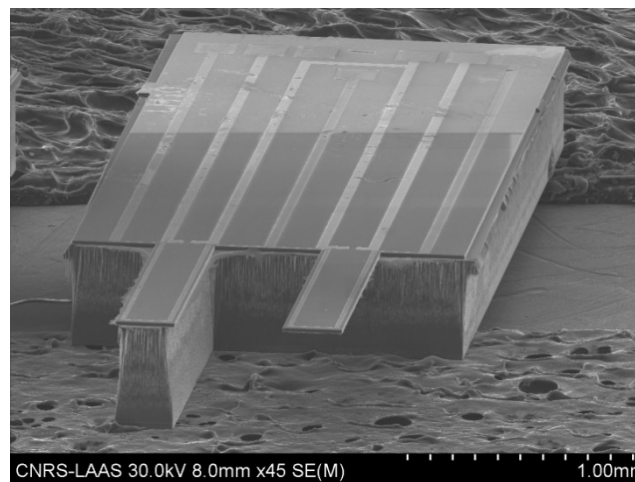


Figure 1.8 Photo d'une structure silicium fabriquée au LAAS-CNRS incluant une poutre libérée (droite) et une autre non libérée (utilisée comme référence pour des mesures rhéologiques ; micro-usinage de volume utilisant un substrat SOI [12])

### 1.4.1.2 Micro-usinage de surface

On cherchera, ici, à réaliser des structures libérées du substrat de silicium par dépôts successifs de couches minces structurales (Si polycristallin ou matériau quelconque) et sacrificielles (souvent à base de  $\text{SiO}_2$ ) (figure 1.9). Les épaisseurs caractéristiques des dépôts sont de l'ordre du micron alors que celles des objets réalisés en micro-usinage de volume sont de l'ordre de la centaine de microns. Ces différentes couches peuvent être déposées par différents biais parmi lesquels le dépôt en phase vapeur tels que les procédés « CVD » (Chemical Vapor Deposition) et « PVD » (Physical Vapor Deposition), le dépôt à la tournette ou « spin coating », par pulvérisation ou « spray coating » et à la goutte ou « dip coating »... Les couches sacrificielles utilisées sont pour la plupart des résines photosensibles positives ou négatives structurées par photolithographie et qui seront ensuite éliminées, la résine étant éliminée par attaque chimique sélective (figure 1.9).

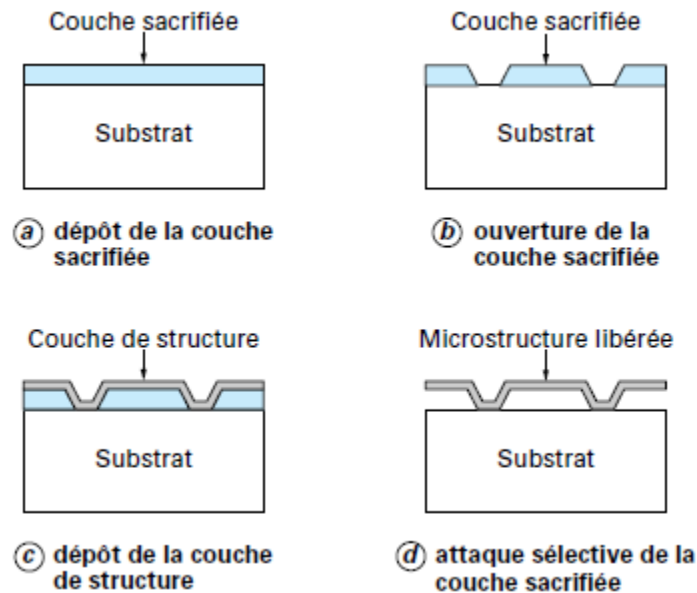


Figure 1.9 a) Micro-usinage de surface basé sur les propriétés d'attaque sélective des matériaux – principe

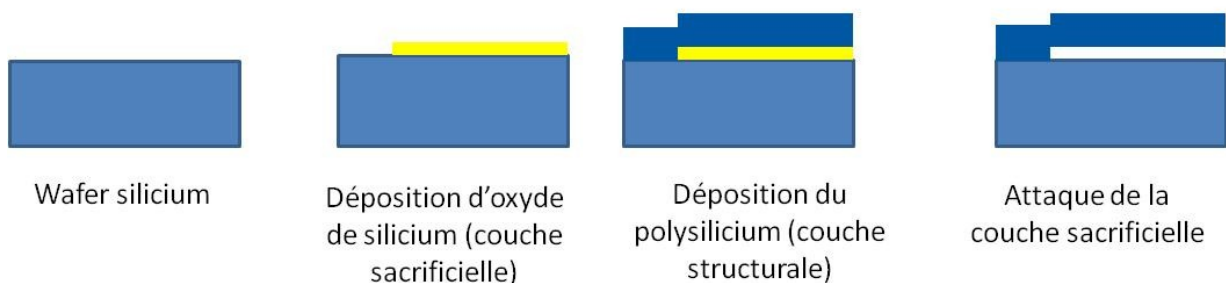


Figure 1.9 b) Micro-usinage de surface basé sur les propriétés d'attaque sélective des matériaux – application à la réalisation de poutre silicium

## **1.4.2 Micropoutres réalisées à partir de procédés alternatifs au silicium**

Afin de répondre aux exigences du marché (performances des MEMS, matériaux ou coûts) différents procédés ont vu le jour. Ils permettent de réaliser des structures à base de matériaux autres que le silicium, entièrement libres ou « ancrés » sur des substrats de nature diverse. Les principales techniques alternatives au silicium utilisées pour la réalisation de micropoutres sont décrites dans les paragraphes qui suivent.

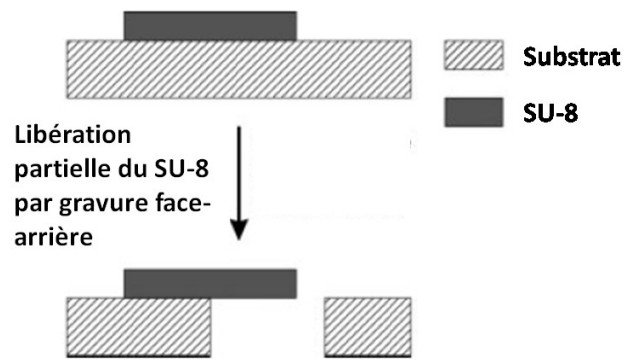
### **1.4.2.1 Micropoutres à base de polymères**

Les méthodes de micro-fabrication de polymères occupent aujourd'hui une place importante dans le domaine des technologies bas-coût alternatives aux technologies silicium. Une des principales raisons du succès des matériaux polymères dans le domaine des MEMS, et plus particulièrement de microsystèmes biologiques, réside dans la large gamme de technologies de fabrication et leur adaptabilité à une production de masse (procédés « roll to roll »). De plus, le panel de matériaux polymères disponibles permet la réalisation de micro-objets biocompatibles (pour la plupart) offrant une gamme de propriétés chimiques et physiques étendue. Pour la réalisation de ces structures MEMS polymères, la méthode la plus courante utilise les techniques issues des procédés de la microélectronique en particulier la photolithographie. Cependant, de nouvelles méthodes alternatives voient le jour pour s'affranchir du besoin de photosensibilité de matériaux synthétiques. L'utilisation de moules, dans lesquels le polymère est coulé, est très répandue. D'autres techniques peuvent aussi être préférées, citons l'ablation laser, l'utilisation de masques mécaniques (stencil), le nanoimprint et tout récemment même la sérigraphie.

#### **1.4.2.1.1 Techniques utilisant des polymères photosensibles**

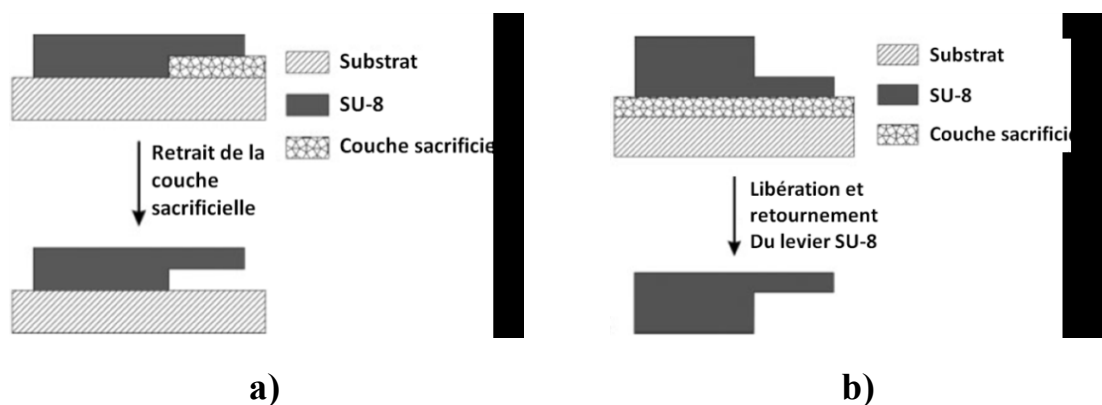
La fabrication de micro-objets en matériaux polymères peut s'effectuer par des procédés s'apparentant aux procédés de micro-usinage de surface ou de volume avec un substrat silicium, verre ou autre. La libération partielle ou totale de la couche structurale polymère préalablement structurée par photolithographie pourra s'effectuer par les techniques de gravure en face arrière [13]. On optera, général pour la gravure par DRIE d'un substrat silicium. Ce procédé est utile pour la réalisation de micropoutres hybrides silicium/SU-8 (figure 1.10), la résine SU-8 étant une résine photosensible négative.



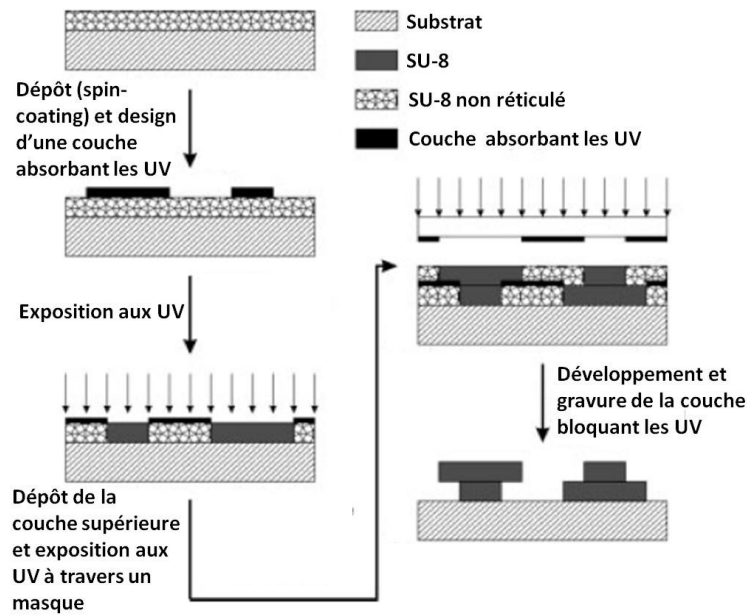


**Figure 1.10 Réalisation d'une structure SU8 partiellement libérée par gravure face-arrière du silicium**

L'autre option concerne l'utilisation d'une couche sacrificielle, qui peut être de différente nature (Ti, SiO<sub>2</sub>, Cu, Cr, films métalliques ou polymères...). Le matériau utilisé pour le film sacrificiel est choisi en fonction de la compatibilité de la solution de gravure qui lui est associée avec les autres éléments de la structure qu'on veut libérer. Ainsi pour la réalisation d'un micro-objet tel qu'une poutre, cette dernière pourra être réalisée soit sur un substrat et détaché partiellement (figure 1.11 b)) soit réalisé à l'envers et libéré totalement du substrat. Il pourra alors être laminé sur un autre substrat. Parmi les résines pouvant être utilisées en guise de couche structurale ou sacrificielle, on choisira des résines thermoplastiques (PMMA, PLLA, PDMS, AZ...) ou thermodurcissables (SU-8). Des microstructures plus complexes que les micropoutres peuvent être ainsi être réalisées (figure 1.12).



**Figure 1.11 Réalisation d'une micropoutre SU-8 avec une couche sacrificielle a) par libération partielle d'une structure sur substrat b) par libération totale et retournement de la structure**



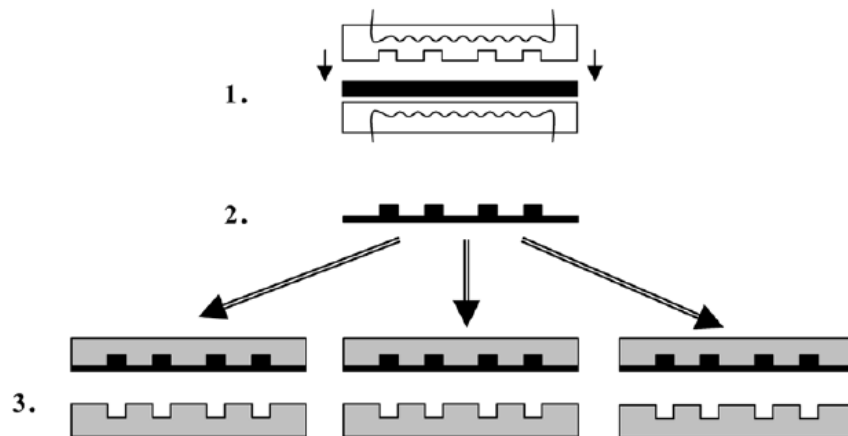
**Figure 1.12 Procédé de réalisation de micro-objet par photolithographie et technique de la couche sacrificielle**

#### 1.4.2.1.2 Autres techniques

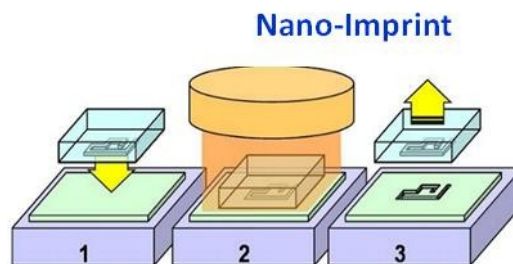
Parmi les procédés de mise en forme ou de réalisation de micro-objets, les différentes technologies issues ou inspirées des procédés de mise en forme de polymères ou de métaux massifs sont également utilisées pour la réalisation de micro-objets. Ils constituent une alternative aux procédés basés sur la photolithographie et présentent l'avantage d'être moins coûteux et d'épargner plusieurs étapes d'insolations.

Parmi ceux-ci, l'emboutissage à chaud reste le plus utilisé (Figure 1.13); il s'inspire du procédé macroscopique de thermoformage. Il repose sur l'utilisation d'un moule appelé « master » silicium, verre, métal ou polymère organique. Il nécessite l'utilisation d'un film thermoplastique ou d'un matériau polymère légèrement réticulé, tous disponibles chez différents fabricants de matériaux polymères. De tels films d'épaisseur contrôlée peuvent être réalisés en utilisant les techniques classiques de moulage par injection. Une réplique exacte de l'objet nécessite de maîtriser la température et de travailler juste au dessus de la température de transition vitreuse (10-30°C au dessus en général) afin de minimiser la formation de contraintes dans le matériau et de réduire les changements de ses propriétés physiques tout en étant dans un état caoutchouteux compatible avec l'emboutissage à chaud. La maîtrise de paramètres tels que la pression de la chambre ou de la force exercée lors de l'emboutissage est également nécessaire pour la réalisation de microstructures précises. Parmi les matériaux polymères couramment utilisés pour la réalisation de composant pour la micro-optique et les BioMEMS, on retrouve le PMMA, le polycarbonate, le polystyrène ainsi que les

thermoplastiques fluorés (FEP). Greve et al [14] utilisent cette technique d'impression de motifs à la réalisation de micropoutres thermoplastiques par « nanoimprint lithography » utilisant des timbres «stamps » de taille nanométrique pour structurer les polymères (Figure 1.14).



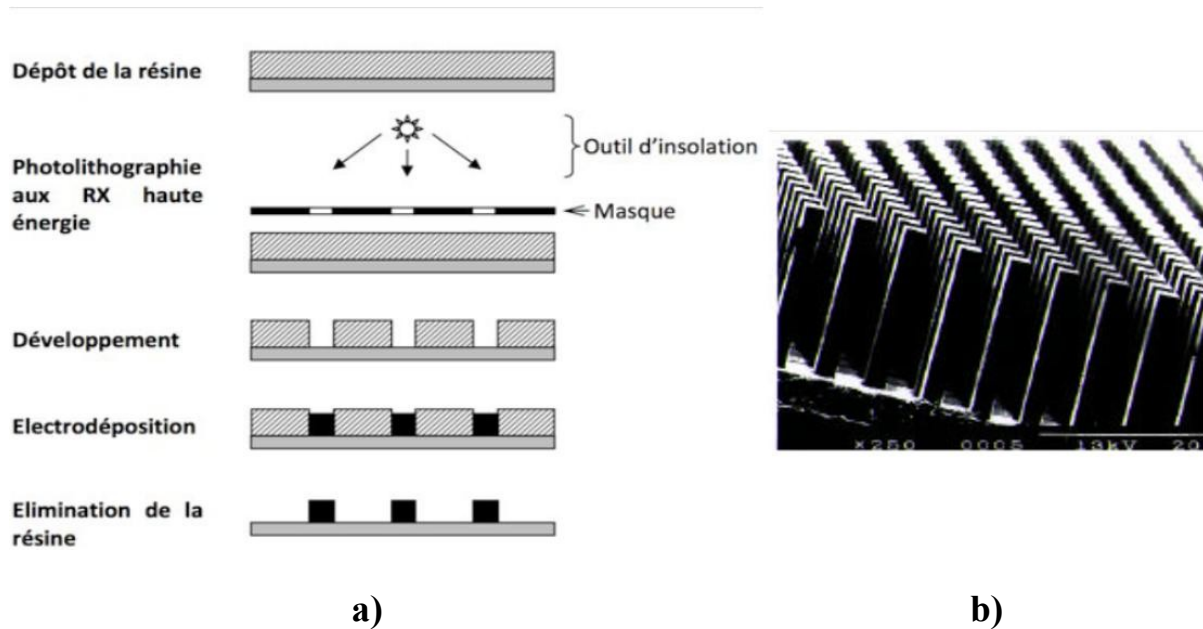
**Figure 1.13** Fabrication de micro-objet en PDMS. 1) Emboutissage à chaud avec un « master » en Silicium ; 2) PMMA embouti = « master » rigide en polymère pour le moulage de répliques en PDMS ; 3) Multiples répliques en PDMS.



**Figure 1.14** Principe du nano-imprint

Les masters en silicium ou verre sont réalisés avec les techniques standards de gravure sèches ou humides. Cependant, les masters en silicium étant assez fragiles, on préférera réaliser, à partir ceux-ci, un master à base d'un autre matériau (PMMA par exemple) comme indiqué figure 1.13. Le procédé LIGA (acronyme allemand signifiant Lithographie Galvanoformung=électrodéposition Abformung=moulage) est ainsi très utilisé pour la réalisation de « masters » en matériaux polymères organiques et aussi de structures polymères telles que des micropoutres. Ce procédé permet de réaliser des structures 3D ayant un rapport de forme très élevé (résolution horizontale de l'ordre du micron et une épaisseur allant de la centaine de microns au millimètre). Les résolutions obtenues sont permises par l'exposition d'une résine PMMA à un rayonnement X (très haute énergie) issu d'un synchrotron. Des objets électrodéposés en nickel par exemple ou des structures moulées en PMMA sont ainsi

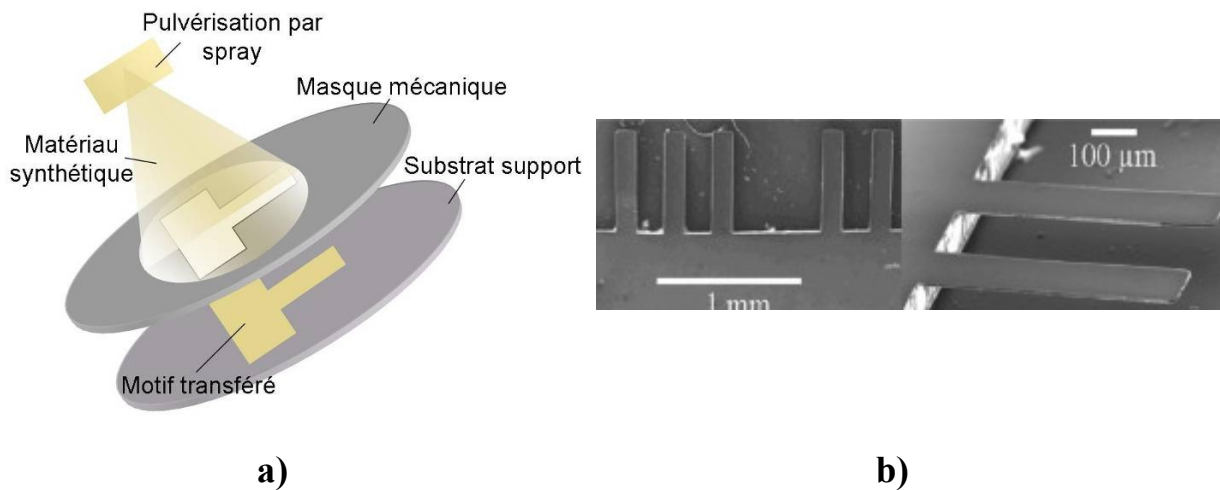
réalisés avec cette technique alternative au silicium (Figure 1.15). Le procédé est surtout intéressant dans son étape moulage pour produire des pièces en grande série, la lithographie RX restant très coûteuse.



**Figure 1.15 Procédé LIGA utilisé pour la réalisation de poutres polymères a) Étapes du procédé de fabrication du moule électrodéposé b) Poutres en PMMA obtenues grâce au « master » LIGA**

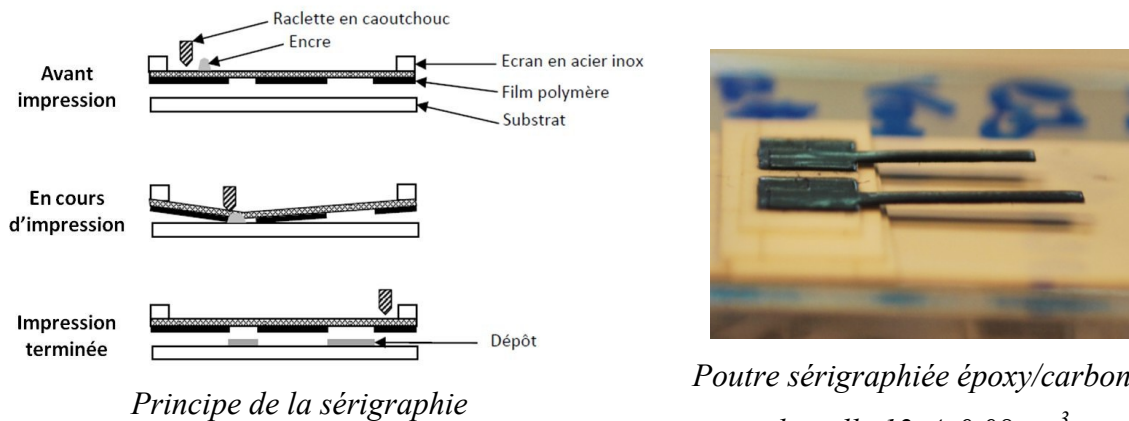
On voit également apparaître d'autres méthodes de structuration de polymères sans étape de photolithographie. Citons par exemple :

- l'ablation laser UV, technique prometteuse pour la structuration de matériaux synthétiques grâce à sa rapidité et son coût. Elle présente aussi l'avantage d'être propre, par rapport aux technologies silicium. Cette technique est basée sur la coupure des liaisons chimiques par l'énergie des photons, couplée à une réaction thermique.
- l'utilisation de masques mécaniques : cette technique permet le transfert direct de motifs sur un substrat par l'intermédiaire d'un masque traversant, supprimant ainsi les étapes de photolithographie pour la définition des motifs. Cette technologie innovante a nettement été améliorée par l'équipe de J. Brugger à l'EPFL pour le dépôt de matériaux tels que des métaux, des oxydes... Elle est également utilisée au laboratoire pour la réalisation de structures polymères à base de SU8 ou de PMMA (figure 1.16 + [15]).



**Figure 1.16 Réalisation de structures polymères de type micropoutres par stencil a) Principe de dépôt par stencil mécanique b) Poutre en SU8 structurée grâce à un stencil en SU8, taille 8x640x140 [15]**

- la sérigraphie consiste à déposer le matériau d'intérêt sur un substrat à travers un écran souple (de type mailles en inox) sur lequel des motifs ont été obtenus par photolithographie d'une résine photosensible. Cette technique de fabrication collective est caractérisée par un faible coût et permet de valoriser les propriétés de nombreux matériaux. Elle a été récemment utilisée au Laboratoire [16] pour réaliser une poutre polymère « composite » à base d'époxy chargée au carbone (Figure 1.17) pour une application détection de gaz statique. Le procédé utilise la technique de la couche sacrificielle pour libérer la poutre du substrat d'alumine.



**Figure 1.17 Réalisation de poutres « composite » époxy/carbone » sérigraphiées**

#### 1.4.2.2 Micropoutres à base de céramiques

La technologie LTCC (Low Temperature Cofired Circuits) et la technologie hybride couches épaisses initialement utilisées pour la réalisation de circuits multi-couches en microélectronique ont été adaptées à la réalisation de structures libérées et en particulier de

micropoutres. Que ce soit pour les structures réalisées en LTCC ou celles en couches sérigraphiées, on retrouve la technique de la couche sacrificielle pour réaliser les structures libérées.

Pour la partie LTCC, les structures libérées sont formées à l'aide de feuilles crues de vitro-céramiques sur lesquelles sont sérigraphiés des conducteurs ou composants passifs, avant pressage de l'ensemble puis co-cuisson (Figure 1.21). Pour la fabrication de MEMS à cette technologie LTCC [17], H.Birol a utilisé une couche sacrificielle à base de graphite pour la réalisation de structures libérées ou partiellement libérées tels que des canaux, des membranes ou des micro-leviers [18]. La couche sacrificielle se présente, ici, sous forme de pâte sérigraphiable composée de poudre de carbone et d'un « véhicule organique », mélange de liant (éthyl-cellulose), de solvant (terpinéol) et de dispersant (acétylacétone). Les structures réalisées ont été utilisées pour des applications microfluidiques [17] ou capteur de force [19] (structure micropoutre).

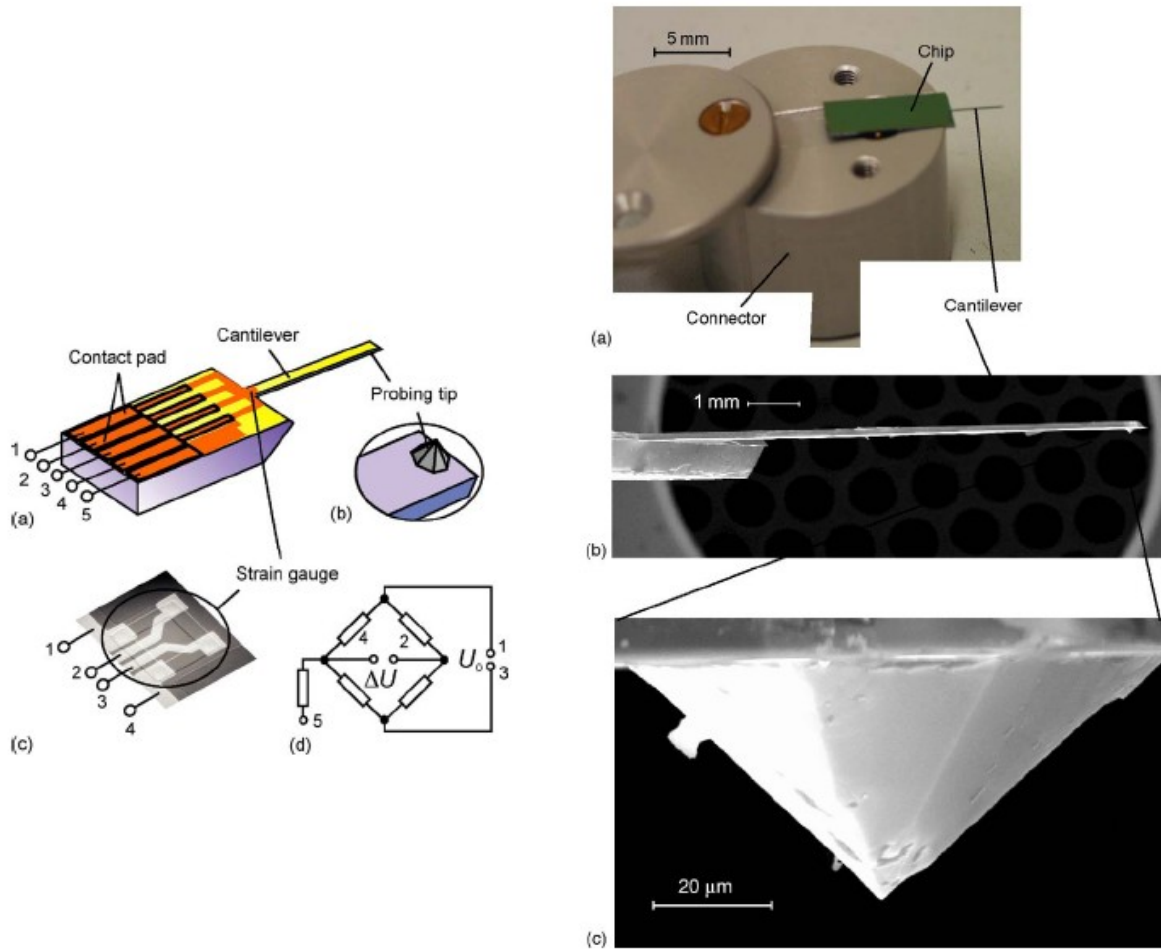
Pour la technologie couches épaisses, S.L. Kok [20] a aussi utilisé une couche sacrificielle à base de carbone pour la réalisation de structures libérées telles que des micropoutres, tout comme P. Ginet au laboratoire IMS [21] qui a développé le procédé breveté au Laboratoire et qui sera détaillé en fin de chapitre.

### **1.4.3 Exemples de réalisation de capteurs de type micropoutre**

#### **1.4.3.1 Capteurs de force fonctionnant en mode statique**

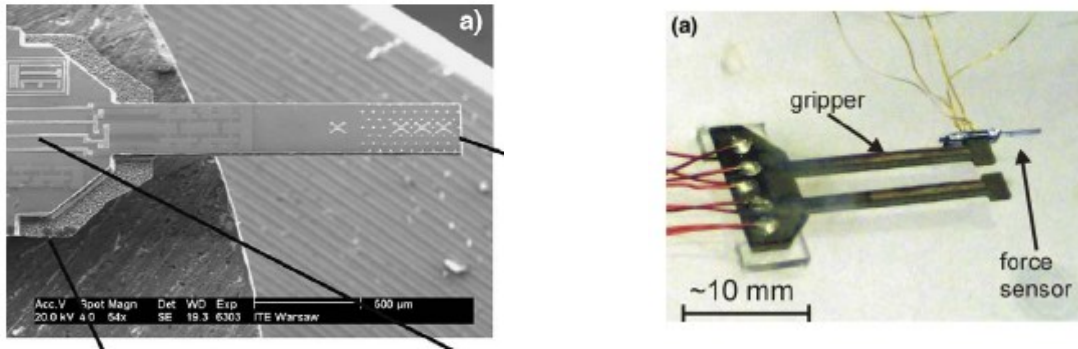
La littérature sur les capteurs de force de type micropoutre fait état de nombreuses publications sur le sujet. Les capteurs de force micropoutres en silicium constituent une référence parmi ces capteurs et sont aujourd'hui disponibles commercialement comme par exemple chez le fournisseur *Kronex*. E. Peiner et al. [22] ont utilisé des micropoutres en silicium pour la calibration de stylets d'instruments de type profilomètre mécanique. Ces poutres de quelques millimètres de long sont réalisées par micro-usinage de volume d'un substrat dopé. Elles intègrent une pointe de forme pyramidale en bout de poutre ainsi que, près de l'encastrement, des jauges de déformation implantées par diffusion de bore (Figure 1.18). La procédure d'étalonnage mise en place consiste à appliquer différentes forces (inconnues) sur la micropoutre et à relever la déflexion de cette dernière ainsi que la tension de sortie de la piezorésistance qui lui est associée. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux obtenus par simulations éléments finis. Les forces appliquées se situent

dans les gammes 10-160 $\mu$ N et 1-200 $\mu$ N peuvent être calibrées avec des précisions allant respectivement de 50nN à 0,8 $\mu$ N et de 12nN à 1 $\mu$ N.



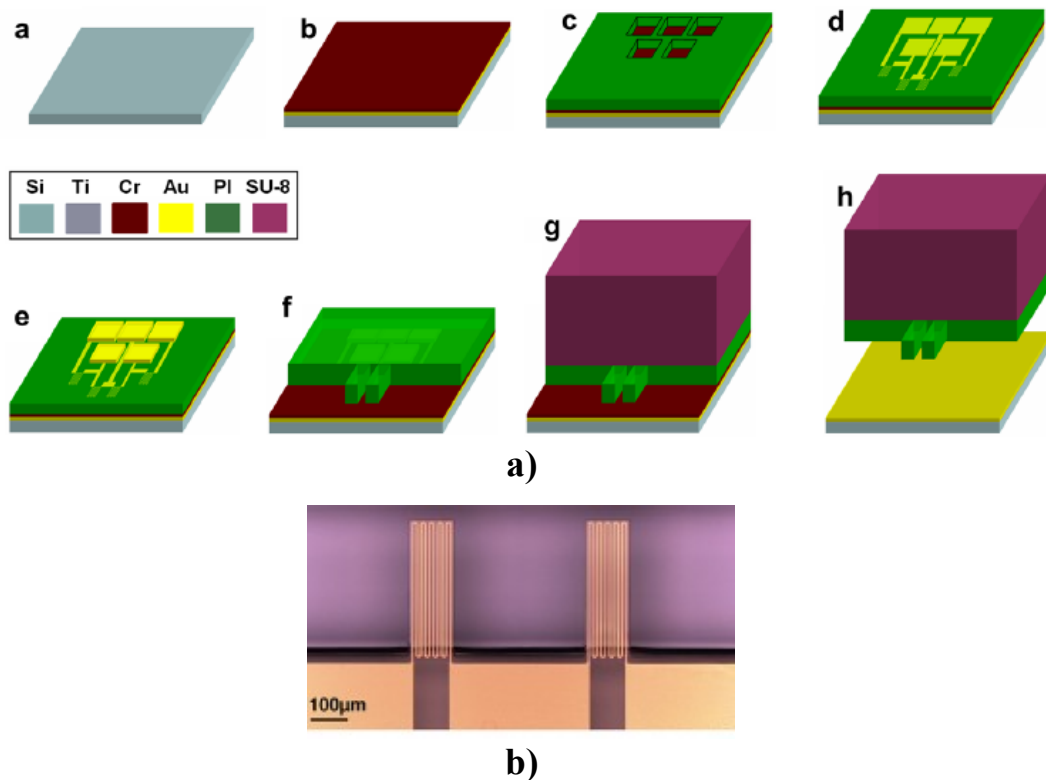
**Figure 1.18 Schémas de principe et photos de la poutre silicium développée par Peiner et al pour la calibration de force [22]**

Un autre secteur d'activité dans lequel les micropoutres en silicium sont particulièrement utilisées est celui de la microrobotique. Pérez et al. [23] ont développé un capteur de force de type micropoutre en silicium destinés au contrôle des forces exercées par des micromanipulateurs lors de la préhension d'objets pour le MEB entre autre. Ces poutres silicium de dimensions 3x0,35x0,1mm<sup>3</sup> (Figure 1.19) qui intègrent des piézorésistances de type p sont fabriquées avec le même procédé décrit précédemment (Peiner et al.).



**Figure 1.19 Poutre silicium fabriquée par Perez et al. (gauche) intégrée ensuite sur une micropince à base de céramiques piezoélectriques (droite)**

Cependant, depuis quelques décennies, des capteurs de type micropoutre fabriqués selon d'autres procédés de fabrication apportent une alternative aux micropoutres silicium. Des micropoutres en polymères SU-8 ( $215 \times 280 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}^3$ ) et polyimide ( $390 \times 130 \times 3 \mu\text{m}^3$ ) ont notamment été réalisées par Johansson et al. [24] et Ibbotson et al. [25] en utilisant dans les deux cas une couche sacrificielle métallique pour libérer les poutres (Figure 1.20). Ibbotson a utilisé un réseau de micropoutres polyimide avec des jauges de déformations piezorésistives en or (évaaporés et structurés par lift-off) pour la détection de contraintes surfaciques. Grâce au module d'Young faible du polyimide (1,8GPa), une grande sensibilité au changement de contrainte surfacique est obtenue ( $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ ).



**Figure 1.20 Poutres en polyimides (PI) fabriquées par Ibbotson et al et intégrant des jauges en or (a) étapes du procédé (b) photo**



Des micropoutres sans plot d'encastrement ont été réalisées à partir de feuillets de céramiques LTCC par Birol et al [19]. Des forces minimales voisines de  $20\mu\text{N}$  ont ainsi, pu être détectées à partir d'une micropoutre de dimension  $15 \times 3 \times 0,13\text{mm}^3$  formée de 2 feuillets céramiques de  $40\mu\text{m}$  d'épaisseur (Figure 1.21).

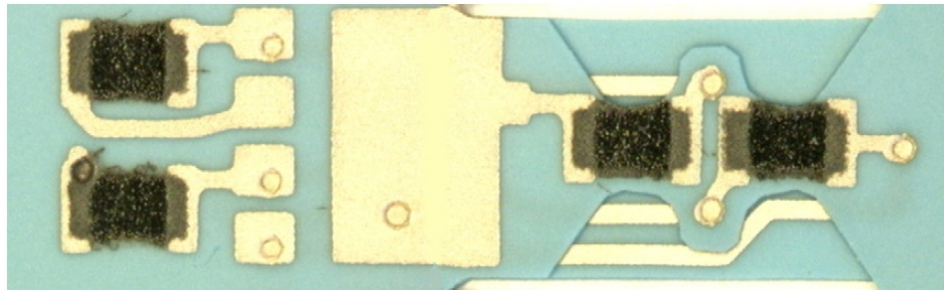


Figure 1.21 Capteur micropoutre structurée à partir de feuillets LTCC [19]

En 2011, une micropoutre originale à base de papier a été mise au point par X. Liu et al. [26] pour la mesure de force dans la gamme mN (Figure 1.22). Cette poutre en papier, de dimensions  $44,5 \times 7,7 \times 0,3\text{mm}^3$  intègre de même que la majorité des capteurs de force une jauge piezorésistive. Cette jauge est à base de carbone et a été sérigraphiée, tout comme les contacts en argent.

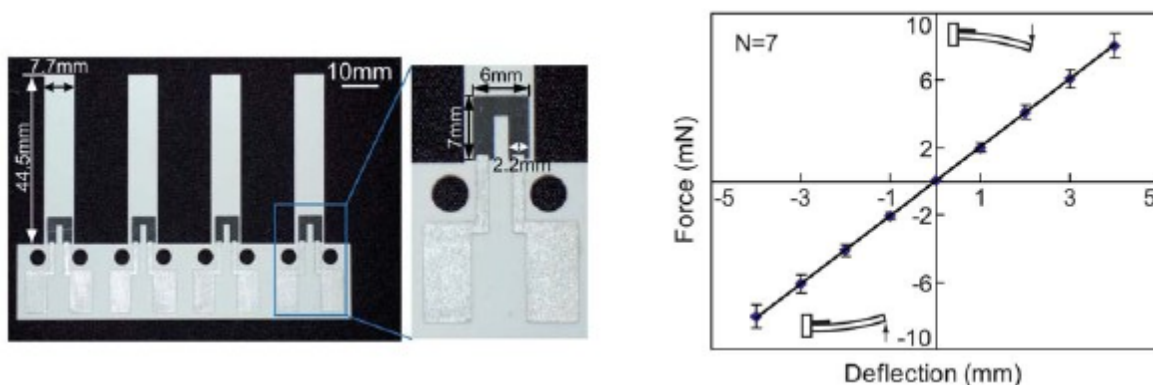
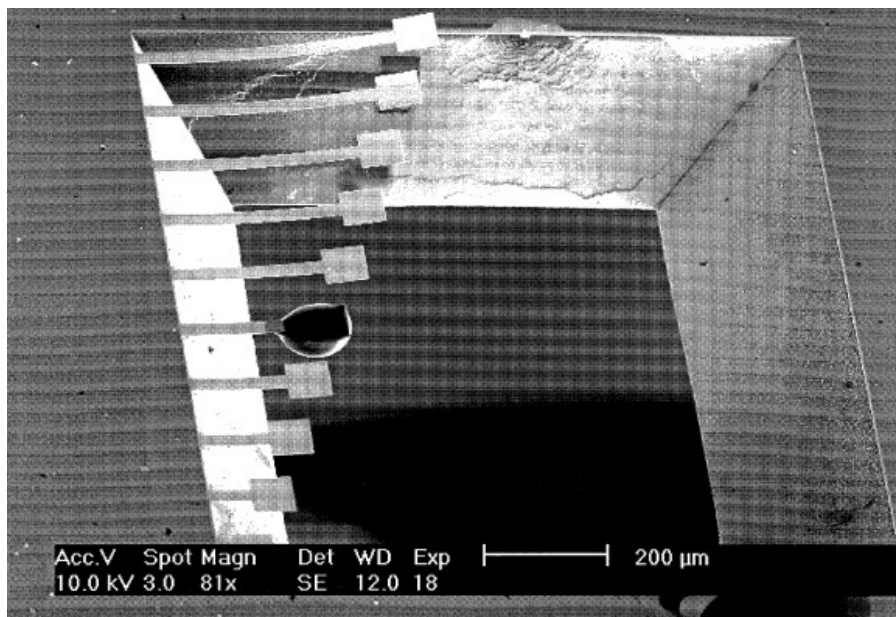


Figure 1.22 Photos et courbe de détection force (détection) du capteur de papier développé par Liu et al.

#### 1.4.3.2 Exemples de capteurs de gaz fonctionnant en mode dynamique

Outre la mesure de grandeurs mécaniques, la détection d'espèces en milieu fluide à l'aide de micropoutres fait toujours l'objet de nombreuses recherches aujourd'hui. Les principaux enjeux sont liés à la sécurité dans les espaces clos et à l'environnement. Différents travaux ont été menés dans ces sens, notamment pour la détection de gaz toxique ou cancérigène comme le toluène ou le benzène.

En 1999, M. Maute et al. [27] ont réalisé la détection de COV à l'aide d'un réseau micropoutres à base de nitrure de silicium ( $\text{SiN}_x$ ) fabriquées par procédé PECVD (Figure 1.23) Pour ces poutres de différentes dimensions (figure ci-dessous), les poutres se mettent en oscillation, sans excitation à fréquence fixée mais uniquement par agitation du gaz environnant et la variation de fréquence est mesurée optiquement grâce à un laser se réfléchissant sur une couche de 50nm d'or recouvrant la poutre. Les réponses de micropoutres à différentes concentrations de vapeurs de n-octane, de toluène et de n-butanol ont montré que des sensibilités de près de 0,1Hz/ppm pouvaient être atteintes pour des faibles concentrations en n-octane. Il a également été montré qu'il existe une masse de polymère (PDMS) qui optimise la sensibilité des micropoutres.



**Figure 1.23 Réseau de poutres à base de  $\text{SiN}_x$  ; celle du milieu est recouverte de couche sensible PDMS utilisée pour la détection de VOCs [27]**

En 2006, Then et al. [28] travaillent sur la détection quantitative et qualitative de vapeurs organiques. Un réseau de micropoutres silicium commerciales (fournies par la société MikroMash commercialisant des pointes d'AFM) est utilisé, les poutres sont recouvertes avec différentes couches sensibles polymères dont le PEUT et le PDMS. L'actionnement est soit magnétique soit électrostatique. Des limites de détection inférieures à 1ppm ont été obtenues pour le 1-butanol, le toluène et le n-octane utilisés seuls avec une couche sensible à base de PEUT. La procédure de calibration établie associée au traitement de données statistiques d' « analyse en composantes principales » a permis l'analyse qualitative et quantitative de mélanges ternaires et de mélanges complexes.

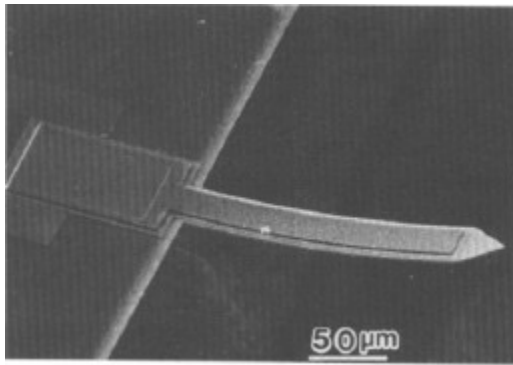
En 2010, des travaux sur la détection de COV à partir de 3 couches sensibles différentes (PEO, PEVA et PVA) ont été menés par Dong et al. [29]. Les poutres sont en silicium de dimension  $1 \times 0,4 \times 0,1 \text{ mm}^3$ , fabriquées par micro-usinage de volume. Des jauges de déformation sont intégrées au niveau du silicium ainsi que l'actionnement thermique.

Les tests de détection portent sur 6 composés organiques : le toluène, le benzène, l'éthanol, l'acétone, l'hexane et l'octane. Les différentes couches sensibles utilisées possèdent différents degrés d'hydrophilicité et, leur sensibilité à un analyte a été mise en relation avec la polarité de ce dernier. Les caractéristiques de détection pour les différents couples espèce analysée-couche sensible ont permis d'estimer qu'une concentration de 10ppm était détectable pour chaque analyte.

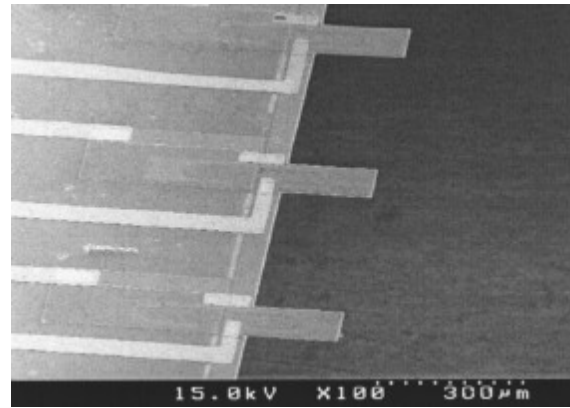
Les capteurs de type micropoutre ne sont pas en reste dans le domaine de la biochimie, où, depuis plus de 10 ans, elles sont utilisées pour la détection de bactéries et de virus.

En 2001, Illic et al. [30] publièrent un article sur la détection d'une cellule d'*Escherichia coli* (*E. coli*). Les micropoutres utilisées ont des largeurs de 5 ou  $10 \mu\text{m}$  et une longueur de 15 ou  $20 \mu\text{m}$ . Le greffage d'une cellule d'*E. coli*, réalisée dans l'air, donc ex situ, a provoqué un décalage fréquentiel de 4,7kHz ( $f_r \sim 1,1 \text{ MHz}$ ), correspondant à une sensibilité massique de  $1,4 \cdot 10^{-16} \text{ g/Hz}$ . En 2005, ils réalisèrent la détection d'un ADN [31] dans le vide à partir d'une micropoutre en nitrure de silicium de longueur voisine de  $5 \mu\text{m}$  et d'épaisseur de 90nm. Pour localiser le site de greffage de l'ADN, des « points » d'or ont été déposés près du bout de la micropoutre afin de servir de site d'adsorption sélective. Une sensibilité massique de  $5 \cdot 10^{-21} \text{ g/Hz}$  a pu être atteinte.

La plupart des poutres présentées sont à base de silicium et utilisent une détection piézorésistive et un actionnement électromagnétique ou électrothermique. On voit cependant dans la littérature de plus en plus de poutres piézoélectriques surnommées PEMS (Piezoelectric Microcantilever Sensor) [32] constituées d'un bilame couche piézoélectrique/couche non piézoélectrique (Figure 1.24 a)). Ces PEMS présentent l'avantage de comporter à la fois l'actionnement et la détection grâce à l'élément piézoélectrique. Leur mode bi-lame n'autorise par contre que des déflexions hors-plan. Elles sont utilisées pour des applications de détection chimiques ou biologiques, pour des applications physiques de mesure de viscosité et densité de liquide [33] seules ou en réseau (Figure 1.24 b)).



a)



b)

**Figure 1.24 Photos MEB de PEMS (Piezoelectric Micromicropoutre Sensor) [32] a) Poutre PEMS à base de ZnO/SiO<sub>2</sub> b) Réseau de poutres à base de PZT/SiN<sub>x</sub>**

En régime dynamique, les modes en flexion hors plan sont les plus couramment utilisés. On voit cependant apparaître des modes de vibration « non conventionnels » [34] qui peuvent être plus avantageux pour certaines applications. Par exemple, en 2011, Tao et al. [35] proposent une micropoutre silicium de dimension  $100 \times 30 \times 5 \mu\text{m}^3$  actionnée électrothermiquement et résonant dans un mode plan pour la détection en temps réel de particules biochimiques en phase liquide. Grâce au facteur de qualité très élevé (proche de 300 dans l'eau), différentes particules comme la particule *E-coli* ont été détectées.

## 1.5 Réalisation de capteurs micropoutres par sérigraphie

La technique de sérigraphie a été retenue pour la réalisation de micropoutres pour applications capteurs de force et capteurs d'espèces chimiques. Dans cette partie, des généralités sur ce procédé, puis le détail sur le procédé de couche sacrificielle sont donnés afin de comprendre les étapes de fabrication de poutres en couches épaisses.

### 1.5.1.1 Généralités sur la technologie couches épaisses « standard »

Le procédé couches épaisses « standard » permet la fabrication collective de microcomposants à faible coût. Ce procédé est largement utilisé en microélectronique hybride pour la fabrication d'interconnexions, de composants passifs en couche épaisse (conducteurs, résistances, isolants...) et l'encapsulation de circuits hybrides. Il permet de réaliser des dépôts de motif quelconque, d'épaisseur contrôlée (de  $10 \mu\text{m}$  à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  par dépôt). Les étapes du procédé de sérigraphie de couches épaisses sont présentées à la figure 1.25. Le substrat sur lequel sont sérigraphiées les couches épaisses est le plus souvent de l'alumine. L'encre, une fois sérigraphiée, est étuvée à  $120^\circ\text{C}$  puis cuite à haute température ( $T=850^\circ\text{C}$

classiquement). Ce traitement thermique confère à la couche ses propriétés électriques et mécaniques finales (adhésion au substrat, cohésion grâce au frittage). Outre sa complémentarité à la technologie silicium, la technologie "couche épaisse" peut présenter les avantages suivants :

- pour de petites séries, les coûts de fabrication d'un " microsysteme couche épaisse " s'avèrent plus attractifs que ceux d'un microsysteme silicium
- prototypage rapide
- souplesse dans le choix du substrat ( $Al_2O_3$ , AlN, SiC, AlSiC,  $ZrO_2$ , verre, métal, etc.)
- mise en œuvre d'une large gamme de matériaux (céramique, verre, composite, métaux...)
- volumes de couches plus importants que pour les couches minces, permettant de générer des efforts ou des énergies plus grandes
- gamme de température d'utilisation plus étendue de ces microsystemes
- intégrés sur un même substrat, le dispositif et son électronique de commande peuvent néanmoins être optimisés indépendamment.

La technique de sérigraphie comporte plusieurs étapes :

- la fabrication d'une encre de sérigraphie généralement par mélange d'une poudre donnant la fonctionnalité finale de la couche et d'un mélange de liants organiques assurant les propriétés rhéologiques indispensables au dépôt de la couche.
- Le dépôt par sérigraphie s'apparentant à celle du pochoir où l'encre est déposée sur un substrat à travers des motifs créés sur un écran de sérigraphie (Figure 1.26).
- l'étuvage des couches sérigraphiées afin d'éliminer les solvants incorporés lors de la fabrication de l'encre.
- la cuisson des couches sérigraphiées qui confère aux couches leurs propriétés fonctionnelles.

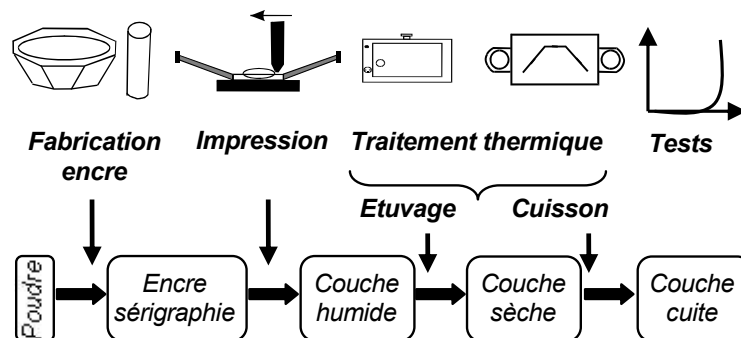


Figure 1.25 Procédé standard couche épaisse

### 1.5.1.2 Le dépôt par sérigraphie

Le principe est de déposer l'encre sur un substrat au travers d'un écran sur lequel des motifs ont été créés par photolithographie d'un film polymère photosensible (figure 1.26).

La qualité du dépôt final est gouvernée par plusieurs paramètres :

- la rhéologie de l'encre
- les propriétés de l'écran
- les réglages de la sérigraphieuse avec la vitesse de la raclette, le hors-contact qui est la distance écran-substrat, etc.

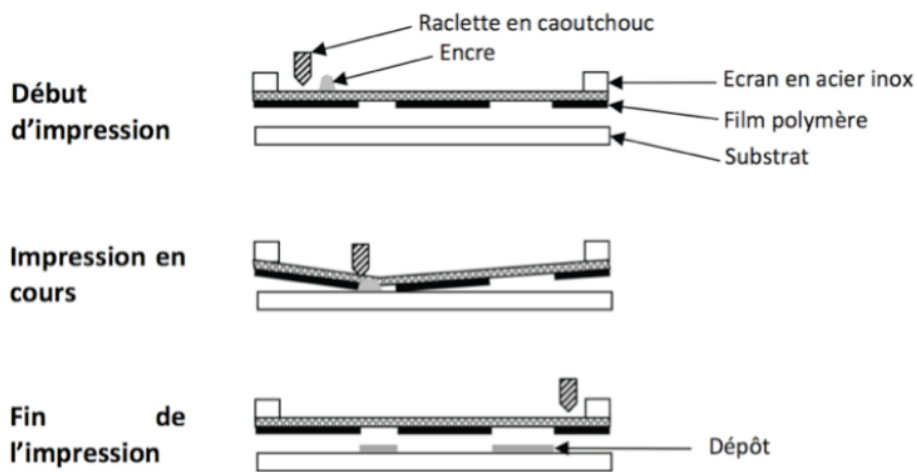


Figure 1.26 Illustration du dépôt par sérigraphie

### 1.5.1.3 Ecrans de sérigraphie

De manière générale, les écrans sont constitués d'un tissage en acier inoxydable ou en nylon monté sur un cadre en acier. Selon l'utilisation, plusieurs paramètres varient :

- le nombre de fils par pouce exprimé en « mesh »
- le diamètre du fil qui dépend de la toile utilisée (standard, forte ou ultra-mince)
- la zone de passage de l'encre, défini par l'espace entre les fils, doit être 3 à 5 fois supérieure au diamètre maximal des particules solides présentes dans l'encre.

Il est également possible d'utiliser, pour des dépôts épais de crème à braser par exemple, des clinquants ou feuillards métalliques d'épaisseur contrôlée monté sur un cadre en acier. Les écrans les plus utilisés en microélectronique sont répertoriés dans le tableau 1.1.

TABLEAU 1.1  
CARACTERISTIQUES DES ECRANS USUELS

Type d'écran (meshs)	Diamètre du fil ( $\mu\text{m}$ )	Vide de maille ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur de la toile ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur du dépôt humide ( $\mu\text{m}$ )
<b>70</b>	51	266	211	185-230
<b>105</b>	75	160	162	144-178
<b>200</b>	41	86	94	81-97
<b>325</b>	30	51	66	58-71
<b>400</b>	25	38	56	50-61

Afin de réaliser des motifs sur les écrans de sérigraphie, des films polymères photosensibles (ou émulsion solides) dont l'épaisseur est comprise entre quelques microns et une centaine de microns sont utilisés. L'opération consiste à déposer un film préalablement humidifié sur la toile de l'écran afin que la zone solubilisée permette un bon accrochage sur les mailles après insolation.

Le masque appelé typon (voir figure 1.27) est ensuite placé entre la source UV et la résine photosensible de sorte que les parties exposées réticulent et les parties non-exposées correspondant aux motifs à réaliser restent solubles et soient éliminées après passage dans l'eau (cas de la résine négative). Après l'insolation, dont les temps d'exposition varient en fonction des toiles et des émulsions, la révélation de la résine non insolée s'effectue dans l'eau pour obtenir les motifs nécessaires au dépôt.

La définition du dépôt tout comme son épaisseur dépendra du choix du nombre de meshs et du diamètre des fils. En première approximation, l'épaisseur du dépôt ( $e_d$ ) peut être reliée aux caractéristiques de l'écran par la relation [36] :

$$e_d = 0,5E_t + E_f \quad (2.23)$$

où  $E_t$  et  $E_f$  représentent respectivement l'épaisseur de la toile de l'écran et la surépaisseur d'émulsion.

Une fois le dépôt effectué, la qualité de la structuration de la couche dépendra essentiellement du traitement thermique.

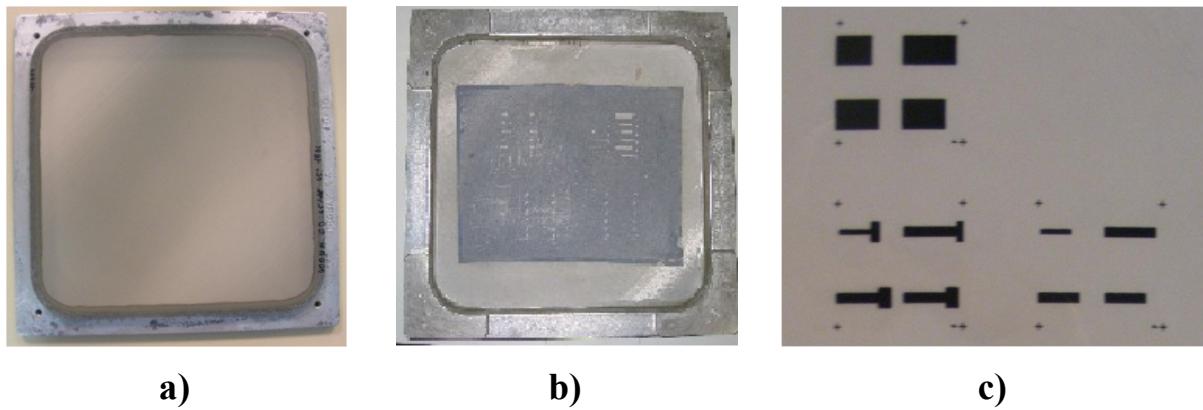


Figure 1.27 a) Ecran vierge b) écran avec émulsion et c) typon

#### 1.5.1.4 Encres de sérigraphie

Il existe deux types d'encre : les encres dites "minérales" dont la cuisson s'effectue généralement entre 500 et 1100°C et les encres dites "polymères", développées pour des applications basse température, dont la consolidation par polymérisation s'effectue en dessous de 200°C. Nous ne détaillerons pas ici la composition des encres polymères mais plutôt celle des encres minérales composées d'une phase minérale et d'une phase organique (Figure 1.29).

##### 1.5.1.4.1 Propriétés rhéologiques d'une encre de sérigraphie

La rhéologie est la science des écoulements et cette notion est importante pour comprendre le comportement de l'encre. Pour satisfaire sa fonction, l'encre doit avoir les caractéristiques suivantes :

- fluidité lors de son passage au travers de l'écran
- respect dimensionnel du dépôt une fois que le motif est sérigraphié sur le substrat
- un bon lissage de l'encre

L'ensemble de ces caractéristiques se retrouve pour des encres au comportement pseudo-plastique, où la viscosité de l'encre varie avec la vitesse de cisaillement. On peut donc décrire le procédé en fonction du cisaillement caractéristique de chacune des étapes, comme décrit sur la figure 1.28. En effet le gradient de vitesse ( $s^{-1}$ ) varie fortement pour les étapes suivantes :

- avant utilisation avec l'étape d'homogénéisation effectuée avec une simple spatule ( $10^{-2} < D (s^{-1}) < 1$ )
- lors du déplacement de la raclette à la surface de l'écran ( $1 < D (s^{-1}) < 10$ )
- passage de l'encre au travers des mailles ( $10 < D (s^{-1}) < 100$ )
- lissage des couches après dépôts ( $10^{-1} < D (s^{-1}) < 1$ )



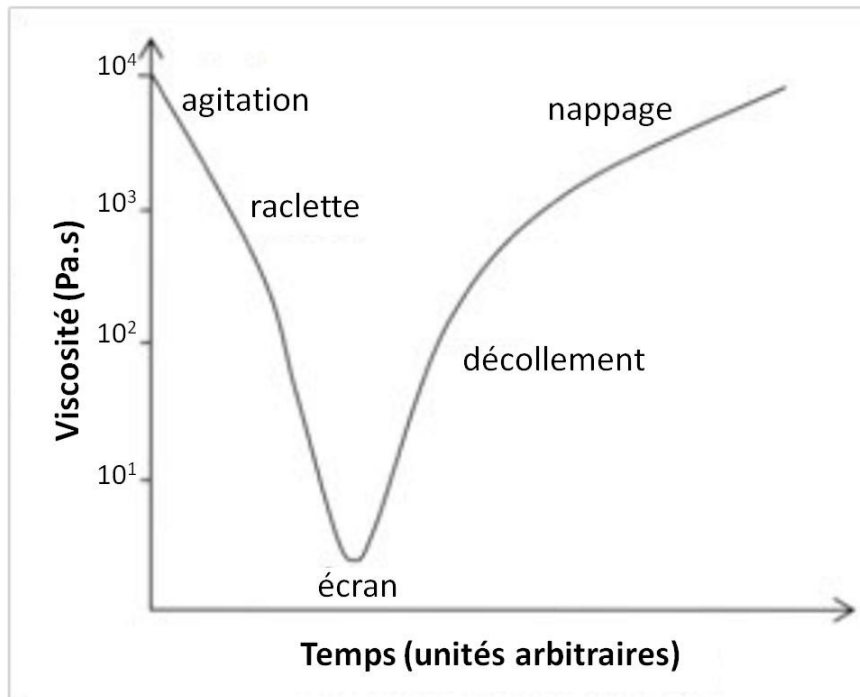
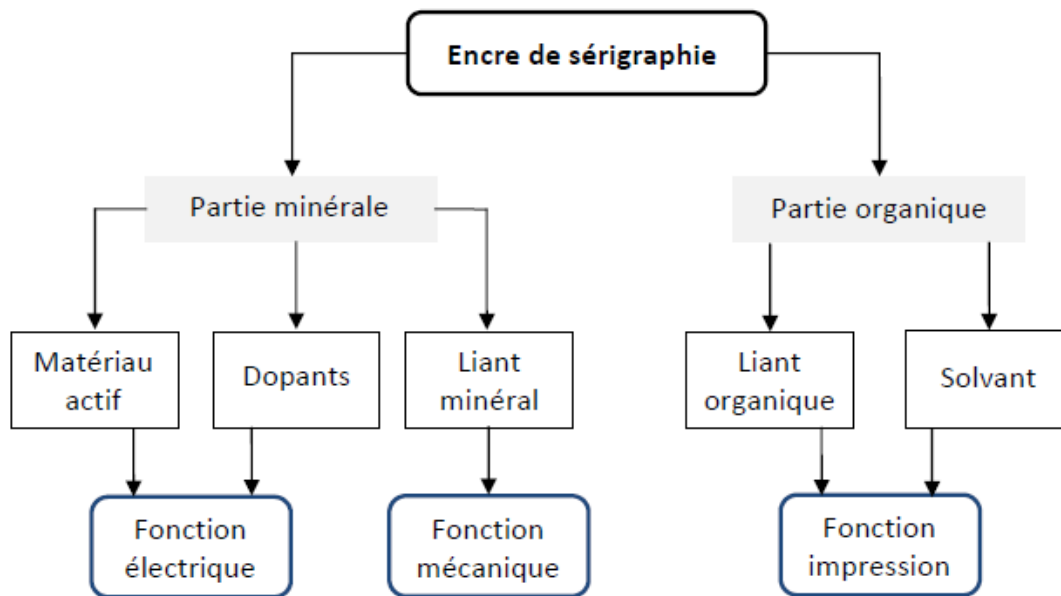


Figure 1.28 Variation de la viscosité de l'encre au cours d'un dépôt par sérigraphie

#### 1.5.1.4.2 Phase minérale

C'est la partie qui différencie chaque encre puisqu'elle définit la fonction finale de la couche sérigraphiée. Elle contient :

- le matériau actif sous forme de poudre calibrée généralement de 0,1 à 10 microns. Il confère à la couche sérigraphiée ses propriétés (isolant, conducteur, magnétique...). Les encres conductrices commerciales les plus utilisées aujourd'hui sont fabriquées à partir de poudres d'argent, d'or, de platine et très souvent d'alliages de ces métaux (Ag-Pt, Ag-Pd, Ag-Pd-Pt, Au-Pt...). Les encres diélectriques sont généralement basées sur des verres de type borosilicate ou aluminosilicate. Enfin, les encres résistives sont généralement constituées de verres auxquels on ajoute des oxydes de ruthénium, de rhodium, de bismuth...
- les ajouts ou dopants : introduits en faible quantité sous forme de poudres, ils peuvent avoir plusieurs rôles dont ceux de modifier les propriétés physicochimiques de la couche, de favoriser l'adhérence...
- les liants minéraux sont généralement des frites de verre qui se ramollissent à l'approche de la température de palier. Leur faible viscosité permet alors d'une part de mouiller les grains afin d'assurer leur cohésion et d'autre part de combler les vides laissés par le départ des liants organiques. De plus, ils assurent au refroidissement l'adhérence de la couche avec le substrat.



**Figure 1.29 Composition d'une encre de sérigraphie**

#### 1.5.1.4.3 Phase organique

Dans une encre minérale, la phase organique doit remplir plusieurs fonctions :

- assurer de bonnes propriétés rhéologiques à l'encre de sérigraphie. Ceci est réalisé principalement grâce à des solvants de type terpinéol ou acétate de butyl carbitol permettant de dissoudre les liants organiques et d'ajuster la viscosité de l'encre. Ces solvants sont éliminés pour la majeure partie lors de l'étuvage des couches sérigraphiées à 120°C.
- assurer la cohésion de la partie minérale après étuvage. Ceci est réalisé grâce à des liants organiques tels que l'éthylcellulose ou des résines acryliques. Ces liants sont éliminés en début de cuisson à des températures comprises entre 150 et 550°C. Dans une encre dite "polymère", les liants organiques sont remplacés par une résine thermodurcissable qui a pour but d'assurer la cohésion de la couche. Par rapport aux encres classiques la différence majeure est la polymérisation de la résine donnant ainsi à la couche sérigraphiée sa structure définitive.

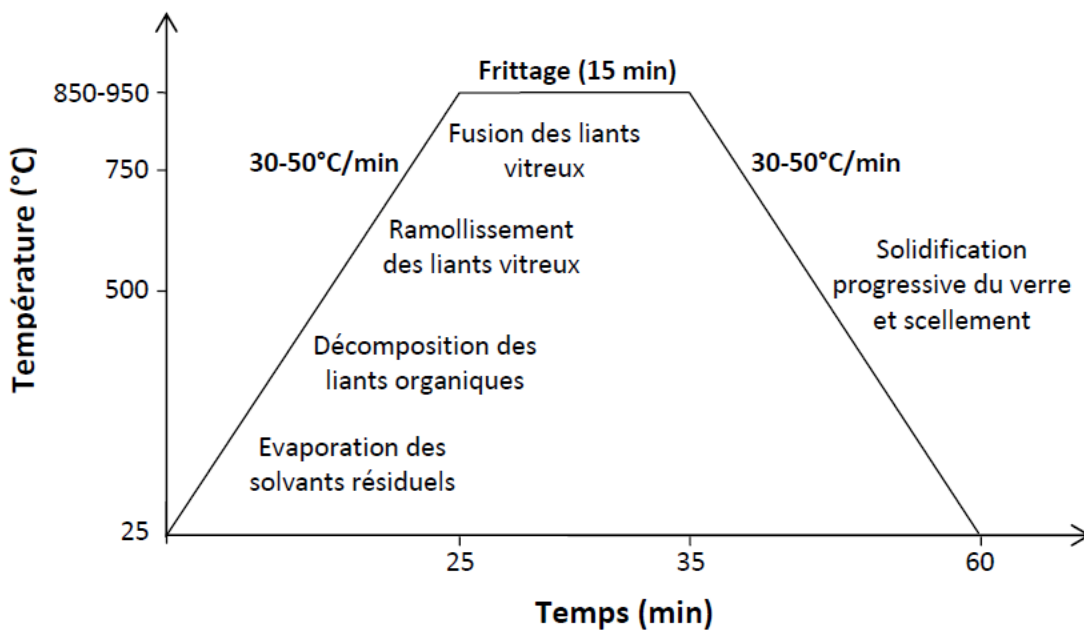
### 1.5.2 Etuvage et frittage des échantillons

Après dépôt par sérigraphie des couches, les dépôts sont séchés classiquement 20-30 minutes à 120°C dans une étuve pour éliminer la majeure partie des solvants, puis ils sont cuits de manière à fritter les dépôts. Le cycle de cuisson classique dure environ une heure et comprend trois étapes principales (Figure 1.30):

- une montée en température à une vitesse comprise entre 30 et 50°C/min jusqu'à la température de palier. De la température ambiante à 500°C, l'élimination des liants

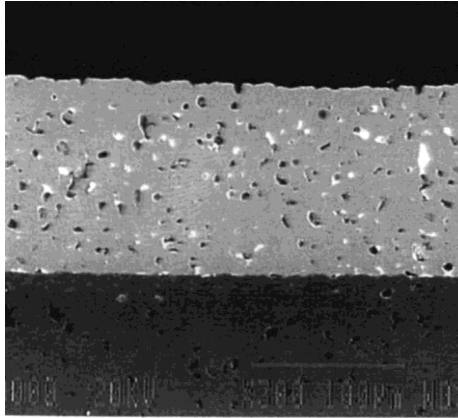
organiques se fait sous condition d'un apport suffisant en oxygène et d'une bonne circulation gazeuse pour éliminer les produits du déliantage. Entre 500°C et la température de palier les processus de ramollissement du verre et de frittage s'amorcent.

- un palier de cuisson de 10 à 15 minutes à une température comprise entre 850 et 950°C pour des encres " classiques ". Lors de cette étape, le frittage se poursuit tandis qu'une interaction chimique entre le substrat et la couche est initiée par la présence des liants vitreux ou oxydes.
- une descente en température à une vitesse comprise entre 30 et 50°C/min. Durant cette dernière étape, la phase vitreuse se solidifie progressivement et assure le scellement de la couche sur le substrat.



**Figure 1.30 Cycle thermique classique d'une encre de sérigraphie « minérale »**

Après traitement thermique, une couche épaisse laisse apparaître une forte porosité (Figure 1.31), due en partie à l'élimination des liants organiques dont la concentration est parfois supérieure à 50%. Même si pour certaines applications, cette porosité est recherchée [37], elle sera une limite aux bonnes propriétés mécaniques (ou autres...) d'une couche [38]. Par exemple, pour le cas d'encres conductrices, le défaut de compacité contribue à l'augmentation de la résistivité des couches épaisses comparée à celle des matériaux massifs.



**Figure 1.31** Vue en coupe d'une couche de cuivre sérigraphiée et frittée à 850°C

Suivant la nature des encres, plusieurs solutions peuvent être envisagées pour maîtriser la compacité des dépôts sérigraphiés [36] :

- l'introduction d'une phase vitreuse en concentration plus ou moins importante. Celle-ci se ramollit à une température inférieure à la température de palier, mouille les grains et remplit les zones intergranulaires. Ceci permet d'obtenir, au refroidissement, un dépôt avec une faible porosité. Cette phase vitreuse peut être un borosilicate de plomb à bas point de fusion (système ternaire  $B_2O_3$ - $SiO_2$ - $PbO$  fondant à 500°C) ou un verre dévitrifiable qui recristallise au refroidissement (système ternaire  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $BaO$ ). Outre l'avantage de diminuer la porosité, la phase vitreuse favorise également l'adhérence du dépôt sur le substrat.
- dans le cas où la présence d'une phase vitreuse est néfaste (encres conductrices par exemple), une faible porosité pourra être atteinte en favorisant le grossissement et la coalescence des grains grâce à une température de cuisson ( $850 < T(^{\circ}C) < 950$ ) proche de la température de fusion des métaux concernés ( $T_{f(Ag)}=961^{\circ}C$  ,  $T_{f(Au)}=1063^{\circ}C$ ). Afin que le dépôt soit solidaire du substrat, l'ajout en faible quantité d'une phase vitreuse (2 à 10% en volume de borosilicate de plomb) ou d'un liant réactif (3% en volume au maximum de  $CdO$  ou  $CuO$  sur  $Al_2O_3$ ) permet de ne pas trop perturber les propriétés de la couche.
- lorsque le ou les constituants actifs de l'encre possèdent une température de fusion très élevée (1250°C-1400°C), ce qui est le cas pour la plupart des oxydes, la cuisson des couches épaisses, limitée à une température inférieure à 1000°C par le procédé, n'est jamais assez élevée pour assurer un frittage correct du composant. Dans ce cas, il est possible d'ajouter une phase minérale compatible avec le matériau actif dont le rôle est de provoquer une fusion intergranulaire via une composition eutectique. Ce

phénomène de dissolution-reprécipitation par formation d'une phase liquide transitoire à une température voisine de la température de palier accélère et améliore le processus de frittage du matériau et par voie de conséquence diminue la porosité.

- lors d'une étude antérieure, la mise au point d'une technique de densification des couches épaisses par pressage isostatique des dépôts avant cuisson avait permis d'améliorer la compacité des couches [39].

#### **1.5.2.1 Technique de la couche sacrificielle pour réaliser les micropoutres**

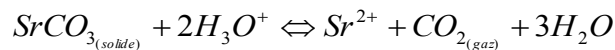
La technique de la couche sacrificielle associée à la technique de sérigraphie a été utilisée pour fabriquer les micropoutres sérigraphiées, en utilisant un procédé développé au cours de la thèse de P. Ginet et breveté par la suite [21]. Pour jouer correctement son rôle, la couche sacrificielle doit :

- servir de support mécaniquement stable pendant les dépôts ultérieurs des couches structurales
- se comporter comme un support mécanique stable durant l'ensemble de la cuisson de la couche structurale
- présenter une compatibilité ou incompatibilité chimique avec les couches structurales, notamment pendant la cuisson
- avoir des propriétés thermomécaniques compatibles avec celles des couches structurales et du substrat
- posséder un bon état de surface

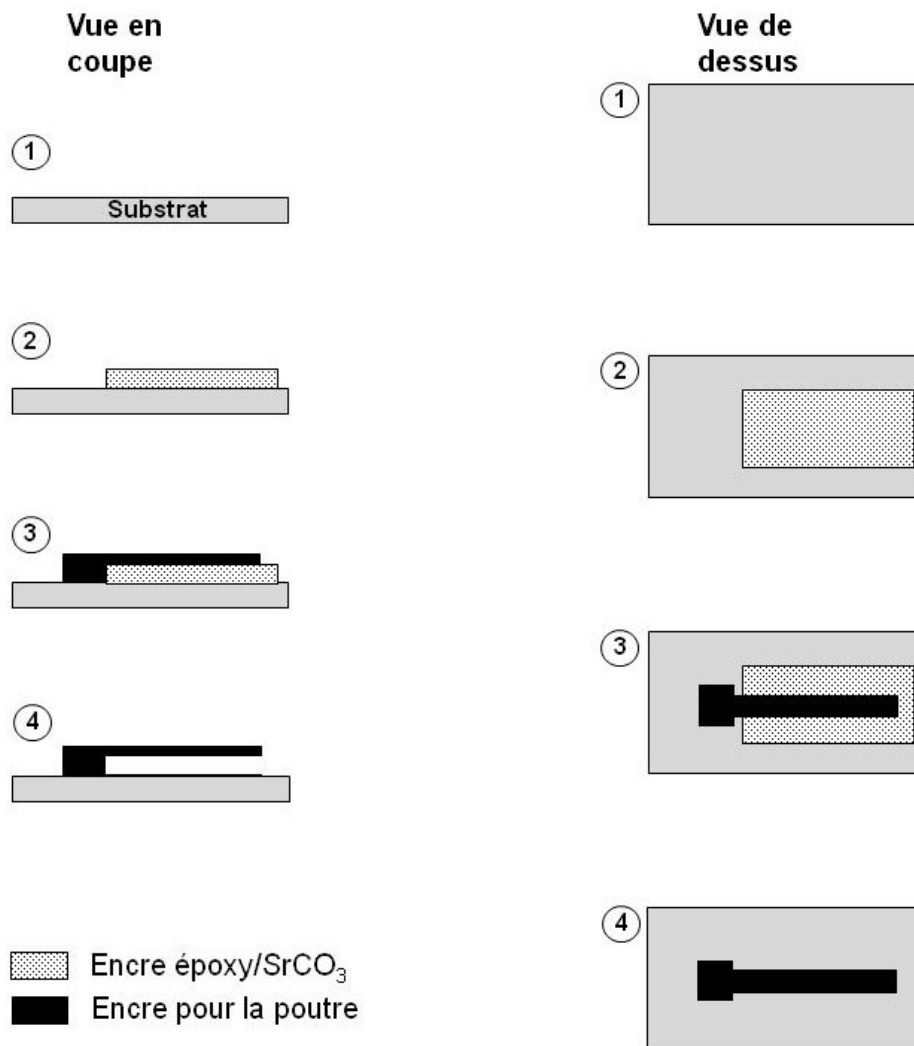
De plus, les différents constituants de la couche sacrificielle doivent pouvoir être mis sous forme d'encre sérigraphiable et être éliminés le plus facilement possible par voie chimique et/ou physique en fin de procédé, sans altération des couches structurales.

En fonction des critères définis précédemment, une encre à base d'une résine époxy thermodurcissable et de poudre minérale  $\text{SrCO}_3$  a été développée. Au-delà d'une température de  $300^\circ\text{C}$  la résine époxy est décomposée, ce qui signifie que la résine seule ne peut pas jouer le rôle de support mécaniquement stable durant le procédé de cuisson, qui a généralement lieu entre  $750$  et  $950^\circ\text{C}$  pour des encres classiques. Au-delà de  $300^\circ\text{C}$ , le rôle de la phase minérale  $\text{SrCO}_3$  est donc de supporter mécaniquement la structure durant l'ensemble de la cuisson et d'être stable jusqu'à  $950^\circ\text{C}$  ; ce qui est le cas, sa température de fusion étant de  $1100^\circ\text{C}$ . Il est intéressant de noter la robustesse, la planéité et la nature peu absorbante de la base polymère vis-à-vis des couches structurales déposées ultérieurement.

Le choix du carbonate permet de plus une élimination rapide par voie humide par rapport à d'autres matériaux plus réfractaires comme les oxydes, selon la réaction :



Les étapes de fabrication d'une poutre avec ce procédé sont données figure ci-dessous :



**Figure 1.32** Technique de la couche sacrificielle associée à la technique de sérigraphie

La première étape est le dépôt de la couche sacrificielle. L'étape suivante est la polymérisation de la couche sacrificielle qui s'effectue en étuve avec un palier de 25 minutes à 120°C. La dernière étape est le dépôt de la couche structurale. Après étuvage de la couche structurale pendant 20 minutes à 120°C, la cuisson du composant est effectuée en suivant un profil de température adapté à ce nouveau procédé (Figure 1.33). La première rampe de température de l'ambiante à 450°C se fait à une vitesse de montée de 10°C/min. Ainsi, la décomposition thermique de la résine se produit le plus lentement possible pour ne pas

dégrader les couches structurales. Un palier de 10 minutes est ensuite effectué à 450°C, température à laquelle le taux de décomposition de la résine époxy est maximal. Une rampe de 20°C/min permet ensuite d'atteindre 850°C où un palier de 15 minutes est effectué avant une descente à 20°C/min. Après cuisson, le carbonate SrCO<sub>3</sub> contenu dans la couche sacrificielle est éliminé en 5 minutes dans une solution d'acide phosphorique de concentration 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. La concentration de cette solution acide peut être choisie en fonction du calcul de l'influence du pH sur la solubilité du carbonate de strontium. On peut ainsi montrer qu'en dessous de pH=3, la solubilité dépasse 870 g/mol. Nous avons donc choisi d'utiliser une solution d'acide phosphorique à 0.5 mol.L<sup>-1</sup> (pH=1,2) de manière à éliminer le carbonate sans attaque apparente des couches structurales.

Les figures 1.34 a) et b) montrent respectivement une photographie d'une micropoutre d'or obtenue avec ce procédé (taille 1x9,5x0,01mm<sup>3</sup>) et une coupe MEB attestant de l'élimination complète de la couche sacrificielle.

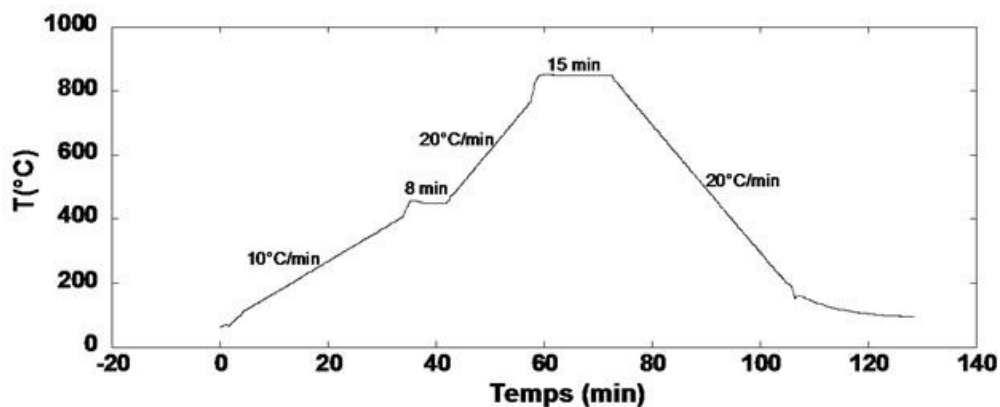


Figure 1.33 Profil de cuisson adapté à la réalisation de structures sérigraphiées libérées

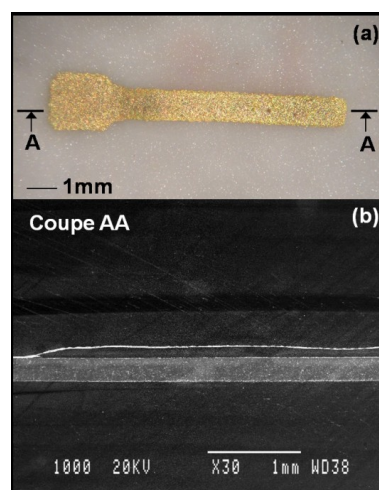


Figure 1.34 Photo et coupe MEB d'une poutre sérigraphiée en or [40]

Ce procédé a été utilisé avec succès pour réaliser d'autres structures libérées telles que : actionneur thermique en argent et cuivre, microfours en AgPdPt, microcanaux en

vitrocéramiques [40] et plus récemment des ponts et poutres à base de matériaux piézoélectrique [41].

## 1.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de montrer brièvement les principes de détection de poutres en mode statique et dynamique. Ces poutres peuvent être utilisées pour mesurer des effets de masse par application d'une force dans le cas simple d'un capteur de force (régime statique), ou pour mesurer des effets de masse liés à la sorption d'une espèce à détecter sur une couche sensible recouvrant la poutre dans le cas de la détection de gaz (régime statique ou dynamique). Nous avons également détaillé le principe de fabrication de micro ou nanopoutres constituées de différents matériaux (silicium, polymères et céramiques). La liste des procédés de fabrication présentés, non exhaustive, montre les difficultés d'utilisation de certains procédés et permet de mieux comprendre les raisons de l'apparition de technologies alternatives dédiées à la fabrication de micropoutres dont la sérigraphie. Des exemples de capteurs de force (mode statique) et des capteurs chimiques à base de poutres (mode dynamique) issus de la littérature ont ensuite été cités, le but étant surtout de donner un aperçu sur les différentes techniques utilisées pour ces deux applications. Nous avons ensuite détaillé le procédé de sérigraphie associé à la technique de la couche sacrificielle qui permet d'obtenir des poutres de taille millimétrique en terme de longueur, et largeur, et micrométrique en terme d'épaisseur. Cette technique permet de structurer des poutres de différentes natures à faible coût et d'intégrer les éléments de détection ou d'actionnement en superposant les différentes couches selon les applications.

Nous nous proposons de réaliser des poutres vitrocéramiques intégrant des piézorésistances pour la détection de force et des poutres piézoélectriques pour la détection de gaz. Le principe de détection de ces deux types de capteurs, leur fabrication et leur procédé seront détaillés dans les chapitres suivants.

## 1.7 Références

[1] T. Thundat, R.J. Warmack, G.Y. Chen, and D.P. Allison. Thermal and ambient-induced deflections of scanning force microscope cantilevers. *Applied Physics Letters*, 64:2894–2896, 1994.

[2] T. Thundat, G.Y. Chen, R.J. Warmack, D.P. Allison, and E.A. Wachter. Vapor detection using resonating microcantilevers. *Analytical Chemistry*, 67:519–521, 1995.



- [3] J.R. Barnes, R.J. Stephenson, M.E. Welland, C. Gerber, and J.K. Gimzewski. Photothermal spectroscopy with femtojoule sensitivity using a micromechanical device. *Nature*, 372:p. 79–81, 1994.
- [4] R. Raiteri and H.J. Butt. Measuring electrochemically induced surface stress with an atomic force microscope. *Journal of Physical Chemistry*, 99:p. 15728-15732, 1995.
- [5] H.P. Lang et al. chemical sensor based on a micromechanical cantilever array for the identification of gases and vapors. *Applied Physics A*, 66:S61-S64, 1998.
- [6] E. Peiner, A. Tibrewala, R. Bandorf, S. Biehl, H. Luthje, and L. Doering. Micro force sensor with piezoresistive amorphous carbon strain gauge. *Sensors and Actuators A*, 130-131:75-82, 2006.
- [7] J. Teng and P.D. Prewett. Focused ion beam fabrication of thermally actuated bimorph cantilevers. *Sensors and Actuators A*, 123-124:608-613, 2005.
- [8] D. Snow, B.L. Weeks, D.J. Kim, A. Loui, B.R. Hart, and L.J. Hope-Weeks. Static deflection measurements of cantilever arrays reveal polymer film expansion and contraction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 316:687–693, 2007.
- [9] G. Stemme. Resonant silicon sensors. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 1:113–125, 1991.
- [10] N.V. Lavrik, M.J. Sepaniak, and P.G. Datskos. Cantilever transducers as a platform for chemical and biological sensors. *Review of Scientific Instruments*, 75:2229–2253, 2004.
- [11] Christiane Ziegler. Cantilever-based biosensors. *Anal Bioanal Chem*, 379:946–959, 2004.
- [12] I. Dufour, A. Maali, Y. Amarouchene, C. Ayela, B. Caillard, A. Darwiche, M. Guirardel, H.N. Kellay, E. Lemaire, F. Mathieu, C. Pellet, D. Saya, M. Youssry, L. Nicu, and A. Colin. The microcantilever: a versatile tool for measuring the rheological properties of complex fluids. *Journal of sensors*, 2011.
- [13] D. Bachmann, B. Schoberle, S. Kuhne, Y. Leiner, and C. Hierold. Fabrication and characterization of folded su-8 suspensions for mems applications. *Sensors and Actuators A*, 130-131:379-386, 2006.
- [14] A. Greve, S. Keller, A.L. Vig, A. Kristensen, D. Larsson, K. Yvind, J.M. Hvam, M. Cerruti, A. Majumdar, and A. Boisen. Thermoplastic microcantilevers fabricated by nanoimprint lithography. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 20:015009, 2010.

- [15] G. Dubourg, L. Fadel-Taris, C. Pellet, I. Dufour, and C. Ayela. Collective fabrication of all-organic microcantilever chips based on a hierarchical combination of shadow-masking and wafer-bonding processing methods. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 21:095021, 2011.
- [16] H. Debéda, G. Blanchot, C.R. Zamarreno, F.J. Arregui, and C. Lucat. Screen-printing processing of polymer-based micropoutres with the help of an organic sacrificial layer: application to moisture detection. *MNE conference Berlin*, 2011.
- [17] M. Gongora-Rubio, L.M. Sola-Laguna, P.J. Moffett, and J.J. Santiago-Avilés. The utilization of low temperature co-fired ceramics (ltcc-ml) technology for meso-scale ems, a simple thermistor based flow sensor. *Sensors and Actuators A*, 73:215–221, 1999.
- [18] H. Birol, T. Maeder, and P. Ryser. Processing of graphite-based sacrificial layer for microfabrication of low temperature co-fired ceramics (ltcc). *Sensors and Actuators A*, 130-131:560-567, 2006.
- [19] H. Birol, M. Boers, T. Maeder, G. Corradini, and P. Ryser. Design and processing of low-range piezoresistive ltcc force sensors. *XXIX International Conference of IMAPS Poland Chapter, Koszalin-Darlowko*, 2005.
- [20] S.L. Kok, N.M. White, and N.R. Harris. Free-standing thick-film piezoelectric device. *Electronics Letters*, 44:280 – 281, 2008.
- [21] C. Lucat, P. Ginet, F. Ménil, and H. Debéda. Préparation de microcomposants multicouches par la méthode de la couche épaisse sacrificielle. *WO07077397 CNRS Patent*, 2007.
- [22] E. Peiner and L. Doering. Force calibration of stylus instruments using silicon microcantilevers. *Sensors and Actuators A*, 123-124:137-145, 2005.
- [23] R. Perez, N. Chaillet, K. Domanski, P. Janus, and P. Grabiec. Fabrication, modeling and integration of a silicon technology for sensor in a piezoelectric micro-manipulator. *Sensors and actuators A : Physical*, Vol. 128:pp 367–375, 2006.
- [24] A. Johansson, M. Calleja, P.A. Rasmussen, and A. Boisen. Su-8 cantilever sensor system with integrated readout. *Sensors and Actuators A*, 123-124:111-115, 2005.
- [25] R.H. Ibbotson, R.J. Dunn, V. Djakov, P.K. Ferrigno, and S.E. Huq. Polyimide microcantilever surface stress sensor using low-cost, rapidly-interchangeable, spring-loaded microprobe connections. *Microelectronic Engineering*, 85:1314-1317, 2008.
- [26] X. Liu, M. Mwangi, X. Li, M. O’Brien, and G.M. Whitesides. Paper-based piezoresistive mems sensors. *Lab on a Chip*, 11:2189–2196, 2011.

- [27] M. Maute, S. Raible, F.E. Prins, D.P. Kern, H. Ulmer, U. Weimar, and W. Gopel. Detection of volatile organic compounds (voc) with polymer-coated cantilevers. *Sensors and Actuators B*, 58:505-511, 1999.
- [28] D. Then, A. Vidic, and C. Ziegler. A highly sensitive self-oscillating cantilever array for the quantitative and qualitative analysis of organic vapor mixtures. *Sensors and Actuators B*, 117:1-9, 2006.
- [29] Y. Dong, W. Gao, Q. Zhou, Y. Zheng, and Z. You. Characterization of the gas sensors based on polymer-coated resonant microcantilevers for the detection of volatile organic compounds. *Analytica Chimica Acta*, 671:85-91, 2010.
- [30] B. Ilic, D. Czaplewski, M. Zalalutdinov, H.G. Craighead, P. Neuzil, C. Campagnolo, and C. Batt. Single cell detection with micromechanical oscillators. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 19:2825-2828, 2001.
- [31] B. Ilic, Y. Yang, K. Aubin, R. Reichenbach, S. Krylov, and H.G. Craighead. Enumeration of DNA molecules bound to a nanomechanical oscillator. *Nano Letters*, 5:925-929, 2005.
- [32] Q. Zhu. Microcantilever sensors in biological and chemical detections. *Sensors & Transducers Journal*, Vol. 125:pp. 1-21, 2011.
- [33] W.Y. Shih, X. Li, H. Gu, W-H Shih, and I.A. Aksay. Simultaneous liquid viscosity and density determination with piezoelectric unimorph cantilevers. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 89:1497-1505, 2001.
- [34] I. Dufour, F. Josse, S. Heinrich, C. Lucat, C. Ayela, F. M enil, and O. Brand. Unconventional uses of microcantilevers as chemical sensors in gas and liquid media. *Sensors and Actuators B*, 2011.
- [35] Y. Tao, X. Li, T. Xu, H. Yu, P. Xu, B. Xiong, and C. Wei. Resonant cantilever sensors operated in a high-q in-plane mode for real-time bio/chemical detection in liquids. *Sensors and Actuators B*, 157:606-614, 2011.
- [36] Y. Chable. Circuits hybrides   couches  paisses. *ed. Masson, Paris*, 1993.
- [37] G. De Cicco, B. Morten, D. Dalmonago, and M. Prudenziati. Pyroelectricity of pzt-based thick-films. *Sensors and Actuators A*, 76:409-415, 1999.
- [38] M. Kosec, J. Holc, B. Malic, and V. Bobnar. Processing of high performance lead lanthanum zirconate titanate thick films. *Journal of the European Ceramic Society*, 19:949-954, 1999.

[39] S. Gouverneur, C. Lucat, F. Menil, and J.L. Aucouturier. New densification process of thick films. *IEEE Transactions Comp. Hybrids Manuf. Technol.*, 16:505 – 510, 1993.

[40] P. Ginet. Conception et élaboration de microstructures en technologie hybride couche épaisse pour des applications mems. *PhD Thesis, Université Bordeaux I, (France)*, pages pp 55–56, 2007.

[41] C. Castille. Etude de mems piézoélectriques libérés et microstructurés par sérigraphie : application à la détection en milieu gazeux et en milieu liquide. *PhD Thesis, Université Bordeaux I, (France)*, 2010.

## 2. Etude de micropoutres piézoélectriques à base de PZT pour des applications capteurs.

### 2.1 Contexte de l'étude

La plupart des micropoutres résonantes présentées dans la littérature sont réalisées à l'aide de procédés basés sur la technologie silicium et exploitent généralement des modes en flexion pour réaliser des détections chimiques ou physiques. Différentes techniques d'actionnement sont utilisées parmi lesquelles les actionnements électromagnétiques, thermiques et piézoélectriques sont les plus populaires. Parmi les techniques de transduction du signal mécanique les plus courantes, la piezorésistivité, la piézoélectricité, les techniques capacitives et optiques sont classiquement utilisées dans la littérature [1] [2].

Au cours de travaux antérieurs [3] réalisés au sein du laboratoire, des micropoutres piézoélectriques à base de couches épaisses de PZT sérigraphiées ont été réalisées à l'aide d'une technologie alternative à la technologie silicium, basée sur la sérigraphie associée à la méthode de la couche sacrificielle. L'avantage d'un matériau piézoélectrique est qu'il peut être utilisé à la fois pour l'actionnement et pour la transduction du signal mécanique ou électrique. Ainsi, une simplification notable du procédé de fabrication des micropoutres est obtenue et un certain nombre de couplages (électromagnétique par exemple...) liés à l'utilisation d'un actionneur différent du transducteur peut être évité. Les propriétés piézoélectriques de ces micropoutres laissent entrevoir des potentialités intéressantes dans le domaine des capteurs chimiques et de caractérisations en milieu liquide, à l'aide du mode de vibration 31-longitudinal dans le plan. Ces résultats préliminaires mettent en évidence la nécessité d'optimiser la microstructure de la micropoutre à base du matériau piézoélectrique de la famille des « zircono-titanates de plomb »  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  (PZT). En effet, comme cela a été démontré pour les céramiques de même composition [4], une diminution de la porosité des couches de PZT devrait permettre une amélioration de leurs propriétés piézoélectriques et ainsi de leurs propriétés de détection. Cependant, les températures de frittage du PZT pur,

comprises entre 1200°C et 1300°C dans le cas de céramiques denses, ne sont pas compatibles avec notre procédé permettant la réalisation de couches épaisses libérées. Grâce à l'utilisation d'ajouts, une diminution significative de la température de frittage comprise entre 750 et 950°C peut être obtenue tout en conservant une bonne densification. De plus, du fait que ces ajouts de frittage améliorent le degré de solubilité et reprécipitation du PZT, les aides au frittage génèrent un taux de réaction relativement important entre les grains de PZT et peuvent affecter les propriétés électromécaniques de la céramique. Pour ces raisons, le choix de l'aide au frittage doit être réalisé judicieusement et dans des quantités relativement faibles afin d'affecter au minimum les propriétés de la céramique. Plusieurs types d'aides au frittage, frites de verres et compositions eutectiques, ont été développés au sein de divers laboratoires et sont utilisées aujourd'hui afin de réaliser des céramiques massives ou en couches épaisses.

En vue d'optimiser les propriétés piézoélectriques des micropoutres à base de PZT, nous nous proposons dans ce chapitre d'analyser l'influence de la température de frittage et des aides au frittage sur leurs propriétés. Pour cela deux types d'ajouts ont été choisis : une fritte de verre borosilicatée 7515 et la composition eutectique LBCu. Après quelques brefs rappels sur la piézoélectricité et les paramètres d'intérêt, nous justifierons le choix des deux aides au frittage citées, puis nous nous intéresserons à la réalisation de micropoutres PZT libérées du substrat d'alumine sur lesquelles elles sont fabriquées grâce à l'association de la technologie de sérigraphie standard et d'une couche sacrificielle. Une caractérisation de la microstructure suivie d'une étude des propriétés électriques et mécaniques de la micropoutre permettront de corréler les propriétés piézoélectriques à la porosité des couches PZT.

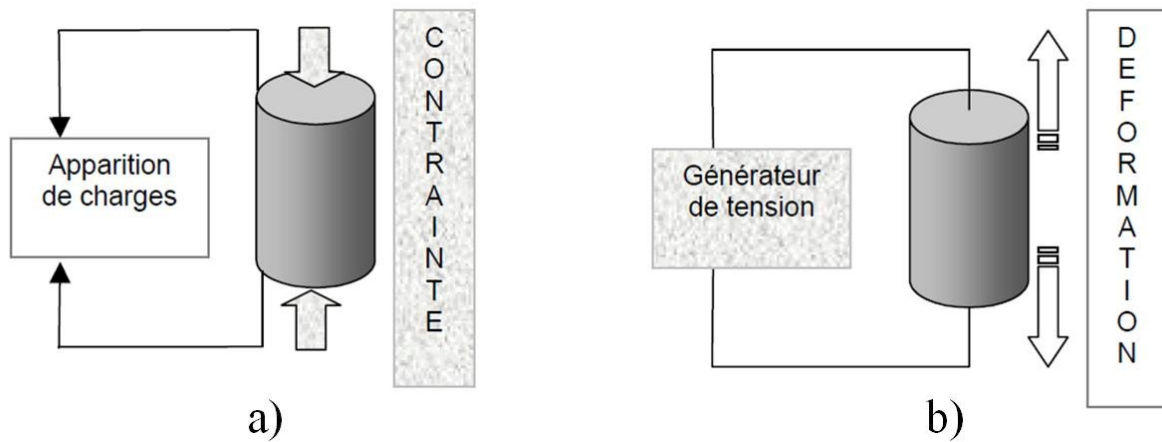
## **2.2 Rappels sur la piézoélectricité**

Il est à noter que dans ce paragraphe, seules les notions qui nous sont parus nécessaires à la compréhension de la suite du manuscrit ont été rappelées, de plus amples détails étant donnés en annexe 1.

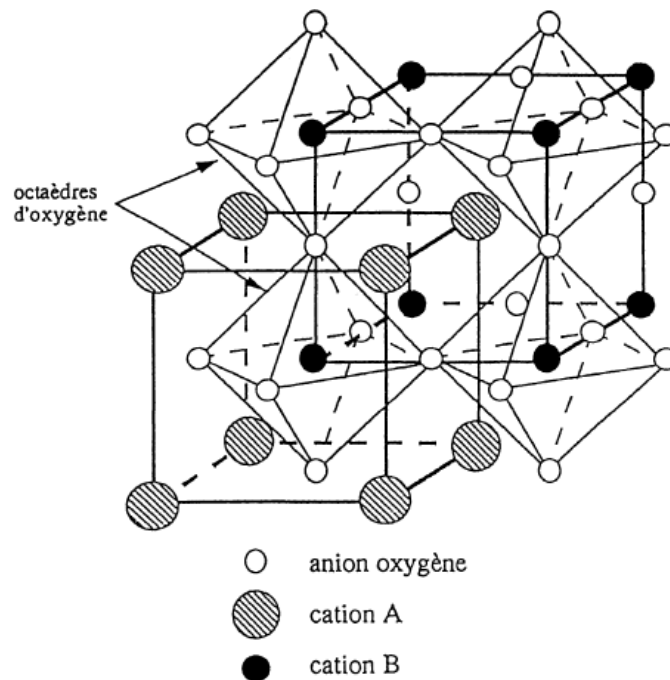
### **2.2.1 L'effet piézoélectrique**

L'effet piézoélectrique direct, caractérisé par l'apparition de charges positives et négatives sur les surfaces d'un cristal ou d'une céramique, est observé lorsque ce dernier subit une pression selon une ou plusieurs directions. La polarisation résultante est alors proportionnelle à la déformation et change de signe avec cette dernière. Réciproquement, l'effet piézoélectrique indirect est observé quand la céramique, soumise à un champ

électrique, subit une déformation (Figure 2.1). On rencontre cet effet dans des cristaux (quartz ou sel de Rochelle) et de bonnes performances sont rencontrées chez les céramiques en particulier le PZT ( $\text{PbZrTiO}_3$ ) de structure pérovskite (Figure 2.2).



**Figure 2.1 Effet piézoélectrique a) direct : sous l'effet d'une contrainte, il y a apparition de charges sur les surfaces supérieures et inférieures b) indirect : sous l'effet d'un champ électrique, il y a déformation de la céramique piézoélectrique**



**Figure 2.2 Structure pérovskite  $\text{ABO}_3$**

## 2.2.2 Equation et formalisme sur piézoélectricité

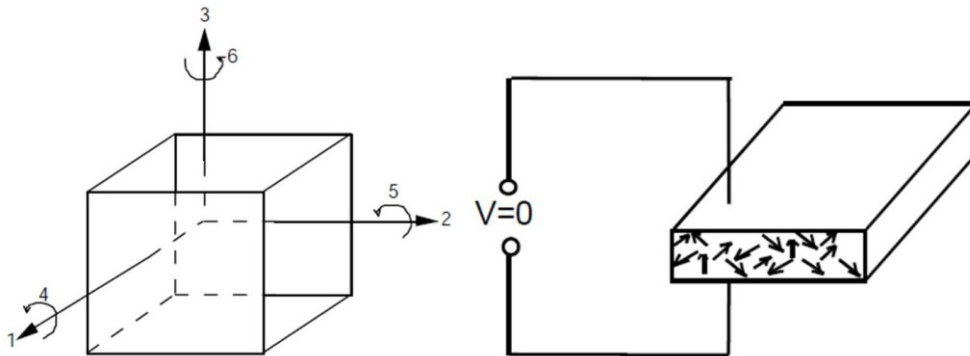
Après polarisation, le matériau est piézoélectrique et les équations mises en jeu pour un tel matériau lient ses propriétés électriques et mécaniques. Ainsi, un changement de la déformation ou du déplacement électrique dans une des 3 directions de l'espace (Figure 2.3) résultera soit de l'application d'une contrainte électrique ou mécanique. L'état de déformation

est décrit par un tenseur  $S_{ij}$  d'ordre 2 et l'état de contrainte est également décrit par un tenseur  $T_{ij}$  d'ordre 2. Les grandeurs reliant le tenseur de contraintes et de déformation, à savoir la raideur  $c_{ijkl}$  et son inverse la souplesse  $s_{ijkl}$ , sont des tenseurs d'ordre 4. De même, le champ électrique  $E_j$  (tenseur d'ordre 1) et le déplacement électrique  $D_i$  ( $C.m^{-2}$ ) sont liés par l'intermédiaire de la permittivité  $\epsilon_{ij}$ . Les équations tensorielles liant ces grandeurs peuvent s'écrire comme ci-dessous, la constante piézoélectrique  $d_{ij}$  apparaissant dans ces équations si on a un effet piézoélectrique :

$$D_i = \epsilon_{ij}^T E_j + d_{ijk} T_{jk} \quad (2.1)$$

$$S_{ij} = d_{ijk} E_k + s_{ijkl}^E T_{kl} \quad (2.2)$$

où  $d_{ij}$  ( $C.N^{-1}$  ou  $m.V^{-1}$ ) est la constante piézoélectrique liant la déformation au champ électrique à contrainte nulle. Le premier indice de la constante  $d$  donne la direction électrique (champ ou déplacement diélectrique) et le second la composante de la déformation ou de la contrainte mécanique). Les indices supérieurs  $E$  et  $T$  indiquent que les grandeurs de souplesse  $s$  et de permittivité  $\epsilon$  sont obtenues à champ ou contrainte nulle. Le tenseur  $d$  n'a pas d'indice supérieur et donc qu'il reste inchangé pour les deux effets.



**Figure 2.3 Choix d'un repère – formalisme sur les axes**

Les matrices piézoélectriques exposées précédemment peuvent se simplifier en fonction de la symétrie cristalline. Chaque cristal ou matériau piézoélectrique peut être classé en fonction d'un des sept groupes de symétrie d'espace suivant : triclinique, monoclinique, orthorhombique, trigonal, quadratique, hexagonal et cubique. Chaque maille cristalline possède des symétries qui, de même que le choix des axes de référence, réduisent le nombre de termes indépendants pour chaque matrice définies précédemment. La convention est de définir la direction de polarisation en tant qu'axe 3. Les plans de cisaillement sont, alors, repérés par les indices 4, 5 et 6 et sont respectivement perpendiculaires aux directions 1, 2, 3. En considérant le choix du repère et la symétrie de la céramique liée à la polarisation, on trouve les relations suivantes pour la constante piézoélectrique, la souplesse et la permittivité.



$$s = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(s_{11} - s_{12}) \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

$$d = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

Pour les céramiques piézoélectriques polarisées, les équations générales (2.1) et (2.2) peuvent être remplacées par les expressions suivantes :

$$D_1 = \varepsilon_1 E_1 + d_{15} T_5 \quad (2.6)$$

$$D_2 = \varepsilon_2 E_2 + d_{15} T_4 \quad (2.7)$$

$$D_3 = \varepsilon_3 E_3 + d_{31}(T_1 + T_2) + d_{33} T_3 \quad (2.8)$$

$$S_1 = s_{11}^E T_1 + s_{12}^E T_2 + s_{13}^E T_3 + d_{31} E_3 \quad (2.9)$$

$$S_2 = s_{11}^E T_2 + s_{12}^E T_1 + s_{13}^E T_3 + d_{31} E_3 \quad (2.10)$$

$$S_3 = s_{13}^E (T_1 + T_2) + s_{33}^E T_3 + d_{33} E_3 \quad (2.11)$$

$$S_4 = s_{44}^E T_4 + d_{15} E_2 \quad (2.12)$$

$$S_5 = s_{44}^E T_5 + d_{15} E_1 \quad (2.13)$$

$$S_6 = s_{66}^E T_6 \quad (2.14)$$

Les équations (2.6) à (2.8) font référence à l'effet piézoélectrique direct alors que les équations (2.9) à (2.14) sont relatives à l'effet piézoélectrique indirect.

## 2.2.3 Paramètres piézoélectriques d'intérêt

### 2.2.3.1 Définitions

Les paramètres d'intérêt concernant les effets électromécaniques des matériaux piézoélectriques sont les constantes piézoélectriques  $d_{31}$ ,  $d_{33}$ ,  $g_{31}$  et  $g_{33}$  et les facteurs de couplage électromécaniques  $k_{31}$ ,  $k_{33}$ ,  $k_p$ , et  $k_t$ . Le coefficient  $d$  se définit comme la constante de proportionnalité entre le déplacement électrique et la contrainte appliquée ou entre la déformation et le champ électrique appliqué (équation (2.1) et (2.2)). Des coefficients  $d$  élevés sont souhaitables pour des matériaux utilisés comme actionneurs, que ce soit pour des applications impliquant une sollicitation statique ou dynamique. Le coefficient  $g$  est lié à  $d$  à travers la relation :

$$d_{mi} = \varepsilon_{nm}^T g_{ni} = K_{nm}^T \varepsilon_0 g_{ni} \quad (2.15)$$

où  $K_{nm}^T$  désigne la constante diélectrique relative (souvent juste appelée « constante diélectrique »),  $\varepsilon_0$  désigne la permittivité du vide et  $m, n = 1, 2, 3$  et  $i = 1, 2, \dots, 6$ . Des coefficients  $g$  élevés sont nécessaires pour des matériaux destinés à être utilisés comme capteurs, répondant à une contrainte mécanique par la production d'une tension.

Le coefficient de couplage électromécanique  $k$  renseigne sur l'efficacité de la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique. Il est souvent défini comme la racine carrée du rapport entre l'énergie électrique de sortie et l'énergie mécanique d'entrée (dans le cas de l'effet piézoélectrique direct). Sa valeur est bien évidemment inférieure à 1.

Les propriétés diélectriques sont également d'intérêt pour les matériaux piézoélectriques, notamment la constante diélectrique  $K$  et le coefficient de dissipation  $\tan\delta$ . La constante diélectrique est une mesure de la charge stockée sur un matériau piézoélectrique muni d'électrodes et amené à une certaine tension.  $K$ , grandeur adimensionnelle, est défini comme le rapport entre la permittivité du matériau  $\varepsilon$  et celle du vide  $\varepsilon_0$ . Dans le cas d'un courant alternatif, la constante diélectrique possède une partie réelle et une partie imaginaire. Le coefficient de dissipation, quant à lui, est défini comme le rapport entre la partie imaginaire et la partie réelle. Il mesure les pertes diélectriques dans le matériau et par conséquent il est également lié à la capacité d'une céramique à générer de la chaleur lorsque celle-ci est opérée sous conditions dynamiques.

### 2.2.3.2 Caractérisation des paramètres piézoélectriques d'intérêts

Tout corps possède certaines fréquences caractéristiques, appelées fréquences de résonance,  $f_r$ , pour lesquelles l'amplitude des oscillations sera plus grande que pour les fréquences adjacentes. A la suite de cette fréquence de résonance se trouve une fréquence d'antirésonance,  $f_a$ , pour laquelle l'impédance du corps est maximale et l'amplitude des oscillations minimale. Les céramiques piézoélectriques fonctionnent de la même façon et la mesure de ces caractéristiques fréquentielles permet d'évaluer les propriétés piézoélectriques et élastiques de la céramique. Différents modes de résonance, tels que les modes en épaisseur et dans le plan, apportent des informations sur les différentes constantes associées à ce mode. Un courbe typique de l'évolution de l'impédance d'une céramique piézoélectrique avec la fréquence au voisinage de la résonance est représenté en figure 2.4. La fréquence de résonance  $f_r$  correspond à un minimum de l'impédance alors que la fréquence d'antirésonance  $f_a$  correspond à un maximum d'impédance.

A la résonance, une céramique piézoélectrique peut être modélisée par un circuit équivalent, tel celui relatif au modèle de Van Dyke (Figure 2.5) et recommandé par les *Standards IEEE pour la Piézoélectricité* [5]. Sous la fréquence de résonance  $f_r$  et au dessus de la fréquence d'antirésonance  $f_a$ , la céramique se comporte de façon capacitive ( $C_0$ ). Entre ces deux fréquences, le comportement électrique du matériau est représenté par la branche constituée des éléments  $R_1$ ,  $L_1$  et  $C_1$ . Il faut cependant préciser que ce modèle n'est valide qu'au voisinage de la résonance. D'autre part, la résonance doit être suffisamment isolée des autres modes pour éliminer toute interaction avec les modes adjacents. La résonance dépend des dimensions de la céramique. Ces dernières doivent, par conséquent, être choisies de façon à isoler le mode de résonance considéré.

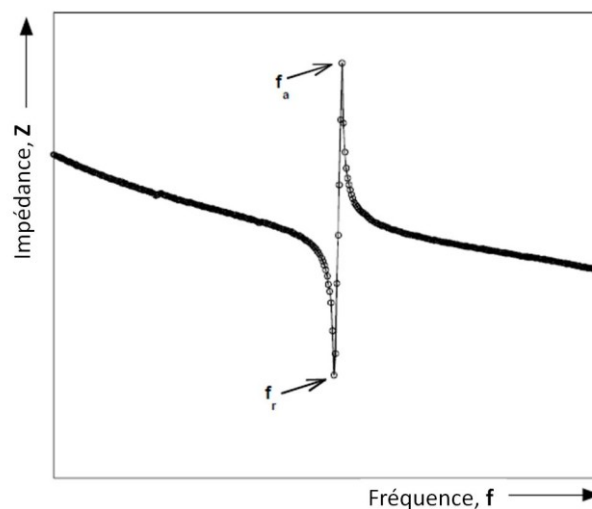


Figure 2.4 Module de l'impédance d'une céramique piézoélectrique à la résonance

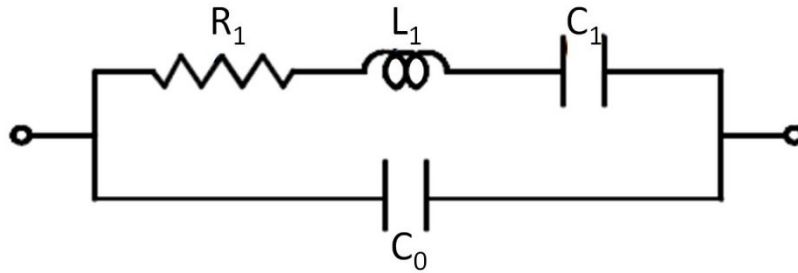


Figure 2.5 Circuit équivalent au voisinage de la résonance d'un résonateur piézoélectrique

De même, certaines géométries seront plus adaptées à la mesure de certains coefficients piézoélectriques ou élastiques. La figure 2.6 présente les géométries d'échantillons à réaliser en fonctions des coefficients à déterminer. Différentes méthodes permettent les mesures de ces coefficients parmi lesquelles la méthode de Berlincourt ou les mesures impédancémétriques.

La micropoutre sera assimilée à une structure « plaque plate » polarisée suivant l'épaisseur et permettra la détermination des paramètres relatifs à cette géométrie. Parmi ces derniers, on s'intéressera plus particulièrement à la constante diélectrique  $K_{33}^T$ , au paramètre piézoélectrique  $d_{31}$ , à la constante de couplage électromécanique  $k_{31}$  et au facteur de qualité mécanique  $Q_M$  (aussi appelé par la suite  $Q$ ).

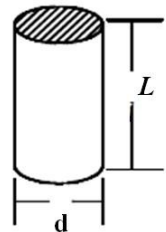
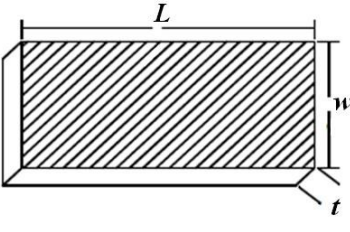
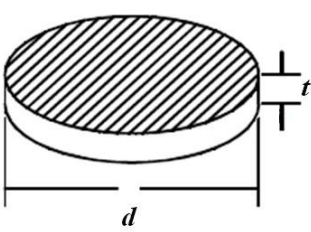
			
<b>Dimensions</b>	long, mince, polarisé selon la longueur	mince, plaque plate, polarisé suivant l'épaisseur	Disque fin et plat, polarisé suivant l'épaisseur
<b>Conditions</b>	$L > 3d$	$L > 3,5 t, w$	$d > 10 t$
<b>Propriétés mesurées</b>	$K_{33}^T, k_{33}, \tan \delta, s_{33}^D$ $s_{33}^E, d_{33}, g_{33}, Q_M$	$K_{33}^T, k_{31}, \tan \delta, s_{11}^D$ $s_{11}^E, d_{31}, g_{31}, Q_M$	$K_{33}^T, k_p, \tan \delta, Q_M$

Figure 2.6 Géométries caractéristiques pour la mesure des propriétés des matériaux

La constante diélectrique relative  $K_{33}^T$  est définie comme le rapport entre la permittivité du matériau sur la permittivité du vide  $\epsilon_0$ . Elle est calculée à partir de la relation suivante :

$$K_{33}^T = \frac{tC}{\varepsilon_0 Lw} \quad (2.16)$$

où  $L$ ,  $w$  et  $t$  sont respectivement la longueur, la largeur et l'épaisseur de l'échantillon. La capacité et les pertes diélectriques étant fonction de la fréquence et la tension d'excitation, une comparaison des propriétés diélectriques des échantillons nécessite une normalisation de mesure de ces propriétés. Les mesures de capacité sont habituellement réalisées à 1kHz à des faibles tensions d'excitation (quelques mV).

La constante de couplage électromécanique peut être déterminée à partir des mesures d'impédance grâce à la formule :

$$k_{31}^2 = \frac{\psi}{1+\psi} \quad (2.17)$$

Avec :

$$\psi = \frac{\pi}{2} \left( 1 + \frac{f_a - f_r}{f_r} \right) \tan \left( \frac{\pi(f_a - f_r)}{2f_r} \right) \quad (2.18)$$

La constante diélectrique sera extraite des mesures d'impédance de la même façon :

$$d_{31} = k_{31} \sqrt{\varepsilon_0 K_{33}^T S_{11}^E} \quad (2.19)$$

Avec :

$$S_{11}^E = \frac{1}{4\rho f_r^2 w^2} \quad (2.20)$$

Il est important de noter que les coefficients piézoélectriques calculés précédemment sont valables uniquement en dessous de la résonance et ne prennent pas en compte tout comportement non linéaire de céramique. Ils ne dépendent pas des dimensions du matériau mais leur valeur sera influencée par le degré de polarisation de la céramique. D'autre part, la méthode de détermination ne renseigne pas sur le signe du coefficient  $d_{31}$ , qui peut être obtenu par des mesures directes (méthode de Berlincourt).

Le facteur de qualité est une mesure du taux d'amortissement d'un oscillateur. Le facteur de qualité d'un résonateur en oscillations libres et faiblement amorties est défini par :

$$Q = \omega \frac{E_0}{|\dot{E}|} \quad (2.21)$$

où  $\omega$  est la pulsation des oscillations,  $E_0$  l'énergie mécanique associée à la vibration,  $\dot{E}$  l'énergie dissipée par unité de temps. Toujours dans l'hypothèse de faibles amortissements, le facteur de qualité pourra être approximé par l'expression suivante :

$$Q = \frac{f_r}{\Delta f} \quad (2.22)$$

où  $f_r$  est la fréquence de résonance et  $\Delta f$  bande passante à -3dB.

## 2.3 Fabrication des micropoutres piézoélectriques

Les micropoutres sont entièrement réalisées avec la technique de sérigraphie standard (chapitre 1) à laquelle ont été associés le pressage mécanique des couches après séchage et la méthode de la couche sacrificielle pour libérer les poutres.

### 2.3.1 Choix de l'aide au frittage

Ohtaka en 1995 [6] montre qu'un mélange eutectique PbO-PbF<sub>2</sub> permet de compenser la volatilisation du plomb responsable d'une modification sensible des propriétés électriques. L'utilisation de 3% massique d'eutectique permet d'abaisser la température de frittage de la céramique à 900°C sans détériorer les valeurs de permittivité. Une phase liquide apparaissant vers 500°C, le réarrangement microstructural débute donc plus tôt par comparaison à celui des céramiques classiques. Van Tassel et al [7] optent pour un mélange Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-PbO pour l'amélioration du frittage à basse température de films minces et épais réalisés par déposition électrophorétique. Des films denses et continus ont été obtenus pour une température de frittage de 900°C. Le Pb<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>11</sub> (PGO) qui a une température de fusion de 737°C commence à être utilisé pour le frittage des céramiques PZT autour des années 1980 [8]. Plusieurs travaux ont été réalisés par la suite utilisant PGO comme fondant. T. Hayashi et al [9] utilisent 1% de ce fondant pour le frittage de grains de PZT à 750°C. Une densité d'à peu près 95% a pu être atteinte et des propriétés piézoélectriques intéressantes ont été obtenues (facteur de couplage électromécanique  $k_p$  d'environ 56%). En effet, il est utile de rappeler que ces aides au frittage modifient les propriétés élastiques et piézoélectriques du matériau et que la quantité utilisée dans la préparation de la phase minérale à fritter doit être limitée. Ceci s'explique par le fait qu'outre la formation d'une phase liquide, certains des cations présents dans ces aides au frittage vont diffuser au sein de la matrice PZT et se substituer au plomb. Dans cette optique, Corker et al [10] montrent qu'avec des faibles concentrations d'une phase eutectique binaire (3%mass. de PbO-Cu<sub>2</sub>O), les céramiques de PZT frittées à 900°C révèlent des propriétés piézoélectriques comparables à celles obtenues avec 1,06%mass. de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO (LBCu) pour des céramiques frittées à 880°C par X.X. Wang et al [11]. D'autres études, utilisant 2-3% de phase eutectique LBCu pour la fabrication de céramiques massives

et en couche épaisses déposées sur des substrats d'alumine montrent de bonnes propriétés piézoélectriques pour des échantillons frittés entre 900°C et 950°C [12]. Ces résultats montrent les potentialités de compositions eutectiques à base de LBCu pour la fabrication de couches épaisses PZT. En effet, X.X. Wang et al [11] ont montré d'une part que l'utilisation de LBCu à hauteur de 1,06wt% contribuait à l'amélioration de la constante diélectrique et des propriétés piézoélectriques (facteur de couplage électromécanique  $k$ ) de céramiques PZT frittées entre 800°C et 950°C. Une analyse XPS montre qu'une partie des additifs se trouve aux joints de grains. Concernant la diffusion des cations sur les sites A et B de la maille pérovskite, aucune étude n'est catégorique sur le sujet. Outre le fait d'améliorer la densification, A. Garg et al [13] ont montré que l'addition de 2% de bismuth contribue également à l'amélioration des propriétés électriques et piézoélectriques d'une céramique PZT. Ils estiment qu'une partie des ions bismuth ( $\text{Bi}^{3+}$ ) se substitue au plomb ( $\text{Pb}^{2+}$ ) sur les sites A de la pérovskite. A. Ngamjarurojana et al [14] vont dans le même sens à travers l'étude réalisée sur l'effet de CuO et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de céramiques piézoélectriques. Ils montrent que l'ajout de CuO contribue clairement à faire baisser la température de frittage des céramiques mais que les propriétés piézoélectriques restaient insuffisantes. L'addition de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  engendre une augmentation significative des propriétés piézoélectriques. Ceci est interprété comme le fait d'une substitution des atomes de plomb par le bismuth pour une quantité inférieure à 0,3% massique et d'une substitution des atomes constituant les sites B lorsque la quantité de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  est supérieure à 0,3wt%. Des ajouts de frittage ou phases eutectiques composées du mélange ternaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{CdO}$  (BBC) sont également très utilisés pour la réalisation de céramiques de PZT. S. Le Dren et al [15] ont réalisé des couches épaisses de PZT à des températures comprises entre 900 et 1000°C, sur substrat d'alumine, grâce à des ajouts de 0 à 4% massique de BBC, et tout en conservant des coefficients piézoélectriques intéressants.

Parmi les autres types d'ajouts de frittage, les frites de verres borosilicatées, déjà exploitées au laboratoire, ont été utilisées pour la réalisation à température de frittage réduite de couches épaisses de PZT sur silicium par S.P Beeby et al [16] ou par R. Maas et al [17]. S.P. Beeby et al, à travers leurs travaux sur la fabrication d'actionneurs à base de silicium, ont pu définir un procédé de micro-usinage du silicium compatible avec des étapes de sérigraphie des couches épaisses de PZT frittées à des températures comprises entre 850°C et 1000°C et dont la poudre de départ incluait 95% massique de PZT et 5% massique de poudre borosilicatée. Castille et al. [3] ont montré récemment que l'addition d'une fritte de verre à

base de borosilicate permet la densification de la couche sérigraphiée de PZT à 850°C, sans pour cela obtenir une compacité supérieure à 70%.

Pour la réalisation de nos poutres à base de PZT, en nous basant sur cette étude bibliographique, nous avons choisi un verre borosilicaté et l'eutectique LBCu.

### 2.3.2 Choix de la géométrie de la structure

Du fait de la simplicité de la structure vibrante en forme de micropoutre et du nombre important de travaux [2] [18] [19] [20] [21] [22] [23], le comportement mécanique est particulièrement bien connu. Par ailleurs, les travaux menés au sein du laboratoire IMS ont permis de montrer la faisabilité de résonateurs piézoélectriques en couche épaisse sur substrat d'alumine grâce à la technique de sérigraphie [3] [24]. L'association de la technique de sérigraphie à la technique de la couche sacrificielle a permis la réalisation de structures libérées du substrat, favorisant ainsi l'apparition de vibrations transverses (ou vibration plane 31-longitudinales) avec un facteur de qualité supérieur aux modes de vibration hors plan. Afin d'exploiter ce mode de vibration, les travaux se sont orientés vers des structures micropoutre libérées du substrat présentant l'avantage d'être très sensible aux changements de masse et de viscosité des liquides. Les premiers tests effectués en milieu gazeux ainsi qu'en milieu liquide confirment l'intérêt du choix du mode de vibration planaire 31-longitudinal pour la réalisation de capteur d'espèces chimiques en milieu fluide.

La structure micropoutre réalisée est symétrique, évitant ainsi tout effet bilame dû à la différence de coefficient de dilatation entre l'or ( $\alpha_{Au}=14,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) utilisé pour les électrodes et celui du PZT ( $\alpha_{PZT}=2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ), matériau piézoélectrique dédié à l'actionnement/transduction de la micropoutre (Figure 2.7). La micropoutre est constituée d'une couche de PZT de dimensions ( $L_p=8mm$ ,  $w_p=2mm$ ,  $80\mu m < t_p < 110\mu m$ ) placée entre deux électrodes d'or de longueur et de largeur légèrement inférieures à celles de la couche PZT ( $L_{Au} \sim 7,8mm$  et  $w_{Au} \sim 1,5mm$ ) afin d'éviter les courts-circuits entre les électrodes inférieure et supérieure et d'épaisseur voisine de  $7\mu m$ .



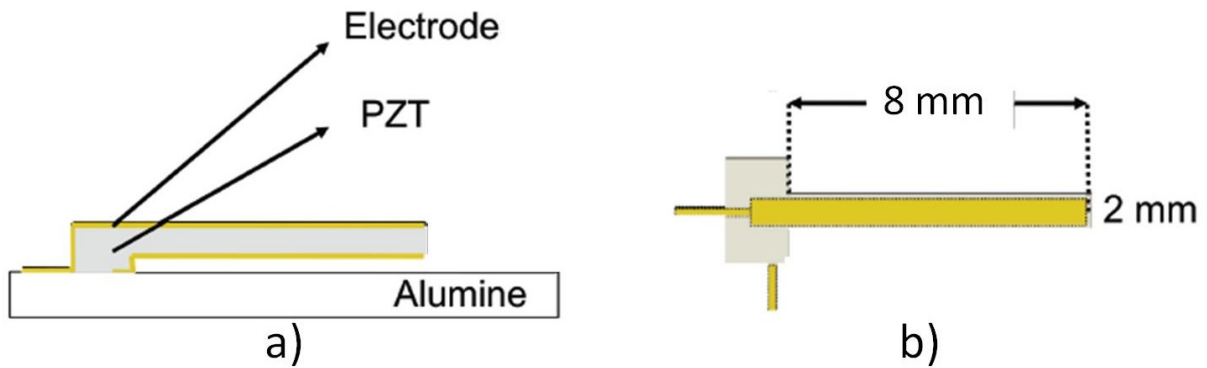


Figure 2.7 Géométrie et dimensions des micropoutres à réaliser - a) vue en coupe - b) vue de dessus

## 2.3.3 Réalisation des écrans de sérigraphie

### 2.3.3.1 Fabrication des typons

La géométrie des différents éléments de la micropoutre et de la couche sacrificielle est représentée sur la figure 2.8. Ces motifs sont ensuite reportés sur des typons photographiques utilisés lors de la réalisation des écrans correspondant aux dépôts successifs des différentes couches constituant les micropoutres PZT fabriquées sur substrats d'alumine.

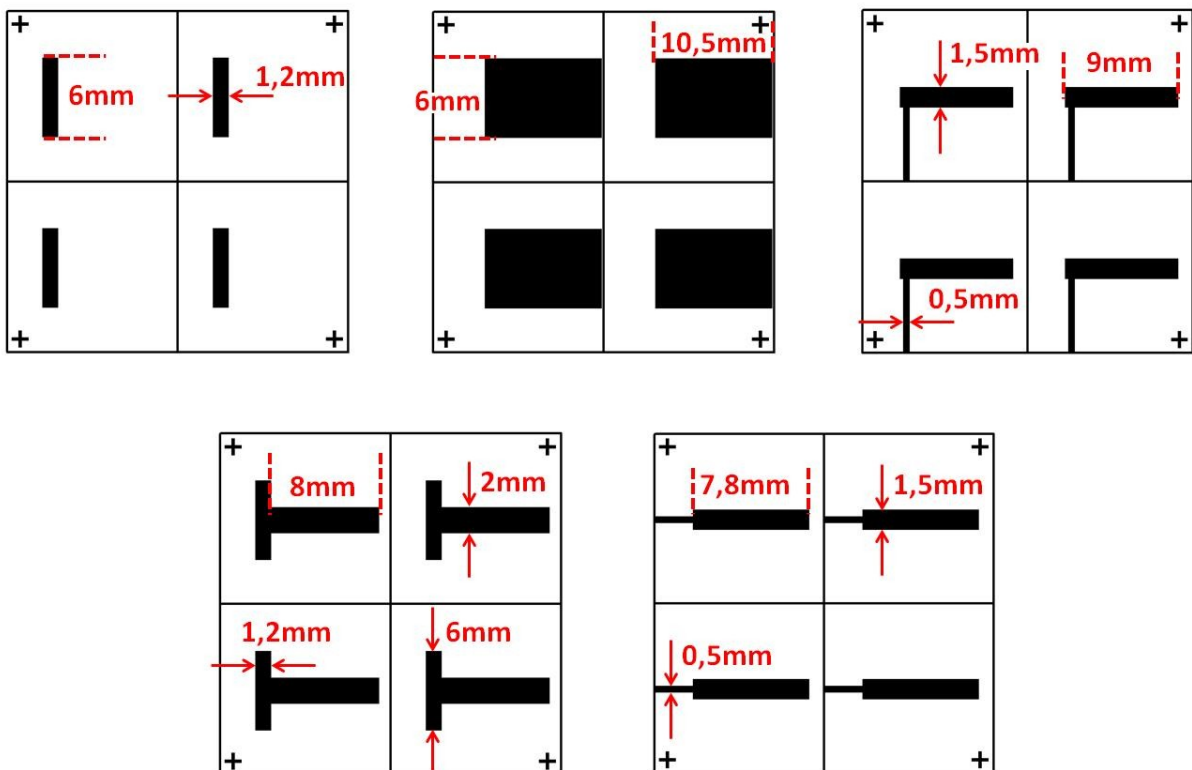


Figure 2.8 Typons des différentes couches a) plot d'accroche au substrat b) couche sacrificielle c) électrode inférieure d) micropoutre PZT e) électrode supérieure

### 2.3.3.2 Choix des écrans et des émulsions

Le contrôle de la géométrie des dépôts sérigraphiés (épaisseur, définition) dépend fortement du choix des écrans de sérigraphie :

- Pour le dépôt de la couche sacrificielle, un écran 70 meshes avec un film polymère de 50 $\mu$ m est utilisé. Un gap insuffisant entre le substrat et la poutre pourrait engendrer des difficultés pour la libération partielle des structures.
- Pour le dépôt des encres piézoélectriques, un écran 70 meshes comportant un film polymère de 50 $\mu$ m est utilisé.
- L'épaisseur assez faible (de l'ordre de 5 à 10 $\mu$ m) souhaitée pour le dépôt des électrodes réalisées avec l'encre commerciale d'or *ESL8836* nécessite un maillage d'écran plus fin. Pour répondre à ces critères, un écran 325 meshes avec un film polymère de 15 $\mu$ m est utilisé.

### 2.3.4 Préparation des encres de sérigraphie

La réalisation des micropoutres PZT a conduit à l'utilisation de 3 encres de sérigraphie différentes. Les encres destinées à la couche sacrificielle et la micropoutre PZT, dont la fabrication est détaillée dans les paragraphes suivants, sont élaborées au laboratoire. L'encre d'or, utilisée pour la réalisation des électrodes, est une pâte de sérigraphie commerciale *ESL8836* d'ElectroScience (annexe 2).

#### 2.3.4.1 Encre pour la couche sacrificielle

##### 2.3.4.1.1 Choix de la base minérale et mise en forme

La poudre minérale choisie est SrCO<sub>3</sub> (Carlo Erba Reagenti, pureté : 99%, taille de grains comprise entre 1 et 10 $\mu$ m). Pour des raisons de stabilité mécanique, la couche sacrificielle doit être la plus compacte possible durant la cuisson et particulièrement après le départ de la phase organique. En effet, l'efficacité de l'élimination finale n'est pas basée sur la morphologie de la couche mais sur la nature du matériau. Ainsi, la poudre doit être préparée lors de la mise en encre en s'attachant à respecter les conditions requises pour toute poudre incorporée dans une encre de sérigraphie. La poudre est, de fait, tamisée afin d'éviter les agglomérats et obtenir une granulométrie unimodale avec la taille de grain centrée autour de 3 $\mu$ m puis séchée à 120°C pour ôter toute trace d'eau (qui peut réagir de façon indésirable avec

la base organique). La poudre est alors compatible avec la préparation d'une encre de sérigraphie.

#### **2.3.4.1.2 Choix de la base organique**

Parmi les différents produits commercialisés, nous avons choisi la résine époxy mono composant (que nous appelons EPO) car elle possède l'ensemble des caractéristiques demandées.

#### **2.3.4.1.3 Mise en encre de la couche sacrificielle**

La mise en encre consiste à ajouter progressivement dans un mortier en agate la poudre de  $\text{SrCO}_3$  à l'encre époxy EPO en mélangeant au fur et à mesure à l'aide d'un pilon. La proportion de 55% massique de  $\text{SrCO}_3$  a été optimisée par des essais visant à minimiser la quantité de phase organique tout en conservant les propriétés rhéologiques d'une encre sérigraphiable. Un excès de phase organique peut provoquer, par son départ lors du traitement thermique, l'apparition de porosité résiduelle dans les couches structurales.

### **2.3.4.2 Encre pour la couche structurale PZT**

#### **2.3.4.2.1 Choix des poudres de la phase minérale**

Pour obtenir des propriétés piézoélectriques intéressantes, nous avons choisi la poudre commerciale Pz26 dérivée du matériau  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  désigné par l'abréviation PZT. Ce matériau commercialisé par la société Ferroperm présente des caractéristiques intéressantes pour notre étude. Sa composition ne nous a pas été communiquée, mais une analyse RX effectuée sur cette poudre montre que le PZT utilisé est de type morphotropique ( $0,45 < x < 0,55$ ) [3]. Cette poudre est utilisée par de nombreux laboratoires travaillant sur les composants piézoélectriques et conduit à d'excellentes propriétés piézoélectriques (Tableau 2.1). Ces données sont obtenues sur une céramique massive de Pz26 frittée sans ajouts entre  $1260^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$  pendant 1h [25].

TABLEAU 2.1 CARACTERISTIQUES DE LA POUDRE PZ26

<b>Principales caractéristiques du Pz26</b>			
	<b>Symboles</b>	<b>Unité</b>	<b>Pz26</b>
<b>Propriétés électriques</b>			
Permittivité diélectrique relative à 1 kHz	$K_{33}^T$		1300
Pertes diélectriques à 1 kHz	$\tan \delta$		$3 \times 10^{-3}$
Température de Curie	$T_C$	°C	330
<b>Propriétés électromécaniques</b>			
Facteurs de couplages	$k_p$		0,57
	$k_t$		0,47
Coefficient de charge piézoélectrique	$d_{33}$	pC/N	290
<b>Propriétés mécaniques</b>			
Facteur de qualité mécanique	$Q_M=Q$		>1000
Masse volumique	$\rho$	g.cm <sup>-3</sup>	7,70

La poudre Pz26 possède les caractéristiques d'un matériau PZT « dur ». Les pertes intrinsèques y sont moins importantes que pour les PZT dits « doux », ce qui permet d'envisager un meilleur facteur de qualité pour la résonance mécanique et une température de Curie élevée. Cependant, les matériaux PZT « durs » possèdent souvent des constantes piézoélectriques plus faibles mais présentent de bonnes propriétés électromécaniques et de faibles pertes diélectriques.

Le procédé de fabrication des échantillons requiert l'utilisation de températures de frittage inférieures à 950°C. En effet, la décarbonatation de la couche sacrificielle de SrCO<sub>3</sub> débute à des températures voisines de 900°C sous air [24]. Par conséquent, la température de frittage doit être limitée pour éviter une décomposition trop importante de celle-ci, qui aurait

pour conséquence de compliquer la dissolution de la couche sacrificielle. Il est à noter que la température de décomposition de  $\text{SrCO}_3$  peut être augmentée jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  en réalisant une cuisson sous 1% de  $\text{CO}_2$ . D'autre part, l'autre conséquence négative d'une température de cuisson trop importante est l'évaporation de  $\text{PbO}$ , qui modifie ainsi la composition de la couche et par voie de conséquence entraînerait une diminution des propriétés piézoélectriques. Afin de remédier à une évaporation trop importante de  $\text{PbO}$ , il est possible de confiner les échantillons dans une atmosphère saturée en  $\text{PbO}$  en mettant par exemple de la poudre de  $\text{PbO}$  dans l'enceinte du four.

Ainsi, pour diminuer la température de frittage des deux compositions à base de poudre Pz26, des ajouts de frittage ont été introduits dans la phase minérale de l'encre PZT : une fritte de verre {7515} principalement à base de borosilicate commercialisée par CERDEC (aujourd'hui compagnie FERRO) et un mélange eutectique d'oxydes métalliques préparé au laboratoire LBCu (25%mass.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 40%mass.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 35%mass.  $\text{CuO}$ ).

La fritte de verre 7515, dont la température de ramollissement  $T_g=430^\circ\text{C}$  et le coefficient d'expansion thermique (CTE)  $\alpha_{7515} = 8,7.10^{-6}\text{K}^{-1}$ , a été utilisée dans une précédente étude menée au laboratoire IMS à hauteur de 7% massique [3]. Afin de limiter l'impact négatif de cet ajout sur les propriétés piézoélectriques de la céramique, une première encre a été réalisée avec une concentration de 5% massique. Evidemment, des températures de frittage supérieures sont alors attendues pour atteindre les mêmes porosités.

L'ajout de frittage LBCu a été utilisé dans plusieurs travaux à différentes concentrations massiques. Des travaux menés sur des couches épaisses sérigraphiées et des céramiques massives [26] révèlent de bons résultats pour le frittage de couches contenant une concentration massiques en LBCu de quelques pourcents. Une deuxième encre a donc été réalisée avec une composition minérale massique 3% de LBCu- 97% de poudre Pz26.

#### **2.3.4.2.2 Choix de la phase organique**

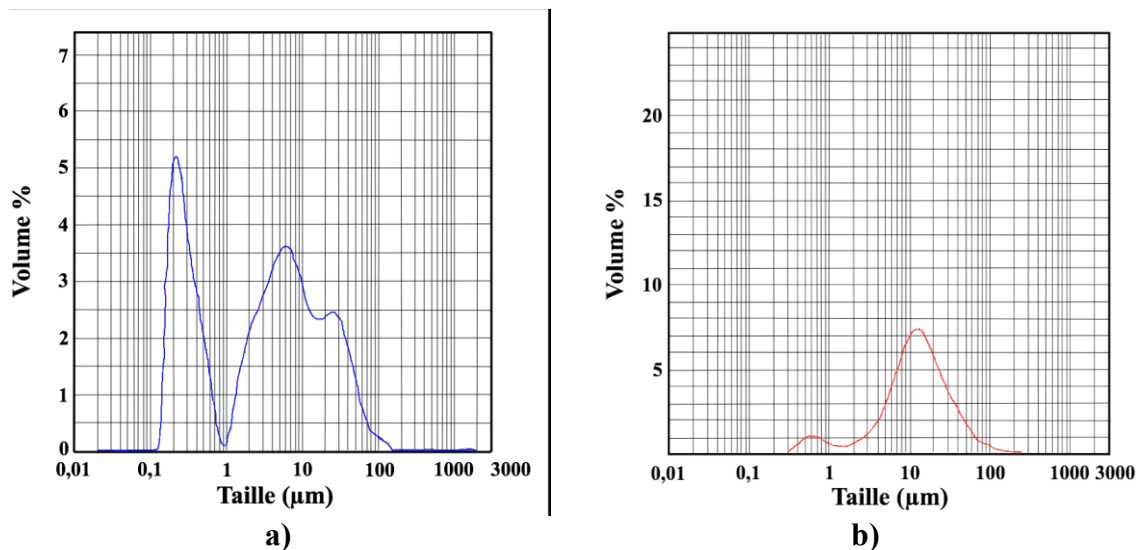
Le véhicule organique commercial ESL400 (ElectroScience) est utilisé pour adapter la viscosité de l'encre et rendre celle-ci sérigraphiable Il s'agit d'un solvant organique biodégradable à base de 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol isobutyrate (souvent connu sous le nom de « texanol »).

#### **2.3.4.2.3 Encre Pz26 + verre 7515**

Pour favoriser le frittage, il est possible d'adapter la granulométrie du Pz26 ( $\text{Ø}\sim 3\mu\text{m}$ ) et celle du {7515} ( $\text{Ø}\sim 1\mu\text{m}$ ) [27]. La figure 2.9 montre l'étude granulométrique menée sur le

Pz26 et le {7515} avec une distribution bimodale pour les deux poudres.

Avant de peser et mélanger les poudres, celles-ci sont étuvées durant 30 minutes pour éliminer l'humidité. La composition choisie correspondant à 5%massique (1g {7515} + 20g {Pz26}) est mélangée manuellement dans un mortier en agate durant 15 minutes puis dispersée dans un liant organique commercial (ESL 400) ajouté par petite quantité. Une fois que l'encre satisfait au critère de viscosité compatible avec la sérigraphie (pour un pourcentage massique d'environ 85% de PZ26 et 15% de liant), un plateau tournant est utilisé pour cisailer et homogénéiser correctement l'encre qui est conditionnée dans un flacon hermétique puis placée dans un réfrigérateur.



#### 2.3.4.2.4 Encre Pz26 + LBCu

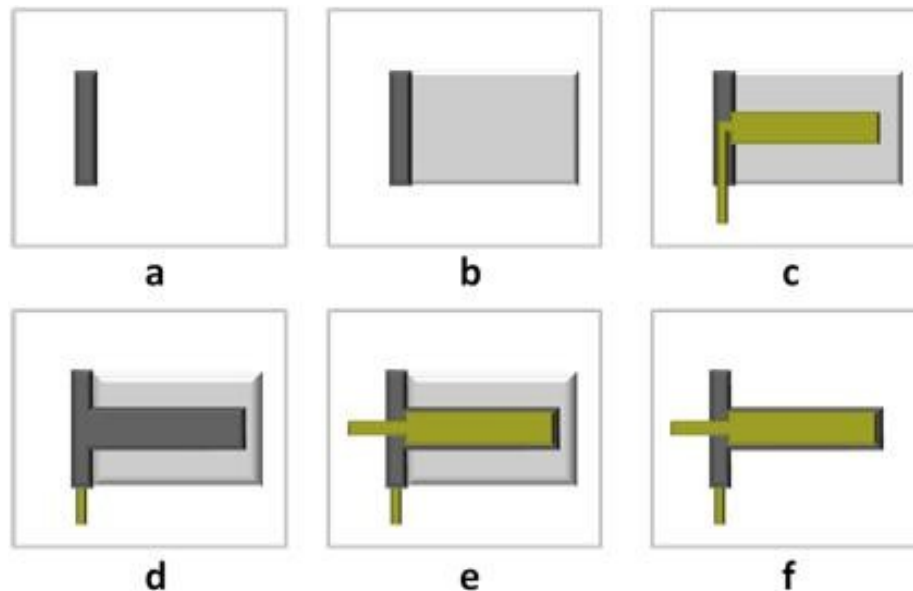
La préparation du LBCu a été faite à partir de poudres commerciales de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{CuO}$  (toutes trois fournies par *Sigma Aldrich*). Ces poudres dont la granulométrie est également comprise entre 1 et 10 $\mu\text{m}$ . Elles ont été mélangées au mortier avec les proportions 25% $\text{m}$   $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 40% $\text{m}$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et 35% $\text{m}$   $\text{CuO}$ . 3% massique de la poudre de LBCu ainsi préparée est ajoutée à la poudre (0,6g {LBCu} + 20g {Pz26}) sont pesées et incorporées au liant organique comme pour le mélange à base de verre.

### 2.3.5 Dépôt des couches par sérigraphie

#### 2.3.5.1 Les différentes étapes du procédé

Les micropoutres présentent une structure multicouche obtenue après plusieurs dépôts successifs. Entre chacun de ces dépôts, une étape de séchage ou de polymérisation (en

fonction du type d'encre) de 20 minutes à 120°C est nécessaire pour évaporer la majeure partie des solvants. Comme illustré en figure 2.10, les couches déposées sont dans l'ordre : le plot d'accrochage PZT, la couche sacrificielle, l'électrode inférieure, la couche structurale PZT et l'électrode supérieure. Une fois toutes les couches déposées et séchées, les échantillons sont compactés par pressage isostatique 1min à 1kbar afin d'améliorer la densification des échantillons. Ces derniers sont ensuite cofrittés 2h à 850°C, 900°C et 950°C avec une vitesse de chauffage de 20°C/min et une vitesse de refroidissement de 20°C/min sous atmosphère contrôlée d'air sec. Enfin, la libération de la micropoutre est réalisée par dissolution de la couche sacrificielle par trempage dans une solution d'acide phosphorique (pH=1), puis d'éthanol pendant 20 minutes en présence d'ultrasons. Un étuvage de 30 minutes des échantillons à 120°C permet ensuite d'éliminer les solvants encore présents dans les couches.

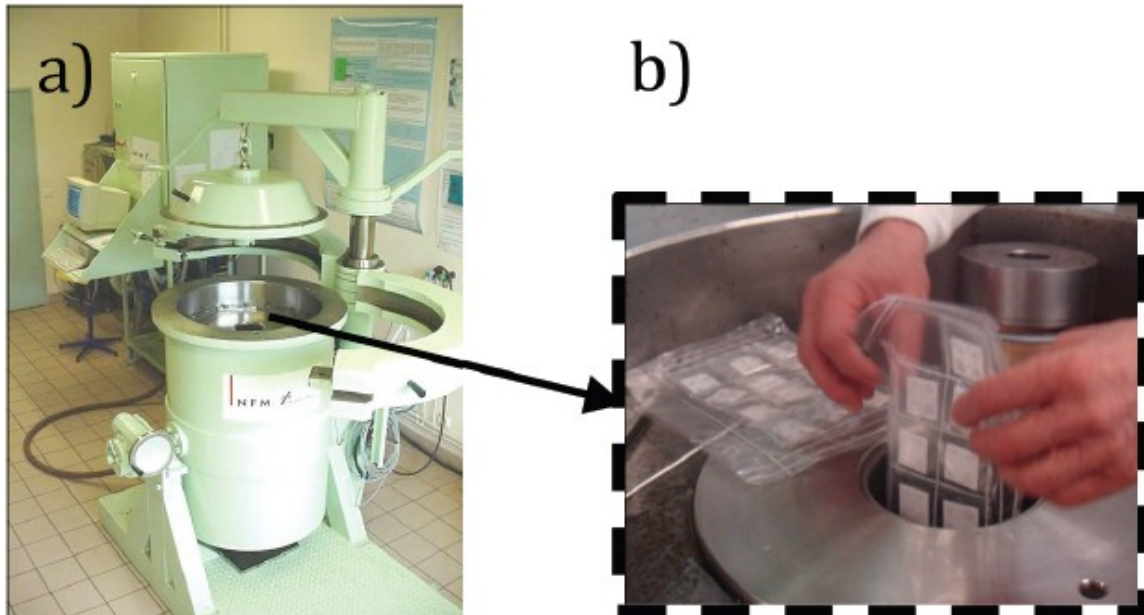


**Figure 2.10 Fabrication des micropoutres PZT : a) plot PZT b) couche sacrificielle c) électrode inférieure d) micropoutre PZT e) électrode supérieure f) après cuisson et retrait de la couche sacrificielle**

### 2.3.5.2 Pressage des échantillons

Le pressage des échantillons à 1kbar pendant une minute a été réalisé à l'ICMCB (équipe d'A. Largeteau) avec une presse isostatique (Figure 2.11-a). Les échantillons, protégés par un sachet polymère soigneusement thermo-soudé pour des soucis d'étanchéité (Figure 2.10-b), sont placés dans un fluide qui transmet de manière uniforme la pression exercée par le piston. Le fluide est à température contrôlée de 25°C. La montée en pression se

fait en 1 minute jusqu'à la valeur de 1kbar. La descente se fait à la pression atmosphérique également en 1 minute.



**Figure 2.11 Pression des couches avant cuisson (a) Presse isostatique (b) Echantillons encapsulés dans des films polymères**

### **2.3.5.3 Frittage des échantillons**

Cette étape est très importante car elle va conditionner les propriétés mécaniques et fonctionnelles des couches épaisses. Dans le cas des céramiques piézoélectriques, les propriétés diélectriques et piézoélectriques sont fortement liées à la porosité de celle-ci [4]. De ce fait, il est important d'optimiser le cycle thermique afin d'obtenir des couches ayant la porosité la plus faible possible.

Plusieurs paramètres du procédé de frittage peuvent être adaptés pour diminuer la porosité des couches de PZT. Pour cette étude, on s'intéresse à l'influence de la température de frittage. Ainsi, 3 températures de frittage ont été testées : 850°C, 900°C et 950°C pour une durée de deux heures, et ce, pour les deux différentes compositions d'encres PZT. Des rampes de montées et de descentes en température de 20°C/min sont adoptées. Il est à noter que le profil initial du procédé couche sacrificielle utilisé au cours de la thèse de P. Ginet et comportant un palier à 450°C (voir chapitre 1) n'a pas été utilisé, ce nouveau profil donnant des résultats équivalents. Un exemple de profil relevé pour une cuisson de 2h à 850°C est représenté sur la figure 2.12.

Les cuissons sont réalisées dans un four vertical permettant un contrôle précis des rampes de montée en température, et des températures de palier (figure 2.13) pour des



températures comprises entre 100 et 1100°C. Les cuissons sont réalisées sous circulation d'air afin d'évacuer au fur et à mesure de leur formation les solvants et les résidus de décomposition des liants organiques.

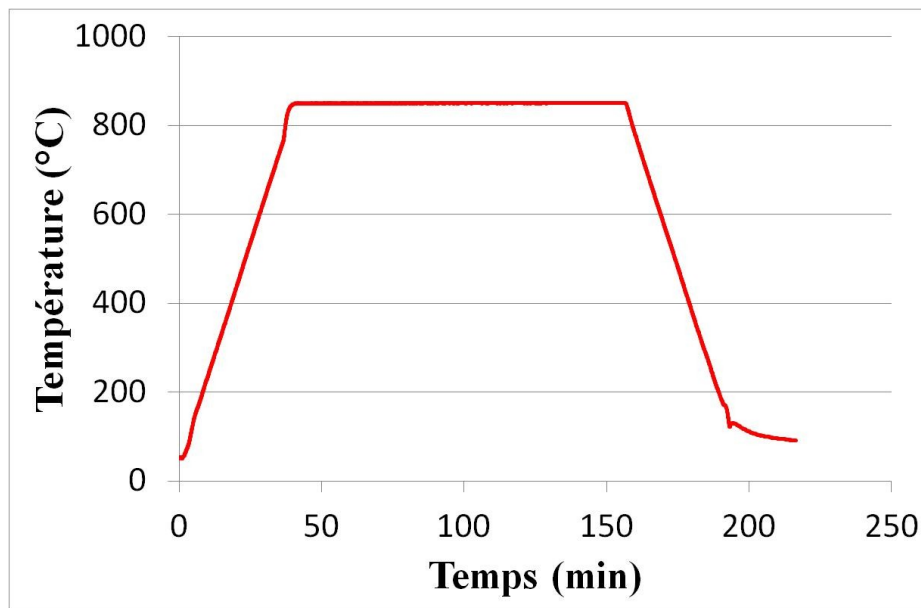


Figure 2.12 Exemple de cycle thermique appliqué aux micropoutres



Figure 2.13 Four à gradient de température vertical

#### 2.3.5.4 Polarisation des échantillons

La polarisation, opération finale du procédé de fabrication des échantillons, confère les propriétés piézoélectriques à ces derniers. Cette étape a été réalisée à l'ICMCB, dans le

groupe de M. Maglione. Les échantillons sont placés dans une cellule de polarisation (Figure 2.14) dont l'atmosphère et la température sont contrôlées. Dans un premier temps, l'enceinte est mise sous vide à l'aide d'une pompe primaire permettant d'atteindre une pression inférieure à 0,1mbar. Cette opération permet de s'affranchir de l'humidité ambiante, pouvant être problématique aux hautes tensions appliquées aux échantillons (risques d'arcs électriques). Ensuite, la cellule est remplie avec de l'hélium sec qui est un bon fluide caloporteur.

Des tests de polarisation sont réalisés à température ambiante et à 280°C. La polarisation à température ambiante requiert des champs de polarisation supérieurs à 6kV/mm voire 7kV/mm, engendrant un nombre plus important de claquages d'échantillons. Le procédé de polarisation retenu consiste à polariser les échantillons à 280°C sous un champ de 5kV/mm, le champ électrique étant maintenu jusqu'au retour à température ambiante.



Figure 2.14 Cellule de polarisation

## 2.4 Caractérisation des échantillons

Une étude microstructurale et des caractérisations mécaniques et électriques ont été entreprises pour déterminer l'effet de la température et des ajouts de frittage sur les propriétés élastiques et piézoélectriques des échantillons.

## 2.4.1 Caractérisation microstructurale

La caractérisation microstructurale est réalisée à partir d'images MEB provenant d'analyses de micro-sections longitudinales de micropoutres. Pour une micropoutre, plusieurs images issues de différents endroits de la micropoutre sont traitées par analyse de niveau de gris afin de définir la porosité de la couche PZT.

Dans un premier temps, une telle analyse MEB est menée sur des échantillons contenant 5% massique de fritte de verre borosilicate 7515 et cuit à 850°C pendant 15 minutes. La microstructure est très poreuse avec des grains dont la dimension varie entre quelques nm et 10µm, ce qui correspond grossièrement à la taille initiale des grains de PZT (Figure 2.15). La porosité de l'échantillon est estimée à 45% avec des macroporosités atteignant 10µm de diamètre. De plus, la couche de PZT est composée de grains présentant une faible cohésion entre eux pouvant donner lieu à de mauvaises propriétés mécaniques et piézoélectriques. Ces résultats confortent une étude précédente menée au laboratoire où des micropoutres PZT ont été réalisées suivant un procédé de fabrication similaire mais avec une phase minérale constituée de PZT et 7% massique de fritte de verre 7515. Celles-ci avaient été frittées 15 minutes à 850°C. Les résultats obtenus témoignent, entre autre, d'une porosité de 30%. L'ensemble de ces résultats explique le choix d'un frittage d'une durée de 2 heures et les tests réalisés à des températures plus importantes.

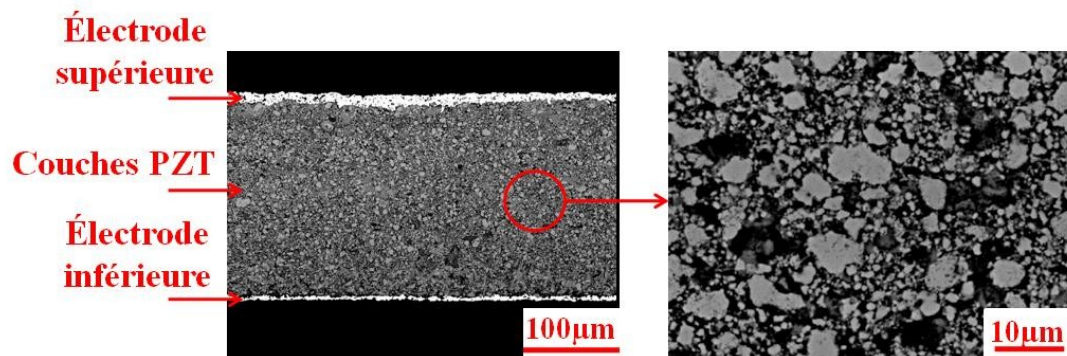
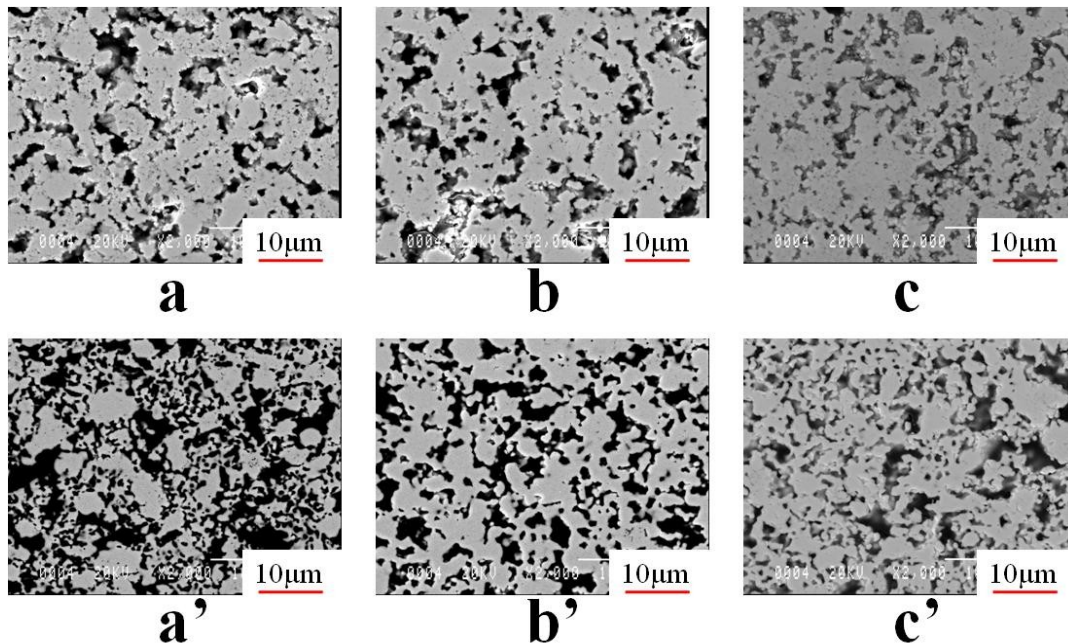


Figure 2.15 Image MEB d'un échantillon fritté 15min à 850°C

La figure 2.16 montre les analyses MEB réalisées sur des échantillons cuits à 850°C, 900°C et 950°C pour des échantillons préparés respectivement avec 5% massique de fritte de verre borosilicatée (a-c) et 3% du mélange eutectique LBCu (a'-c'). Concernant les échantillons contenant 5% de fritte de verre, une augmentation de la durée du frittage à 850°C de 15min à 2h a permis d'augmenter la compacité de la couche de PZT à une valeur voisine de 70%. Une augmentation de la température de frittage conduit à une diminution de la porosité : 25% pour les échantillons frittés à 900°C et 20% pour ceux frittés à 950°C.

Concernant les échantillons contenant 3% de LBCu frittés 2h à 850°C, une porosité de 45% est observée. De même, un frittage des échantillons à 900°C et 950°C induit une diminution de la porosité de la couche PZT à des valeurs estimées respectivement à 35% et 25%.



**Figure 2.16** Analyse MEB d'échantillons avec 5% massique de fritte de verre 7515 cuits à a) 850°C b) 900°C c) 950°C et avec 3% massique de LBCu cuits à a') 850°C b') 900°C c') 950°C

## 2.4.2 Caractérisation électrique

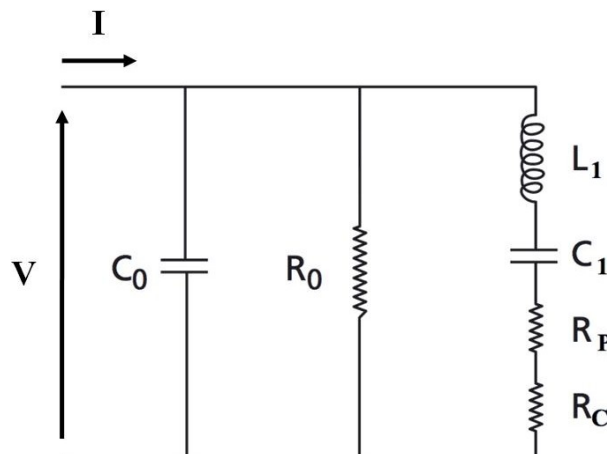
Des travaux antérieurs sur des micropoutres sérigraphiées de dimensions voisines de celles étudiées au cours de cette étude, avait permis de mettre en évidence des résonances hors plan à haute fréquence ( $8\text{MHz} < f_{rés} < 10\text{MHz}$ ) et dans le plan ( $f_{rés} \sim 70\text{kHz}$ ). L'étude des matériaux piézoélectrique est effectuée avec un analyseur de réseau, dans notre cas un impédancemètre HP4194A d'Agilent (Figure 2.17). Le principe de l'analyse est d'étudier l'impédance complexe ou l'admittance complexe (inverse de l'impédance) pour des fréquences comprises entre 800 Hz et 20 MHz et sous faibles tensions de mesures (500mV). Au delà de cette fréquence, de fortes perturbations de la mesure sont liées aux connections non blindées. Lorsque la fréquence d'excitation approche une fréquence de vibration propre de l'échantillon, des pics sont observés au niveau des parties réelles  $G$  (conductance) et imaginaires  $B$  (susceptance) de l'admittance.



**Figure 2.17 Impédancemètre HP4194A utilisé pour les mesures électriques**

Il est possible d'étudier le comportement d'une structure en vibration grâce au modèle de Mason. Le matériau piézoélectrique peut être représenté par le circuit électrique général (Figure 2.18) dans lequel  $R_0$  symbolise les pertes diélectriques,  $R_p$  les pertes mécaniques,  $R_C$  les pertes de charges,  $C_0$  la capacité propre et  $C_1$  la souplesse de l'élément vibrant. L'inductance  $L_1$  caractérise la masse dynamique. Le circuit série constitué par  $L_1$  et  $C_1$  est appelé **branche motionnelle**. Il caractérise la partie vibratoire de l'élément et l'impédance de l'élément vibrant est donnée par la relation suivante :

$$Z_m = R_p + R_C + jL_1\omega + \frac{1}{jC_1\omega} \quad (2.23)$$



**Figure 2.18 Modèle simplifié de Mason : circuit électrique général**

Pour l'ensemble des caractérisations électriques de ce chapitre, les mesures ont été réalisées sous atmosphère d'hélium à une température contrôlée de 25°C juste après la polarisation des échantillons.

#### 2.4.2.1 Mode de vibration hors plan

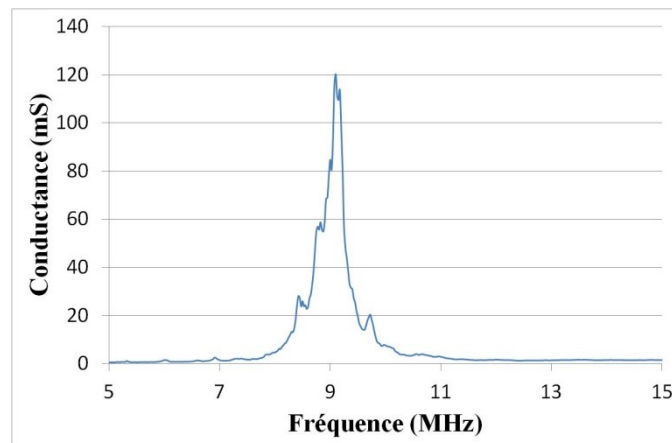
A des fréquences élevées (entre 8 et 10MHz selon l'épaisseur de la micropoutre), un pic de résonance correspondant à un mode vibration hors plan suivant l'épaisseur est observé (Figure 2.19). Ce mode a, dans un premier temps été identifié comme le mode en épaisseur [3] car l'épaisseur étant la dimension la plus petite de l'échantillon, on s'attend à avoir les



plus hautes fréquences de résonance pour des ondes se propageant selon cette direction. Ceci a été démontré dans la partie caractérisation mécanique du paragraphe 2.4.3. Pour les modes de vibration hors plan, le facteur de qualité est calculé à partir du spectre d'admittance, selon la formule :

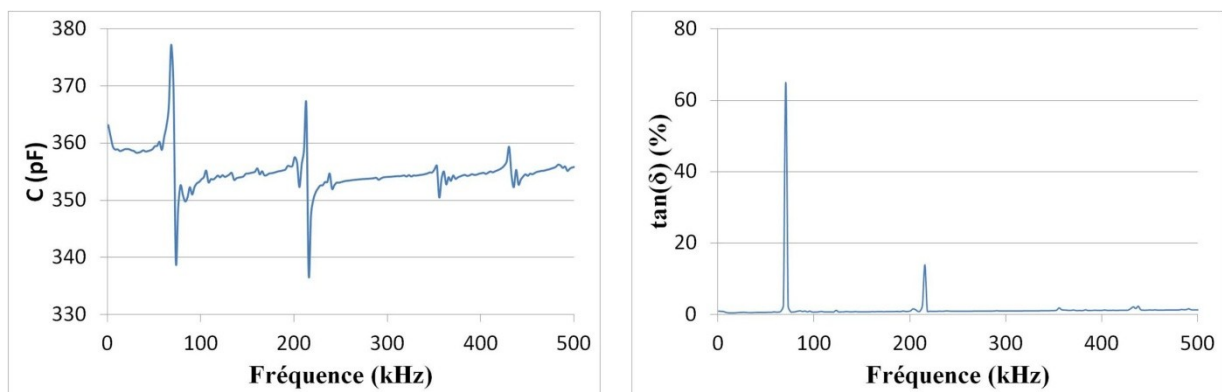
$$Q = \frac{f_r}{\Delta f} \quad (2.24)$$

( $\Delta f$  considéré à -3dB) (Tableau 2.2). Ce dernier n'excède pas 40 quelles que soient la composition et la température de frittage.



**Figure 2.19 Signature électrique du mode de vibration en épaisseur (poutre PZT/LBCu)**

La constante diélectrique  $K_{33}^T$  est déterminée à partir de la formule (2.16) et des spectres de vibration  $C(f) / \tan(\delta)(f)$  (respectivement capacité et pertes diélectriques – exemple en figure 2.20) des micropoutres PZT mesuré également à l'impédancemètre pour les deux compositions étudiées (5% de fritte de verre borosilicate et 3% d'eutectique LBCu), frittées à 850°C, 900°C et 950°C.



**Figure 2.20 Spectres Capacité / Pertes diélectriques d'une micropoutre**

Les faibles valeurs du facteur de qualité pour le mode de vibration en épaisseur peuvent s'expliquer par le fait que pour ce type de résonance, les ondes se déplacent selon

l'épaisseur de la micropoutre dont la valeur varie sur la longueur de micropoutre en raison de la rugosité de surface non négligeable (5%) attribuée au maillage des écrans et aussi au taille de grains. Ainsi, cette rugosité de surface se traduit par plusieurs résonances très proches qui, par addition, forment un pic de résonance élargi. Les résultats obtenus pour  $Q$  sont globalement comparables à ceux obtenus pour les échantillons contenant 7% massique de frites de verres borosilicatées frittés 15min à 850°C réalisés au laboratoire au cours d'une étude précédente ( $4 < Q < 18$ ) [3].

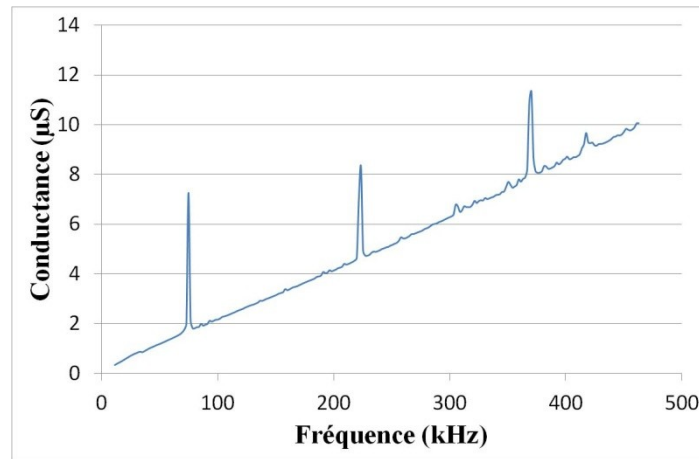
TABLEAU 2.2  
PROPRIETES ELECTRO-MECANIKES D'ECHANTILLONS FRITES 2H

	T <sub>frittage</sub> (°C)	Facteur de qualité ( $Q$ )	K <sub>33</sub> <sup>T</sup> (à 1 kHz)
		Mode 33	
<b>Fritte de verre 7515</b>	850	-	-
	900	16	343
	950	16	392
<b>Eutectique LBCu</b>	850	23	333
	900	43	344
	950	32	265

La constante diélectrique est une propriété importante pour un matériau piézoélectrique puisqu'elle est reliée à la capacité d'un matériau muni d'électrodes de stocker des charges sous un champ électrique donné. Une porosité élevée résulte dans une constante diélectrique faible et une efficacité réduite du champ électrique qui est, alors, appliquée entre les capacités formées par les pores du matériau. Pour l'ensemble des matériaux polarisés, la constante diélectrique va de 250 à 400.

#### 2.4.2.2 Mode de vibration dans le plan

Les premières résonances sont observées pour des fréquences voisines de 75kHz, 220kHz, 370kHz et 520kHz (Figure 2.21). De la même façon que pour le mode précédent, ces modes de résonance ont été identifiés comme des modes de vibration 31-longitudinaux [3] car ayant à peu près un facteur 100 entre la longueur et l'épaisseur de la micropoutre, la fréquence de résonance du 1<sup>er</sup> mode 31-longitudinal était attendue autour de la centaine de kHz. Les autres modes 31-longitudinaux ont été identifié grâce au modèle décrit paragraphe 2.4.3 démontrant qu'il existe un facteur 3 entre ces modes. A partir de ces pics, correspondant à des modes de vibration 31-longitudinaux dans le plan, des informations sur le facteur de qualité  $Q$  et les caractéristiques piézoélectriques telles que les constantes  $d_{31}$  et  $k_{31}$  peuvent être extraites.



**Figure 2.21 Signature électrique des modes de vibration 31-longitudinaux dans le plan (poutre PZT/LBCu)**

Le coefficient  $d_{31}$  est déterminé à partir du spectre d'admittance des poutres PZT, en utilisant les formules (2.16) à (2.20), pour les deux compositions 5% de fritte de verre borosilicate et 3% d'eutectique LBCu, frittées à 850°C, 900°C et 950°C (Tableau 2.3). Le facteur de qualité est calculé à partir du même spectre, de la même façon que celle définie pour le mode de vibration hors plan.

Dans une étude précédente [3], il a été montré que des micropoutres PZT contenant 7% massique de la même fritte de verre borosilicatée et frittée 15min à 850°C possédaient des facteurs de qualité de l'ordre de 300 alors que pour les échantillons étudiés, des valeurs de  $Q$  comprises entre 242 à 770 ont été obtenues.

TABLEAU 2.3  
PROPRIETES ELECTRO-MECANIKES D'ECHANTILLONS FRITTES 2H

	$T_{\text{frittage}}$ (°C)	Facteur de qualité ( $Q$ )		$-d_{31}$ (pC/N)
		Premier mode 31	Second mode 31	
<b>Fritte de verre 7515</b>	850	-	-	-
	900	320	770	85
	950	430	270	81
<b>Eutectique LBCu</b>	850	242	317	94
	900	329	371	100
	950	327	336	76

D'autre part, les valeurs obtenues pour la constante piézoélectrique  $d_{31}$  sont comprises entre -75pC/N et -100pC/N, ce qui constitue une amélioration importante comparée aux valeurs obtenues pour les échantillons avec 7% de fritte de verre borosilicatée et frittés 15min à 850°C ( $d_{31}=-20\text{pC.N}^{-1}$ ) [3]. Globalement, les meilleures propriétés piézoélectriques et mécaniques sont obtenues pour des échantillons frittés 2h à 900°C, avec l'aide au frittage LBCu.



Les échantillons contenant 5% de fritte de verre borosilicatée et frittés 2 heures à 850°C n'ont pas pu être polarisés correctement, suite à un claquage durant l'étape de polarisation. De ce fait, un temps de frittage plus élevé (13h) a été appliqué. Son influence a pu être évaluée pour des échantillons contenant 5% de fritte de verre borosilicatée 7515 et pour des températures de frittage de 850°C et 900°C (Tableau 2.4). Pour chacune de ces températures de frittage, l'effet du temps de frittage sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques est positif. En effet, les échantillons frittés 13h à 850°C ont pu être polarisés contrairement à ceux frittés 2 heures à la même température. Ces derniers présentent par ailleurs de bonnes propriétés. Pour les échantillons frittés à 900°C, une augmentation du temps de frittage a permis l'amélioration des propriétés diélectriques alors que la constante piézoélectrique  $d_{31}$  est demeurée quasiment inchangée.

TABLEAU 2.4  
INFLUENCE DU TEMPS DE FRITTAGE SUR DES ECHANTILLONS CONTENANT LA FRITTE DE VERRE BOROSILICATEE

$T_{\text{frittage}}$ (°C)	Durée du frittage (h)	Facteur de qualité ( $Q$ )			$K_{33}^T$ (à 1kHz)	$-d_{31}$ (pC/N)
		Premier mode 31	Second mode 31	Mode 33		
<b>850</b>	2	-	-	-	-	-
	13	220	220	20	309	87
<b>900</b>	2	320	770	16	343	85
	13	327	336	32	390	90

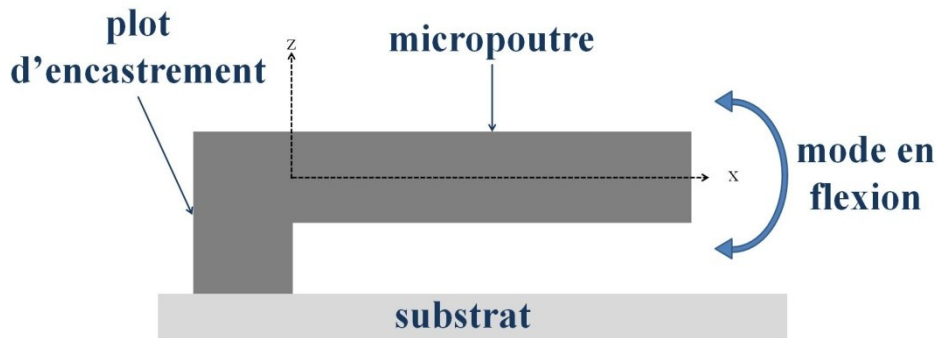
### 2.4.3 Caractérisation mécanique

Les caractérisations électriques ont permis de révéler différents pics de résonance attribués à des vibrations 31-longitudinales planes et des vibrations hors plan suivant l'épaisseur. L'analyse mécanique a permis de confirmer que les modes de résonances identifiés étaient ceux supposés. D'autre part, l'analyse mécanique a permis de révéler le mode en flexion, classiquement utilisé, mais dont la signature électrique trop faible n'a pas permis de le révéler par analyse à l'impédancemètre. Dans cette partie, les équations analytiques mécaniques, relatives à chacun des modes de résonance, ont été confrontées aux résultats des caractérisations électriques et mécaniques.

### 2.4.3.1 Mode en flexion

#### 2.4.3.1.1 Modèle mécanique analytique

La figure 2.22 illustre le mode en flexion transverse. Il s'agit d'un mode de vibration classique dans le cadre des micropoutres. En raison des dimensions adoptées pour la micropoutre, il sera obtenu aux plus basses fréquences de résonance.



**Figure 2.22 Mode en flexion transverse d'une micropoutre**

Dans le cas d'une micropoutre monocouche, la fréquence de résonance propre est exprimée de la façon suivante :

$$f_{0,flex}^{(n)} = \frac{\lambda_{flex}^{(n)2}}{2\pi} \sqrt{\frac{EI}{mL^3}} \quad (2.25)$$

où  $E$  est le module d'Young de la couche,  $L$ ,  $w$ ,  $t$ ,  $m$  sont, respectivement, la longueur, la largeur et l'épaisseur et la masse de la micropoutre. Le moment quadratique  $I$  de cette dernière s'exprimera de la façon suivante :

$$I = \frac{wt^3}{12} \quad (2.26)$$

Les valeurs propres  $\lambda_{flex}^{(n)}$  constituent les valeurs propres à l'ordre  $n$  du mode en flexion transverse (Tableau 2.5) et sont solutions de l'équation suivante :

$$1 + \cos\left(\lambda_{flex}^{(n)}\right) \cosh\left(\lambda_{flex}^{(n)}\right) = 0 \quad (2.27)$$

TABLEAU 2.5  
VALEURS APPROCHÉES DES VALEURS PROPRES POUR LES 3 PREMIERS MODES

Ordre du mode en flexion	1 <sup>er</sup>	2 <sup>ème</sup>	3 <sup>ème</sup>
$\lambda_{flex}^{(n)}$	1,875104	4,694091	7,854757

La fréquence propre pourra finalement s'exprimer, pour  $n=1, 2, 3, \dots$ , par :

$$f_{0,flex}^{(n)} = \frac{\lambda_{flex}^{(n)2}}{2\pi} \frac{t}{L^2} \sqrt{\frac{E}{12\rho}} \quad (2.28)$$

Notre cas est celui d'une micropoutre multicouche composée d'une couche de PZT d'épaisseur  $t_p$  ainsi que de deux électrodes symétriques (Figure 2.23), d'épaisseur  $t_{Au}$  et de longueur et largeur que l'on considérera identiques à celles de la couche de PZT (même si, en réalité ces dimensions sont légèrement inférieures dans le cas des électrodes d'or pour éviter tout court-circuit). Dans les équations suivantes, l'indice  $p$  fait référence à la couche PZT alors que l'indice  $Au$  fait références aux électrodes d'or. Dans ce cas, la masse de la micropoutre pourra être exprimée par :

$$m = \rho_p w t_p L + 2\rho_{Au} w t_{Au} L \quad (2.29)$$

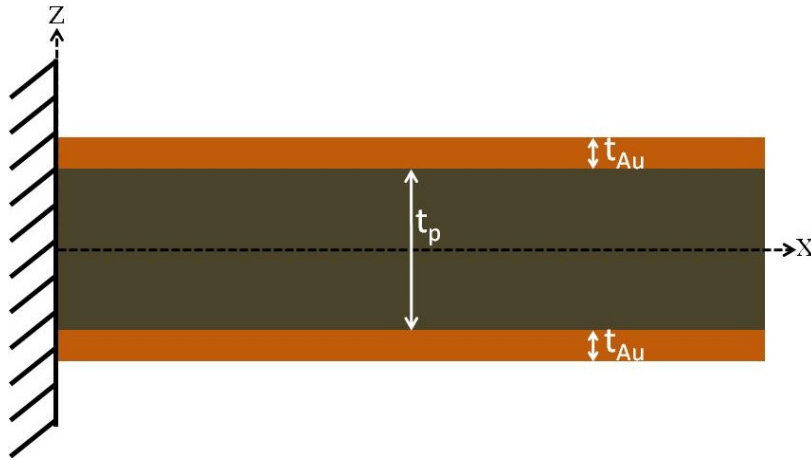


Figure 2.23 Cas de la micropoutre tricouche (or-PZT-or) utilisée

Ensuite, le produit équivalent  $(EI)_{\acute{e}q}$  a été calculé dans le cas des 3 couches évoquées précédemment et en choisissant le repère mis en évidence en figure 2.23 :

$$(EI)_{\acute{e}q} = 2w \left( E_p \int_0^{t_p/2} z^2 dz + E_{Au} \int_{t_p/2}^{t_p/2+t_{Au}} z^2 dz \right) \quad (2.30)$$

Ou encore :

$$(EI)_{\acute{e}q} = \frac{w}{12} \left( E_p t_p^3 + E_{Au} \left( (t_p + 2t_{Au})^3 - t_p^3 \right) \right) \quad (2.31)$$

Et par conséquent :

$$f_{0,flex}^{(n)} = \frac{\lambda_{flex}^{(n)2}}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{E_p t_p^3 + E_{Au} \left( (t_p + 2t_{Au})^3 - t_p^3 \right)}{12(\rho_p t_p + 2\rho_{Au} t_{Au})}} \quad (2.32)$$

### 2.4.3.1.2 Mesure mécanique de la déflexion en flexion

Le vibromètre *Polytec MSA 500* (Figure 2.24) a été utilisé avec son mode de détection hors-plan basé sur l'analyse par effet Doppler de la réflexion d'un faisceau laser sur la surface supérieure de la micropoutre. L'analyse est réalisée grâce à un générateur interne avec une tension d'actionnement de quelques millivolts. Aux basses fréquences (Figure 2.25), les pics correspondant aux modes en flexion transverse (identifiés grâce au modèle analytique (2.32)) sont détectés.

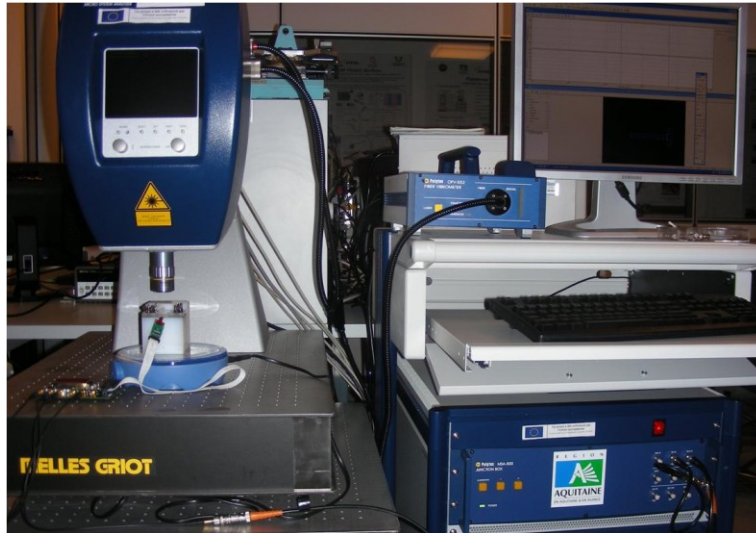


Figure 2.24 Photo du vibromètre (gauche) avec traitement informatique des données (droite)

La premier mode en flexion est détecté ( $f_{0,flex}^{(1)}$ ) est situé autour de 600Hz. A ces fréquences, le niveau de bruit élevé ne permet pas une bonne résolution pour le pic de résonance. C'est pourquoi nous avons décidé de nous focaliser sur le second mode en flexion transverse dont la fréquence de résonance est située autour de 3,8kHz.

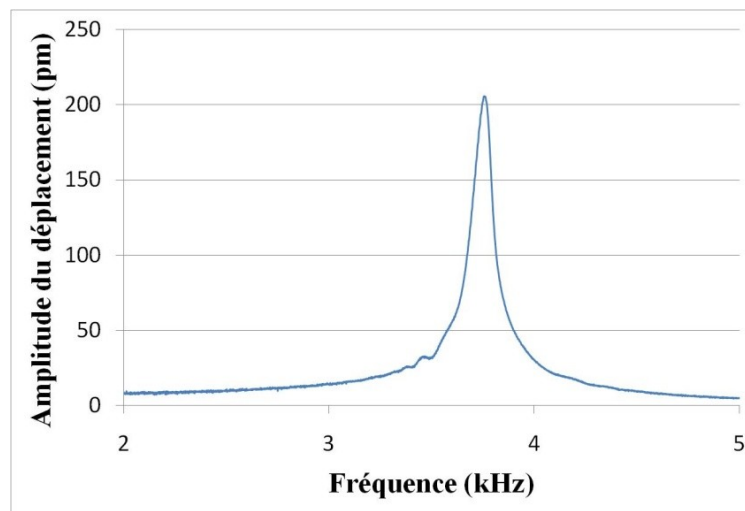


Figure 2.25 Spectre mécanique d'un échantillon autour de son 2<sup>ème</sup> mode en flexion transverse (poutre PZT/LBCu)

## 2.4.3.2 Mode 31-longitudinal

### 2.4.3.2.1 Modèle mécanique analytique

La figure 2.26 illustre le mode 31-longitudinal. Ce mode, plus rarement utilisé dans des applications de détection se retrouve typiquement lorsqu'un actionnement piézoélectrique est mis en jeu avec une structure symétrique (pas dans le cas de bilame). Dans notre cas, les premiers modes de résonance 31-longitudinaux sont obtenus à des fréquences de l'ordre de la centaine de kHz.

Soit  $u(x,t)$  le déplacement longitudinal de la micropoutre le long de l'axe  $x$ . L'équation différentielle caractérisant l'évolution du déplacement longitudinal d'une micropoutre uniforme et monocouche en fonction de la coordonnée  $x$  et du temps  $t$  peut être déduite soit, à partir d'une analyse thermodynamique soit à partir de la seconde loi de Newton. L'équation différentielle s'écrit :

$$\rho \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} - E \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} = 0 \quad (2.33)$$

D'autre part, on aura les conditions aux limites suivantes :

$$u(0, t) = 0 \quad (2.34)$$

$$\frac{\partial u(L,t)}{\partial x} = 0 \quad (2.35)$$

La fréquence de résonance des modes 31-longitudinaux d'une micropoutre monocouche peut alors être déduite pour  $n=1, 2, 3 \dots$  :

$$f_{0,31}^{(n)} = \frac{(2n-1)}{4L} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2.36)$$

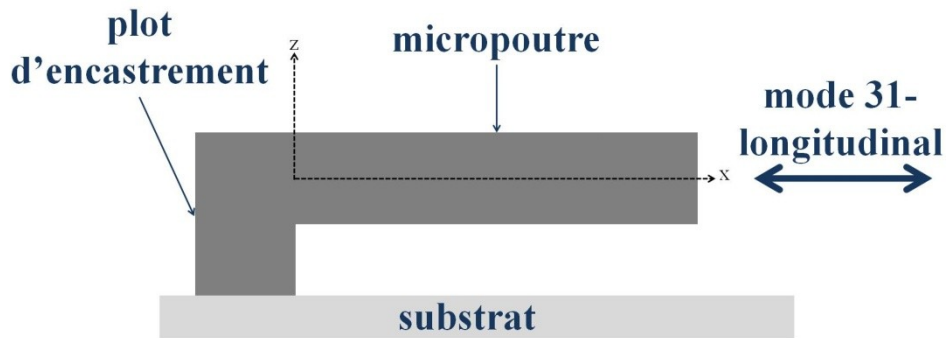


Figure 2.26 Mode 31-longitudinal d'une micropoutre

Pour nos micropoutres tricouches, l'équation fréquentielle du mode 31-longitudinal devient :

$$f_{0,31}^{(n)} = \frac{(2n-1)}{4L} \sqrt{\frac{E_p t_p + 2E_{Au} t_{Au}}{\rho_p t_p + 2\rho_{Au} t_{Au}}} \quad (2.37)$$

#### 2.4.3.2.2 Mesure mécanique du déplacement dans le plan du mode 31-longitudinal

Pour analyser les modes de vibration plans des micropoutres, le vibromètre *Polytec MSA 500* a été utilisé dans son mode de détection dans le plan. Dans ce cas, le spectre fréquentiel est obtenu par effet stroboscopique. Des pics de résonance sont observés autour de 75kHz et 220kHz (Figure 2.27 et 2.28), correspondant respectivement au premier et au second mode 31-longitudinal observés, dans un premier temps, à l'impédancemètre. L'amplitude des pics dépend de la tension d'alimentation et de la constante piézoélectrique  $d_{31}$ . L'analyse est réalisée pour une tension d'actionnement de 9V. Les amplitudes des pics de résonance sont respectivement de 420nm pour le 1er mode et 60nm pour le second mode.

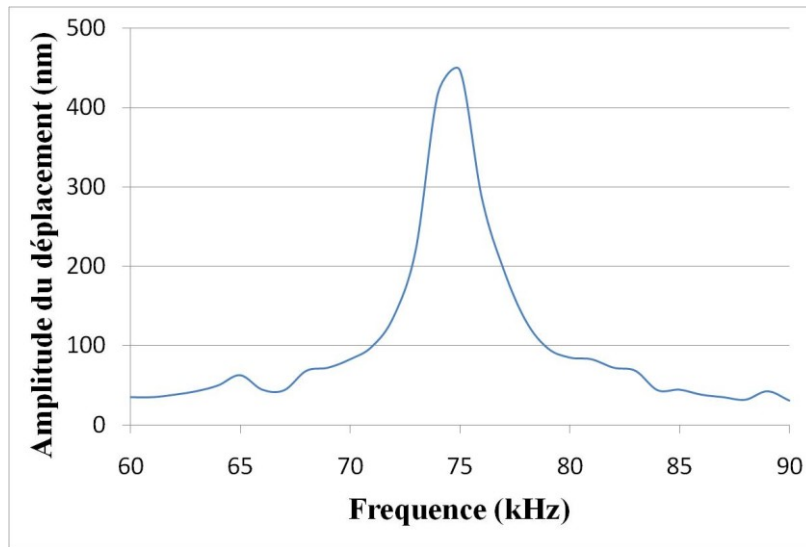


Figure 2.27 Spectre d'une micropoutre PZT/LBCu autour de son 1<sup>er</sup> mode de résonance 31-longitudinal

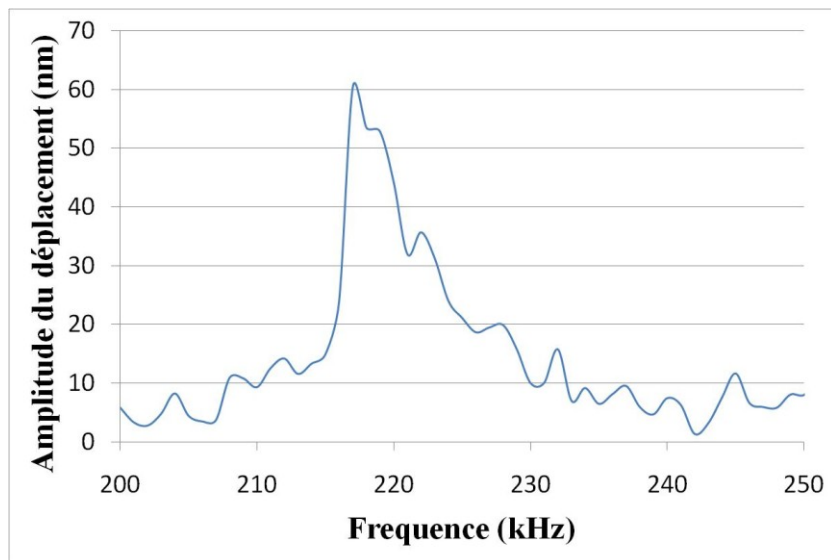


Figure 2.28 Spectre d'une micropoutre PZT/LBCu autour de son 2<sup>ème</sup> mode de résonance 31-longitudinal

### 2.4.3.3 Mode en épaisseur

#### 2.4.3.3.1 Modèle mécanique analytique

La figure 2.29 illustre le mode en épaisseur. Ce dernier n'induit aucune flexion de la micropoutre. Il se traduit en revanche par des mouvements de traction/compression selon l'épaisseur de celle-ci. Ce mode, également typique d'un actionnement piézoélectrique est particulièrement utilisé pour la réalisation d'actionneurs en raison des déplacements importants mis en jeu. Dans notre cas, le premier mode de résonance en épaisseur est obtenu à une fréquence de l'ordre de quelques MHz.

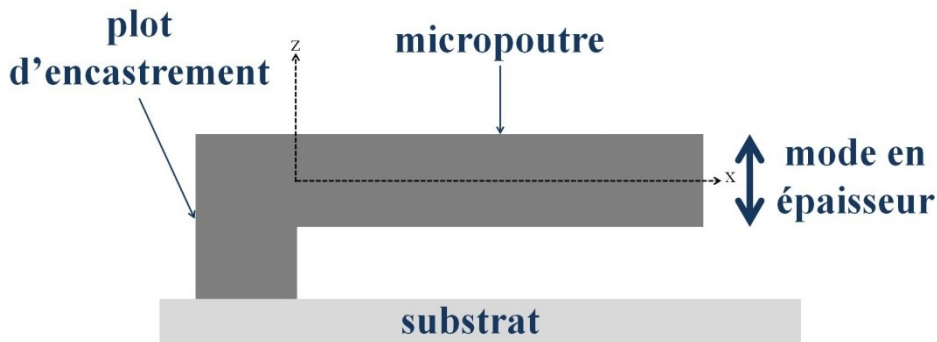


Figure 2.29 Spectre d'une micropoutre autour de son 1<sup>er</sup> mode de résonance en épaisseur

Soit  $u(z,t)$  le déplacement le long de l'axe  $z$  (épaisseur) de la micropoutre. De la même façon que pour le mode 31-longitudinal, on démontre que l'équation différentielle associée au mode en épaisseur s'écrit :

$$\rho \frac{\partial^2 u(z,t)}{\partial t^2} - E \frac{\partial^2 u(z,t)}{\partial z^2} = 0 \quad (2.38)$$

Il est à remarquer que l'équation différentielle associée au mode en épaisseur est similaire à celle associée au mode 31-longitudinal en remplaçant la coordonnée  $x$  par  $z$ . Ceci s'explique par le fait que le phénomène vibrationnel (suite de tractions-compressions) est le même que pour le mode 31-longitudinal mais il a, cette fois, lieu suivant l'épaisseur de la micropoutre. Les conditions aux limites à adopter sont ceux d'une micropoutre libre-libre car les surfaces supérieures ( $z = \frac{t_{poutre}}{2}$ ) et inférieures ( $z = -\frac{t_{poutre}}{2}$ ) sont libres (on néglige dans ce cas l'encastrement sur la surface latérale gauche de la micropoutre). Ces conditions aux limites se traduisent par l'équation suivante :

$$\frac{\partial u(z = \frac{t_{poutre}}{2}, t)}{\partial z} = \frac{\partial u(z = -\frac{t_{poutre}}{2}, t)}{\partial z} = 0 \quad (2.39)$$

On démontre que la fréquence de la résonance d'une monocouche s'exprime, pour le mode en épaisseur, de la façon suivante pour  $n=1, 2, 3, \dots$  :

$$f_{0,33}^{(n)} = \frac{n}{2t_{poutre}} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2.40)$$

Pour le cas des micropoutres tricouches (or-PZT-or), l'équation fréquentielle du mode en épaisseur devient :

$$f_{0,33}^{(n)} = \frac{n}{2} \sqrt{\frac{\frac{E_p E_{Au}}{2E_p t_{Au} + E_{Au} t_p}}{\rho_p t_p + 2\rho_{Au} t_{Au}}} \quad (2.41)$$

Pour ce mode d'actionnement, la caractérisation mécanique au vibromètre n'a pas pu être réalisée car la fréquence limite du vibromètre optique est de 2,5MHz, ce qui est inférieur à la fréquence propre du premier mode en épaisseur.

#### 2.4.3.4 Confrontation modèles / mesures

Le module d'Young, la masse volumique ( $E_{Au}=55\text{GPa}$ ,  $\rho_{Au}=18500\text{kg.m}^{-3}$ ) et l'épaisseur ( $7\mu\text{m}$ ) des couches d'or, de même que l'épaisseur des couches PZT ( $105\mu\text{m}$ ), ont été déterminés grâce à des mesures profilométriques (qui sont plus amplement détaillées au chapitre 4 notamment pour la mesure des masses volumiques) et vibrométriques. A cause de la fragilité des couches PZT, leur masse volumique et leur module d'Young ne peuvent pas être mesurés directement. Une masse volumique de PZT comprise entre  $4100\text{kg.m}^{-3}$  et  $6100\text{kg.m}^{-3}$  en fonction de la température et du temps de frittage, correspondant à des taux de densification compris entre 53% et 80%, a été estimée grâce aux images MEB.

En supposant que le PZT est isotrope, le module d'Young du PZT, seul paramètre non connu, est extrait à partir des fréquences de résonance modélisées et mesurées pour le mode 31-longitudinal. Ce dernier mode de résonance est le plus approprié pour l'extraction du module d'Young du PZT ( $E_p \sim 38\text{GPa}$ ), dont la valeur est, d'ailleurs, logiquement plus faible que celle d'une céramique massive ( $\sim 70\text{GPa}$ ) en raison de la porosité de la couche PZT réalisée. Les modes hors plan en épaisseur et en flexion sont tous deux très sensibles aux épaisseurs des couches à cause de leur rugosité, ce qui justifie l'utilisation du mode 31-longitudinal pour l'extraction du module d'Young du PZT. L'erreur commise sur les fréquences de résonances modélisées pour les modes hors plan en épaisseur et en flexion a été évaluée à partir de cette valeur. Dans les pires cas, les valeurs mesurées et calculées pour les modes hors plan en épaisseur et en flexion transverse révèlent des erreurs respectives de 12% et 23% pour les valeurs calculées (Tableau 2.6).



TABLEAU 2.6  
COMPARAISON ENTRE LES VALEURS EXPERIMENTALES ET MODELISEES POUR LES MODES EN FLEXION ET EN  
EPAISSEUR POUR 3 POUTRES 1, 2, 3 (L=8MM /W=2MM /T=120μM)

	$f_{flex\ exp}^{(2)}$ (Hz)	$f_{flex\ modèle}^{(2)}$ (Hz)	Erreur (%)	$f_{33\ exp}$ (MHz)	$f_{33\ modèle}$ (MHz)	Erreur (%)
<b>Poutre 1</b>	4135	4516	<b>9,2</b>	8,702	9,599	<b>10,3</b>
<b>Poutre 2</b>	4073	4425	<b>8,6</b>	9,525	9,298	<b>2,4</b>
<b>Poutre 3</b>	3757	4625	<b>23,1</b>	8,923	9,947	<b>11,5</b>

## 2.4.4 Influence de la température

Nous avons cherché à évaluer l'évolution de la fréquence avec la température. Pour ces mesures, la poutre a été placée pendant 48h dans une cellule fermée non isotherme et nous avons réalisé l'acquisition de la fréquence de résonance et de la température in-situ toutes les 2 minutes pendant 48h. Pour la mesure de la température, un thermocouple de type K a été placé au plus près de la poutre. Les résultats obtenus (Figure 2.30 (a)) montrent que la fréquence de résonance suit les cycles thermiques journaliers et est en opposition de phase avec la température. La courbe  $f_r(T)$  en figure 2.30 (b) (obtenue à partir de la courbe 2.30 (a)) montre d'ailleurs que cette variation est à peu près linéaire, et la sensibilité à la température est d'environ -6Hz/K (moyenne des trois pentes), ce qui correspond à une sensibilité relative voisine de 85ppm.K<sup>-1</sup> si l'on rapporte cette variation à la fréquence de résonance. Pour 3 poutres de différentes dimensions, les sensibilités à la température (absolues et relatives) sont reportées tableau 2.7.

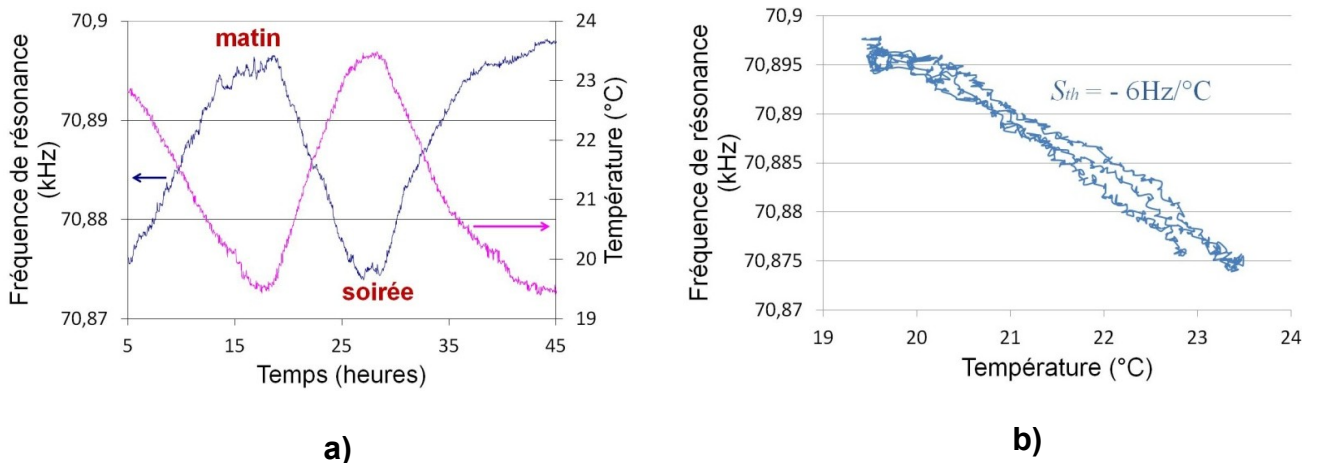


Figure 2.30 (a) Evolution de la fréquence de résonance 31-longitudinale et de la température en fonction du temps pour une poutre PZT/LBCu de dimensions L=8mm / w=2mm / t=120μm placée dans la cellule fermée (b) Evolution de fréquence de résonance en fonction de la température pour la même poutre.

TABLEAU 2.7 SENSIBILITES ABSOLUES ET RELATIVES A LA TEMPERATURE POUR 3 POUTRES DIFFERENTES

<b>Poutres</b> L (mm) - w (mm) - t (μm)	<b>Sensibilité absolue à T°C</b> (Hz.°C <sup>-1</sup> )	<b>Sensibilité relative à T°C</b> (ppm.°C <sup>-1</sup> )
8 - 2 - 120	6	85
8 - 2 - 120	7,5	105
8 - 2 - 95	9	130

La variation de la fréquence de résonance 31-longitudinale avec la température résulte de la modification des paramètres dimensionnels ainsi que des modules d'Young de l'or et du PZT comme le montre l'expression de la fréquence de résonance 31-longitudinale dans le vide :

$$f_{0,31}^{(n)} = \frac{(2n-1)}{4} \sqrt{\frac{t_p w_p E_p + 2t_{Au} w_{Au} E_{Au}}{L m_{poutre}}} \quad (2.42)$$

Si on considère l'or et le PZT homogènes et isotropes, la modification des paramètres dimensionnels  $t$  et  $w$  (respectivement épaisseur et largeur des couches) peut s'exprimer en fonction des coefficients de dilatation  $\alpha$  :

$$t_i(T) = t_i(T_0)(1 + \alpha_i \Delta T) \quad (2.43)$$

$$w_i(T) = w_i(T_0)(1 + \alpha_i \Delta T) \quad (2.44)$$

Où  $i$  désigne l'or ou le PZT,  $T_0$  la température de référence et  $T$  la température considérée et  $\Delta T$  la différence entre ces deux températures.

Pour la longueur  $L$  de la poutre, la structure tri-couche de la poutre doit être prise en compte, et nous obtenons :

$$L(T) = L(T_0) \left( 1 + \frac{t_{Au} \alpha_{Au} + t_p \alpha_p}{t_{Au} + t_p} \Delta T \right) \quad (2.45)$$

Afin de déterminer si les variations des dimensions de la micropoutre sont suffisantes à expliquer le décalage en fréquence dû à la température, on se propose, dans un premier temps, de négliger l'effet de la température sur les modules d'Young de l'or et du PZT, la masse de la poutre étant invariante avec la température. Ainsi, en considérant des coefficients de dilatation  $\alpha_{Au}=14,2\text{ppm.K}^{-1}$  et  $\alpha_p=2-8\text{ppm.K}^{-1}$  respectivement pour l'or et pour le PZT (valeurs littérature) et pour les dimensions de poutres choisies, le calcul de la sensibilité de la fréquence de résonance à la température donne des valeurs pour comprises entre 0,09 et 0,11Hz.K<sup>-1</sup>. La dilatation thermique des matériaux ne suffit donc pas à expliquer le décalage en fréquence observé (de l'ordre de 6 à 9Hz.K<sup>-1</sup>). Par voie de conséquence, la variation de fréquence avec la température est imputable en quasi-totalité à des variations du module

d'Young des matériaux. Les travaux réalisés par J. Mertens et al. [28] sur des micropoutres en silicium permettent d'aboutir au même résultat.

## 2.4.5 Influence de la tension d'alimentation

L'ensemble des tests est réalisé avec une tension d'alimentation sinusoïdale d'amplitude 0,5V sans bias. Dans cette partie l'influence de l'amplitude de la tension d'alimentation sinusoïdale ainsi que celle du bias sur la fréquence de résonance a été évaluée.

### 2.4.5.1.1 Effet de l'amplitude de la tension d'alimentation (bias nul)

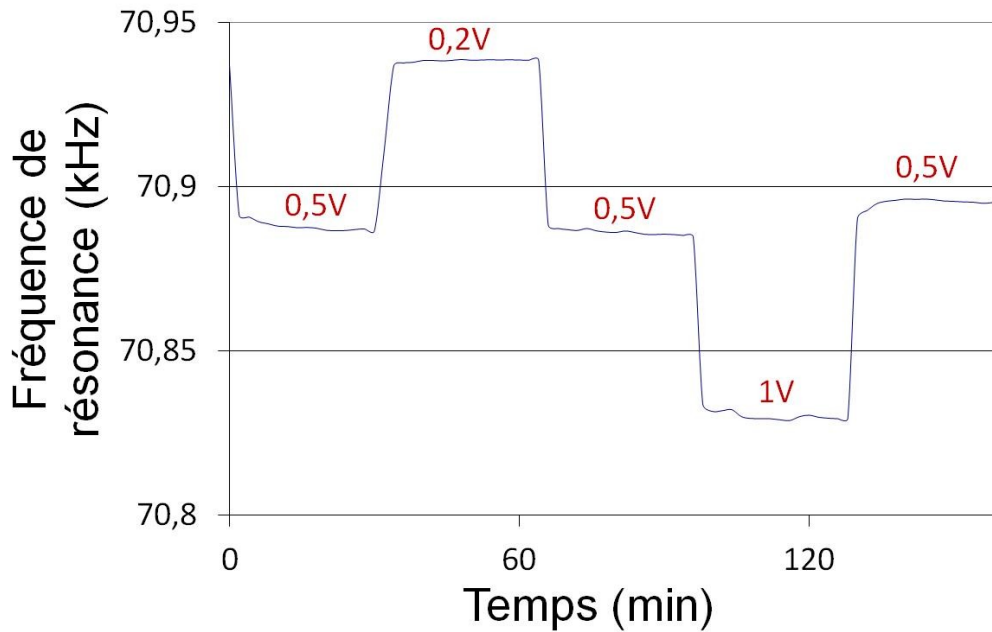
Pour évaluer l'influence de la tension d'alimentation sinusoïdale, 3 tensions d'alimentation ont été testées consécutivement sur des périodes de 30 minutes. Au bout de 30min à 0,5V, la fréquence de résonance se stabilise autour de 70,89kHz. Comme le montre la figure 2.31, l'application d'une tension de 0,2V (inférieure à la tension de référence de 0,5V) a pour conséquence une augmentation de la fréquence de résonance d'environ 50Hz alors qu'une tension de 1V induira une chute de la fréquence de résonance d'environ 60Hz.

Une modification de la tension d'alimentation sinusoïdale modifie l'amplitude de la déformation de la couche piezoélectrique mais ne peut expliquer directement la variation de la fréquence de résonance. Par contre, un échauffement interne de la couche piezoélectrique est compatible avec une telle variation de fréquence.

Pour vérifier notre hypothèse, nous avons cherché à calculer théoriquement la variation de température induite par une augmentation de la tension d'alimentation. Pour ce calcul, nous nous sommes basés sur l'expression de puissance dissipée sous forme de chaleur par une céramique piézoélectrique en fonctionnement dynamique :

$$P = \frac{\pi}{4} \tan\delta \cdot f \cdot C \cdot U_{c-c}^2 \quad (2.46)$$

où  $\tan(\delta)$  désigne le coefficient de dissipation (dont la valeur est déterminée ici à la résonance),  $C$  la capacité électrique (déterminée ici hors résonance) et  $U_{c-c}$  la tension d'alimentation crête à crête de la céramique piézoélectrique à la fréquence  $f$  considérée.



**Figure 2.31 Effet de l'amplitude de la tension d'alimentation sinusoïdale (8mm/2mm/120µm)**

On se propose de calculer un ordre de grandeur de la puissance dissipée à la résonance du 1<sup>er</sup> mode 31-longitudinal pour les différentes tensions d'alimentation. Puis, sachant que la durée  $t$  d'un décalage fréquentiel se situe autour de 5min, et en supposant que la micropoutre ne perd pas d'énergie durant ces 5min, la chaleur dissipée  $Q$  dans la micropoutre et l'augmentation de température ( $\Delta T$ ) associée peuvent, alors, être déduits :

$$Q = Pt = mC_p\Delta T \quad (2.47)$$

Pour une poutre de dimension 8mm/2mm/120µm, vibrant à une fréquence de résonance  $f_{31}^{(1)}=70,89\text{kHz}$ , nous avons mesuré un coefficient de dissipation  $\tan\delta=100\%$ , une capacité  $C=350\text{pF}$ . En utilisant une capacité calorifique  $C_p=350\text{J.Kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (valeur rencontrée pour des céramiques PZT chez différents fournisseurs), et pour une masse de poutre PZT  $m=10\text{mg}$ , nous en déduisons  $\Delta T$  pour les différentes valeurs de tensions. Sachant que pour la sensibilité à la température de la micropoutre testée est d'environ  $7,5\text{Hz}/^\circ\text{C}$ , la variation de fréquence  $\Delta f_{\text{calc}}$  a pu être déduite et comparée avec la valeur mesurée expérimentalement :  $\Delta f_{\text{exp}}$ . Les valeurs obtenues sont assemblées tableau 2.8.

Les valeurs  $\Delta f_{\text{exp}}$  sont du même ordre de grandeur que celles calculées  $\Delta f_{\text{calc}}$ . Un échauffement de la micropoutre constitue donc une explication possible pour les décalages fréquentiels observés.

TABLEAU 2. 8 EFFET DE LA TENSION D'ALIMENTATION SINUSOÏDALE SUR LA FREQUENCE DE RESONANCE

Tension d'alimentation (V)	0,2	0,5	1
P (μW)	3,1	19	77
$\Delta T_{\text{calc}}$ (°C)	0,3	1,6	6,6
$\Delta f_{\text{calc}}^*$ (Hz)	-10	0	37
$\Delta f_{\text{exp}}$ (Hz)	-50	0	60

\* pour une poutre de dimension 8mm/2mm/120μm, de  $f_{31}^{(1)} = 70,89\text{kHz}$  calculé en prenant une sensibilité à la température de 7,5ppm/K

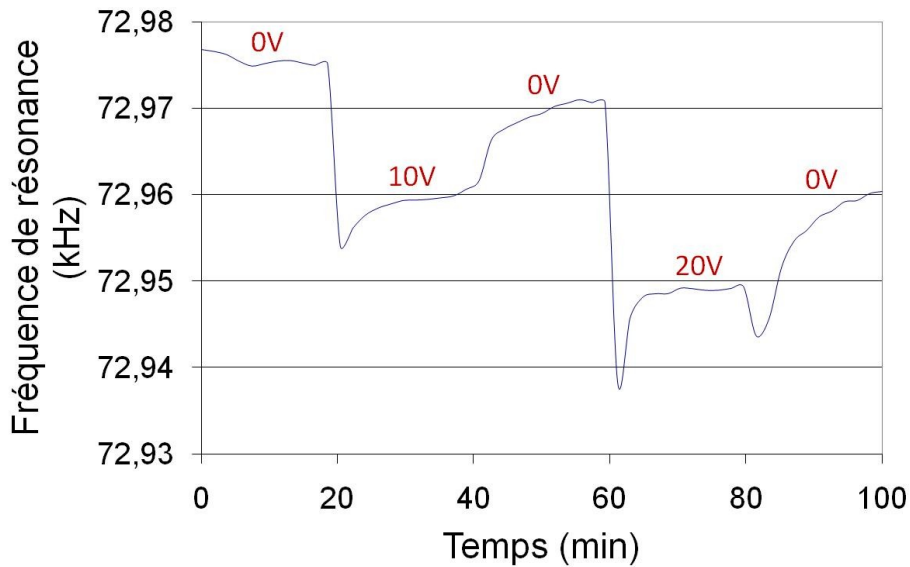
#### 2.4.5.1.2 Effet du bias

Dans cette partie, l'effet d'un bias positif ainsi que celui d'un bias négatif ont été évalués. Une tension d'alimentation sinusoïdale de 0,5V a été utilisée. Pour ce faire, les cycles de tensions décrits en tableau 2.9 ont été appliqués à la micropoutre :

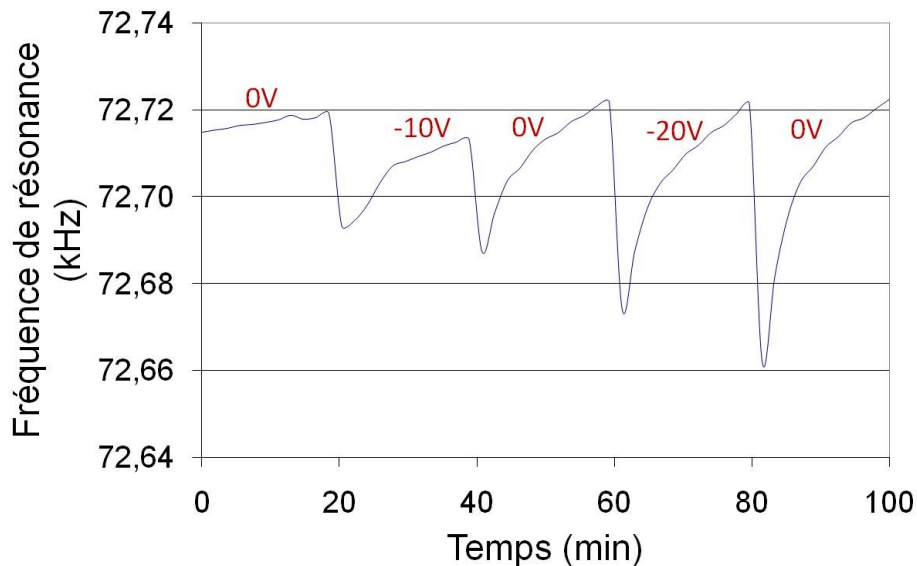
TABLEAU 2.9 CYCLE DE TENSIONS IMPOSEES POUR LES TESTS DES BIAS POSITIFS ET NEGATIFS

Durées	20min	20min	20min	20min	20min
Bias positif	0V	10V	0V	20V	0V
Bias négatif	0V	-10V	0V	-20V	0V

Les comportements observés dans les 2 cas (Figure 2.32 et 2.33) sont légèrement différents. En effet, que ce soit pour le passage de 0 à 10V ou de 0 à -10V, des variations négatives d'une vingtaine de Hz sont observées ; de même que les passages de 0 à 20V et de 0 à -20V induisent tous deux des variations négatives, d'une trentaine de Hz dans le premier cas et d'une quarantaine de Hz dans le deuxième cas. Cependant, dans le cas d'un bias positif, l'application de tensions de bias de 10V ou 20V est suivie d'une stabilisation de la fréquence de résonance à une valeur inférieure à celle obtenue à 0V. D'autre part, toujours pour un bias positif, il est à noter que la fréquence de résonance ne revient pas à son niveau initial lorsqu'on applique de nouveau une tension de 0V mais à tendance à décroître de quelques Hz. Dans le cas d'un bias négatif, des variations de fréquence négatives sont observés pour chaque transition d'étape (passage 0 à -10/-20V ou passage -10V/-20V à 0V). De plus, pour chaque étape, un retour à la fréquence initiale est observé.



**Figure 2.32 Effet d'un bias positif sur la fréquence de résonance**



**Figure 2.33 Effet d'un bias négatif sur la fréquence de résonance**

La dissipation de chaleur, dans un mode d'utilisation statique, est essentiellement due à des courants de fuites au sein de la céramique piézoélectrique. Cependant, les pertes thermiques associées à ces courants de fuites ne permettent pas d'expliquer les différences de comportement pour les cycles avec bias positifs et ceux avec bias négatifs.

Une autre explication à ces variations fréquentielles pourrait être l'introduction de contraintes dans la céramique PZT suite aux champs électriques appliqués. En effet, la modification de l'état de contraintes dans une céramique piézoélectrique induit un changement de la rigidité de cette dernière et donc une modification de la fréquence de résonance. Les domaines ferroélectriques étant alignés dans un sens particulier (sens défini par celui du champ de polarisation), des bias positifs ou négatifs n'auront pas la même influence sur la fréquence de

résonance. Ainsi, l'application d'un champ dans le même sens que la direction de polarisation (bias négatif - Figure 2.33) va permettre un réalignement partiel des domaines ferroélectriques dans un premier temps, induisant une contrainte dans le matériau et une variation négative de la fréquence de résonance. Cependant, les champs imposés étant trop faibles pour maintenir l'alignement des domaines, ces derniers retournent progressivement à leur état initial. Dans le cas d'un champ électrique opposé à celui du champ de polarisation (bias positif – Figure 2.32), les domaines vont se déformer légèrement dans le sens d'un désalignement avec le champ de polarisation utilisé lors de l'étape de polarisation de la céramique. Dans ce cas, une stabilisation de la fréquence de résonance est observée indiquant une position plus stable des domaines lorsque ces derniers s'écartent d'une position d'alignement avec le champ de polarisation. Lorsque l'on repasse à un bias nul, la fréquence de résonance initiale n'est pas retrouvée indiquant qu'une partie des domaines s'est légèrement désalignée.

## 2.5 Conclusion

Dans cette partie, la réalisation d'une micropoutre auto-actionnée et à transduction du signal interne a été décrite. Celle-ci a été réalisée grâce à la technique de sérigraphie associée à l'utilisation d'une couche sacrificielle de  $\text{SrCO}_3$ . La microstructure de la couche PZT révèle une évolution en fonction de l'aide au frittage et de la température de cuisson. Des porosités de 20% et 25% sont obtenues, respectivement pour des échantillons avec une fritte de verre borosilicatée cuits 2h à 950°C et des échantillons avec une aide au frittage LBCu également cuits 2h à 950°C.

Les caractérisations électriques ont permis d'identifier deux types de modes de résonance : les modes de résonance de résonance longitudinaux (dont le mode fondamental est aux alentours de 75kHz) et le mode de résonance en épaisseur (dont le mode fondamental est autour des 10MHz). Des facteurs de qualité assez faibles (20 à 40) ont été déduits pour le 1<sup>er</sup> mode hors-plan en épaisseur. Ces derniers sont bien plus intéressants pour les 2 premiers modes 31-longitudinaux puisqu'ils varient globalement de 300 à 700. De plus, même si la constante diélectrique relative (250 à 450 à température ambiante) et la constante piézoélectrique  $d_{31}$  (-75 à -100pC.N<sup>-1</sup>) sont plus faibles que celles classiquement obtenue pour les céramiques massives, la constante  $d_{31}$  a été nettement améliorée par rapport aux résultats obtenus au cours de travaux antérieurs au sein du laboratoire.

Les caractérisations mécaniques réalisées sur des micropoutres PZT permettent de confirmer que les modes observés aux fréquences de 75kHz et 220kHz étaient, en effet, des

modes de vibrations plans et longitudinaux. Elles ont, par ailleurs, permis de mettre en évidence le mode de vibration en flexion dont la signature électrique est trop faible pour être observé électriquement. D'autre part, des équations analytiques ont été utilisées pour prédire le comportement en résonance des échantillons. Le mode 31-longitudinal est utilisé pour extraire le module d'Young du PZT car il est moins sensible aux incertitudes sur les épaisseurs des couches. Les erreurs commises sur les fréquences de résonance calculées pour les modes de résonances hors plan en flexion et en épaisseur sont estimées à partir de cette valeur du module d'Young du PZT. Dans les pires cas, les valeurs mesurées et calculées pour les modes hors plan en épaisseur et en flexion révèlent des erreurs respectives de 12% et 20% pour les valeurs calculées.

Le facteur de qualité, relativement élevé, pour le mode 31-longitudinal en fait un mode très attractif pour la détection d'espèces en milieu gazeux et liquide. Le chapitre suivant aborde cette application.

## 2.6 Références

[1] S. Beeby, G. Ensell, M. Kraft, and N. White. *Mems mechanical sensors*. Artech House, Inc., 2004.

[2] A. Boisen, S. Dohn, S.S Keller, S. Schmid, and M. Tenjer. Cantilever-like micromechanical sensors. *Reports on Progress in Physics*, Vol. 74:036101, 30pp, 2011.

[3] C. Castille. Etude de mems piézoélectriques libérés et microstructurés par sérigraphie : application à la détection en milieu gazeux et en milieu liquide. *PhD Thesis, Université Bordeaux I, (France)*, 2010.

[4] J.H. Park, H. Kim, D.S. Yoon, S.Y. Kwang, J. Lee, and T.S. Kim. Effects of the material properties on piezoelectric pzt thick film micro cantilevers as sensors and self actuators. *Journal of electroceramics*, 25:1–10, 2010.

[5] IEEE Standard on Piezoelectricity. (ieec standard 176-1987). *Institute of Electrical and Electronic Engineers*, 345 East 47th St, New York, NY 10017.

[6] O. OHTAKA, R. VON DER MUHLL, and J. RAVEZ. Low-temperature sintering of  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  ceramics with the aid of oxyfluoride additive : X-ray diffraction and dielectric studies. *Journal of the American Ceramic Society*, 78:p. 805–808, 1995.

[7] J. Van Tassel and C.A. Randall. Electrophoretic deposition and sintering of thin/thick pzt films. *Journal of the European Ceramic Society*, 19:955–958, 1999.



- [8] S.J. Jang, W.A. Schulze, and J.V. Biggers. Low-firing capacitor dielectrics in the system  $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{N}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ . *Ceramic Bulletin*, 62:p.216–218, 1982.
- [9] T. Hayashi, T. Inoue, and Y. Akiyama. Low temperature sintering of pzt powders coated with  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  by sol-gel method. *Journal of the European Ceramic Society*, 19:999–1002, 1999.
- [10] D.L. Corker, R.W. Whatmore, E. Ringgaard, and W.W. Wolny. Liquid-phase sintering of pzt ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 20:2039–2045, 2000.
- [11] X.X. WANG, K. MURAKAMI, O. SUGIYAMA, and S. KANEKO. Piezoelectric properties, densification behavior and microstructural evolution of low temperature sintered pzt ceramics with sintering aids. *Journal of the European Ceramic Society*, 21:p. 1367–1370, 2001.
- [12] L. Seveyrat. Elaboration et caractérisation de films épais piézoélectriques sérigraphiés sur alumine, aciers inoxydables et vitrocéramiques. *PhD Thesis, Université de Lyon, (France)*, 2002.
- [13] A. Garg and D.C. Agrawal. Effect of rare earth (Er, Gd, Eu, Nd and La) and bismuth additives on the mechanical and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics. *Materials Science and Engineering B*, 86:134-143, 2001.
- [14] A. Ngamjarujana, S. Ural, S.H. Park, S. Ananta, R. Yimnirun, and K. Uchino. Piezoelectric properties of low temperature sintering in  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn,Ni})_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  ceramics for piezoelectric transformer applications. *Ceramics International*, 34:705-708, 2008.
- [15] S. Le Dren, L. Simon, P. Gonnard, M. Troccaz, and A. Nicolas. Investigation of factors affecting the preparation of pzt thick films. *Materials Research Bulletin*, 35:2037-2045, 2000.
- [16] S.P. Beeby, A. Blackburn, and N.M. White. Processing of pzt piezoelectric thick films on silicon for microelectromechanical systems. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 9:218-229, 1999.
- [17] R. Maas, M. Koch, N.R. Harris, N.M. White, and A.G.R. Evans. Thick-film printing of pzt onto silicon. *Materials Letters*, 31:109–112, 1997.
- [18] M. Sepaniak, P. Datskos, N. Lavrik, and C. Tipple. Microcantilever transducers: A new approach in sensor technology. *Analytical Chemistry*, Vol. 74:568–575, 2002.

- [19] K. Goeders, J. Colton, and L. Bottomley. Microcantilevers: Sensing chemical interactions via mechanical motion. *Chemical Reviews*, Vol. 108:522–542, 2008.
- [20] K. Lange, B.E. Rapp, and M. Rapp. Surface acoustic wave biosensors: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 391:pp. 1509–1519, 2008.
- [21] T.M.A. Gronewold. Surface acoustic wave sensors in the bioanalytical field: Recent trends and challenges. *analytica chimica acta*, Vol. 603:pp. 119–128, 2007.
- [22] K. Arshak, E. Moore, J. Harris G.M. Lyons, and S. Clifford. A review of gas sensors employed in electronic nose applications. *Sensor Review*, Vol. 24:pp. 181–198, 2004.
- [23] Q. Zhu. Microcantilever sensors in biological and chemical detections. *Sensors & Transducers Journal*, Vol. 125:pp. 1–21, 2011.
- [24] P. Ginet. Conception et élaboration de microstructures en technologie hybride couche épaisse pour des applications mems. *PhD Thesis, Université Bordeaux 1, (France)*, pages pp 55–56, 2007.
- [25] D.L. Corker, R.W. Whatmore, E. Ringgaard, and W.W. Wolny. Liquid-phase sintering of pzt ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 20 (12):pp. 2039–2045, 2000.
- [26] L. Seveyrat. Elaboration et caractérisation de films épais piezoelectriques sérigraphiés sur alumine, silicium, aciers inoxydables et vitrocéramiques. *PhD Thesis, INSA de Lyon, (France)*, 2002.
- [27] S. Beeby, A. Blackburn, and N. White. Processing of pzt piezoelectric thick films on silicon for microelectromechanical systems. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 9:218–229, 1999.
- [28] J. Mertens, E. Finot, T. Thundat, A. Fabre, M-H. Nadal, V. Eyraud, and E. Bourillot. Effects of temperature and pressure on microcantilever resonance response. *Ultramicroscopy*, 97:119-126, 2003.

# 3. Comportement du capteur à base de micropoutre piézoélectrique dans divers milieux fluides

## 3.1 Introduction

La plupart des COV sont inflammables, nocifs pour la santé humaine et néfastes pour la couche d'ozone. Une évolution de la réglementation impose donc une détection plus fine de ces gaz. Pour le toluène, la concentration en milieu industriel ou civil est fixée à quelques dizaines de ppm (valeur limite de 20ppm si exposition de plus de 8h d'après les recommandations de l'Afsset). Parmi les nombreux travaux réalisés sur la détection toluène [1, 2, 3], des études ont déjà été réalisées au Laboratoire avec des capteurs SAW fonctionnalisés avec des couches sensibles mésoporeuses [4] et des poutres silicium recouvertes d'une couche de PEUT ou zéolithe [5, 6]. La couche sensible PEUT avait été choisie car elle présentait un bon coefficient de partage vis-à-vis du toluène. De plus, des études préliminaires menées au laboratoire avaient déjà montré des potentialités des micropoutres piézoélectriques vis-à-vis de la détection en milieu gazeux et en milieu aqueux [7].

Dans ce chapitre seront décrits les principes de détection d'un capteur de gaz à base de micropoutres fonctionnalisées. Le dispositif de tests sous gaz sera détaillé avant de présenter les résultats obtenus sous toluène. Les résultats expérimentaux seront comparés aux résultats attendus par la théorie et aux travaux antérieurs, notamment ceux obtenus avec une poutre PZT recouverte de PEUT [7], et avec une poutre Si aussi fonctionnalisée avec le PEUT [5]. Même si nous obtenons des résultats pertinents concernant la plupart des études précédentes sur les capteurs, le paramètre fiabilité constitue un problème inhérent à tous les dispositifs de détection qui mettent en jeu des processus d'adsorption et de désorption entre des espèces gazeuses et une surface solide. C'est dans le but de nous en affranchir que nous nous penchons depuis quelques années sur des capteurs sans couche sensible n'impliquant qu'une

interaction physique entre l'espèce à détecter et le solide. Nous testerons alors les micropoutres sans couche sensible, en milieu gazeux et liquide, afin d'évaluer leur sensibilité.

## 3.2 Interactions entre la micropoutre et son milieu

### 3.2.1 Fréquence de résonance dans le vide

La micropoutre, utilisée dans son mode de vibration 31-longitudinal vibre à une certaine fréquence de résonance, appelée fréquence propre  $f_{0,31}^{(n)}$  lorsqu'elle est mesurée dans le vide. Cette fréquence de résonance  $f_{0,31}^{(n)}$  vaut (ch. 2) :

$$f_{0,31}^{(n)} = \frac{(2n-1)}{4L} \sqrt{\frac{E_p t_p + 2E_{Au} t_{Au}}{\rho_p t_p + 2\rho_{Au} t_{Au}}} \quad (3.1)$$

### 3.2.2 Effet de l'atmosphère sur la fréquence de résonance

Lorsqu'une micropoutre vibre dans un fluide visqueux (gaz ou liquide), celui-ci offre une résistance au mouvement. L'effet du fluide sur la micropoutre se traduit par une force inertielle, proportionnelle à l'accélération de la micropoutre et une force visqueuse proportionnelle à la vitesse de celle-ci [8, 9, 10]. La réponse dynamique de la micropoutre, et, en particulier, la fréquence de résonance  $f_{0,31}$  sera affectée par ces forces :

$$f_{r,31} = f_{0,31} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{Lg_2}{m}}} \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}} \quad (3.2)$$

Ici,  $f_{0,31}$  est la fréquence propre sans effet d'amortissement, définie dans le vide,  $Q$  est le facteur de qualité du système micropoutre/fluide (dépendant des pertes),  $g_2$  est un paramètre inertiel qui sera défini plus tard, et  $m$  est la masse de la micropoutre.

Le facteur de qualité  $Q$  d'un système micropoutre/environnement fluide dépend des pertes énergétiques du système. En général, ces pertes peuvent être intrinsèques (pertes thermo-élastiques, pertes à l'encastrement, frictions internes et autres dissipations thermo-élastiques...) [11, 12] et dues à l'environnement fluide (pertes visqueuses). Ceci se traduit par l'expression suivante, où  $Q_{int}$ , qui est lié aux pertes intrinsèques, constitue en réalité le facteur de qualité dans le vide alors que  $Q_{fluid}$  est lié aux pertes imputables à l'environnement de la micropoutre :

$$Q = \frac{Q_{int} Q_{fluid}}{Q_{int} + Q_{fluid}} \quad (3.3)$$

Dans le cas d'une poutre immergée dans un liquide, le terme  $Q_{fluid}$  peut être négligé car les pertes visqueuses dans le fluide sont dominantes. Les résultats de Sader [10] nous permettent, alors, d'écrire l'expression suivante pour le facteur de qualité :

$$Q = \frac{2\pi\sqrt{1+Lg_2/m}}{Lg_1/m} f_{0,31} \quad (3.4)$$

où  $g_1$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et  $g_2$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}$ ) sont des paramètres hydrodynamiques relatifs à un fluide liés respectivement à la viscosité et à l'inertie de ce dernier. Ils dépendent, entre autre, de la largeur de la poutre  $w$  (m), de sa pulsation  $\omega$  (rad.s), de la viscosité du fluide  $\eta_{fluid}$  (Pa.s) et de la densité de ce dernier  $\rho_{fluid}$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) :

$$g_1 = w\sqrt{2\eta_{fluid}\rho_{fluid}\omega} \quad (3.5)$$

$$g_2 = w\sqrt{\frac{2\eta_{fluid}\rho_{fluid}}{\omega}} \quad (3.6)$$

Cependant, le modèle défini ci-dessus suppose que la micropoutre peut vibrer sans perturbations extérieures, plus précisément le modèle suppose que l'effet du fluide sur les faces 'latérales' de la poutre est négligeable par rapport à celui sur les faces supérieures et inférieures. Il néglige aussi les effets de bord sur les faces supérieures et inférieures de la poutre. Il peut cependant apparaître des effets d'amortissement supplémentaires lorsque le fluide est confiné. Dans notre cas, la micropoutre peut subir un couplage du substrat d'alumine en fonction de l'espacement entre les deux. Celui-ci est plus ou moins important suivant la viscosité et la densité du fluide considéré. Il convient de laisser entre le substrat et la micropoutre une distance plus grande que la profondeur de pénétration  $\delta_p$ , au moins d'un facteur 3. Cette profondeur correspond à la distance à laquelle la vitesse du fluide est celle de la poutre divisée par  $\exp(1)\approx 2,718$ , afin que celui-ci ne perturbe pas le fonctionnement dynamique de la micropoutre de façon significative. La profondeur de pénétration est définie comme suit :

$$\delta_p = \sqrt{\frac{\eta_{fluid}}{\pi\rho_{fluid}f_{31,fluid}^{(n)}}} \quad (3.7)$$

où  $f_{31,fluid}^{(n)}$  est la fréquence de la micropoutre dans le fluide.

### 3.2.3 Effet de la couche sensible et de l'analyte

#### 3.2.3.1 Choix de la couche sensible : sorption et coefficient de partage

La fonctionnalisation d'une micropoutre dédiée à la détection de gaz consiste à déposer une couche sensible sur la surface de la poutre. La détection d'espèce chimique se fait ensuite grâce aux interactions entre la couche sensible et l'analyte à détecter. La couche sensible est utilisée pour contrôler l'affinité d'une espèce cible avec la micropoutre. L'interaction entre un gaz et un solide peut résulter soit d'un effet de surface (adsorption) ou d'un effet de volume caractérisé par une absorption ou diffusion de l'analyte dans le solide, en fonction du couple analyte/couche sensible considéré.

L'adsorption fait référence à l'accrochage de molécules sur les surfaces externes ou internes de solides [13]. L'absorption, phénomène avec lequel il est parfois confondu, implique une pénétration de l'analyte dans le corps du solide ou du liquide. L'adsorption peut être de nature physique ou chimique. L'adsorption physique est liée à des interactions électrostatiques faibles de type Van der Waals entre l'analyte et la surface de la couche sensible. Etant donné les faibles énergies mises en jeu lors de ce processus, le phénomène inverse de désorption (rupture de la liaison entre le solide adsorbant et l'analyte) sera quasiment total et ne nécessitera pas d'apport d'énergie supplémentaire dans la plupart des cas. Lorsque l'adsorption est chimique, il y a création de liaisons chimiques (covalentes ou ioniques) entre l'analyte et la surface de l'adsorbant, impliquant des énergies de liaison beaucoup plus importantes. Ces liaisons étant beaucoup plus énergétiques, l'adsorption chimique sera un phénomène irréversible ou très lentement réversible dans des conditions de pression et température ambiante. Ainsi, l'adsorption chimique est un phénomène plus lent que l'adsorption physique et, nécessite, comme beaucoup de réactions chimiques une énergie d'activation.

En général, pour un capteur de gaz, on recherche des systèmes couches sensibles-analytes pour lesquels la détection se fera par l'intermédiaire d'adsorptions physiques réversibles. En effet, un multi-usage du capteur implique un retour aux conditions initiales après détection, et par conséquent une désorption complète de l'analyte après détection.

D'autre part, le phénomène d'adsorption n'est pas une réaction totale. Elle sera, par conséquent, définie par une constante d'équilibre appelée coefficient de partage  $K$ . Celui-ci témoigne du rapport entre l'activité en l'analyte  $A$  sorbé sur/dans la couche sensible et l'activité en analyte  $A$  non-sorbé :

$$K = \frac{a(A)_{sor}}{a(A)_{non\ sor}} \quad (3.8)$$

En pratique, on pourra associer les activités à des concentrations si les solutions gazeuses considérées sont diluées. Généralement, les couches sensibles sont non spécifiques et pourront développer des affinités avec différents analytes (Figure 3.1).

La sorption de l'analyte  $A$  sur la couche sensible modifiera la masse volumique  $\rho_{CS}$  de cette dernière selon l'expression suivante :

$$\rho_{CS}(C_A) = \rho_{CS} + KC_A \quad (3.9)$$

Où  $C_A$  désigne la concentration en analyte dans le gaz au voisinage de la micropoutre. En pratique, on cherchera un couple analyte/couche sensible dont le coefficient de partage est le plus élevé possible.

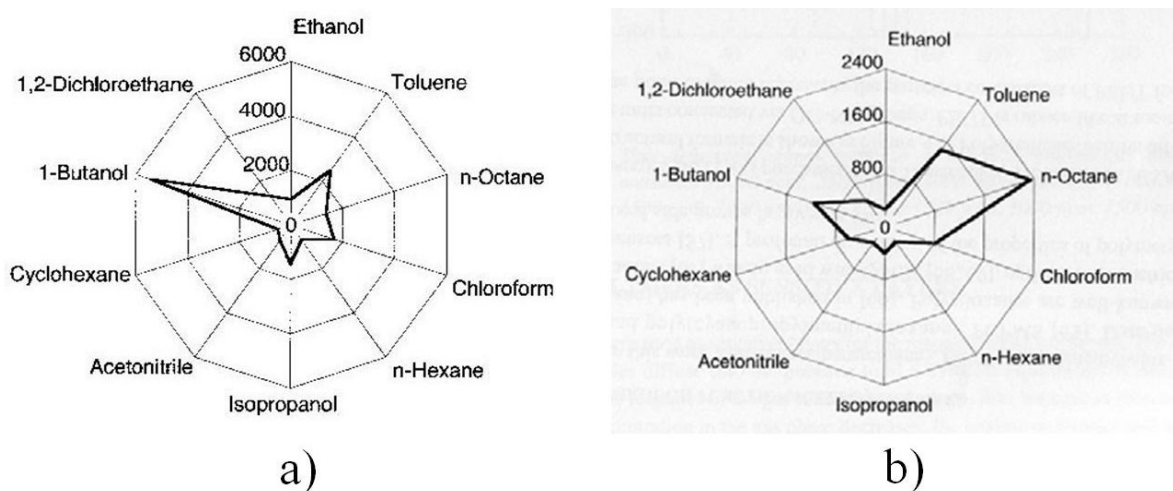


Figure 3.1 Coefficient de partage pour différents composés organiques, pour des couches sensibles a) PEUT et b) PDMS

### 3.2.3.2 Effet de la couche sensible sur la fréquence de résonance

Le dépôt d'une couche sensible sur la micropoutre aura deux effets notables sur celle-ci, à savoir la modification de la fréquence de résonance et du facteur de qualité de la micropoutre en fonction du matériau et de l'épaisseur déposée.

La couche sensible aura à la fois effet sur la rigidité ( $k$ ) de la micropoutre ainsi que sur la masse ( $m$ ) de celle-ci. Ces deux effets sont responsables du changement de fréquence de résonance suite au dépôt de la couche sensible. Suite au dépôt, on néglige ici l'effet du changement de facteur de qualité de la poutre ( $Q \gg 1$ ) sur la fréquence de résonance (voir expression (3.2)). Le changement de la fréquence de résonance provient alors essentiellement d'un changement de fréquence propre, ce qui se traduit par l'expression suivante :

$$f_{31}^{(n)} = \frac{\lambda_{31}^{(n)}}{2\pi} \sqrt{\frac{k_m + k_{cs}}{m_m + m_{cs}}} \quad (3.10)$$

Les indices «  $m$  » et «  $cs$  » font respectivement référence à la micropoutre et à la couche sensible. La variation de fréquence de résonance s'exprime alors de la façon suivante :

$$\Delta f_{31}^{(n)} = \frac{f_{31}^{(n)}}{2} \left[ \frac{\Delta k_m}{k_m} - \frac{\Delta m_m}{m_m} \right] \quad (3.11)$$

Le sens de la variation de la fréquence de résonance dépend de l'influence relative des 2 effets. Lorsque l'effet relatif de la couche sensible sur la masse de la micropoutre est prédominant, la variation de fréquence sera négative alors qu'elle sera positive dans le cas où l'effet relatif de la couche sensible sur la rigidité de la micropoutre est prédominant.

### 3.2.3.3 Effet du gaz à détecter

En se basant uniquement sur l'effet de la masse d'analytes sorbés par la couche sensible sur la fréquence de résonance et en négligeant l'effet du gaz sur la rigidité de la couche sensible, la présence de l'analyte induit une diminution de la fréquence de résonance 31-longitudinale. En supposant de la même façon que pour l'équation (3.10) que l'effet du changement de facteur de qualité suite au dépôt est négligeable, la nouvelle fréquence associée à la micropoutre recouverte de couche sensible peut s'exprimer par la relation :

$$f_{31}^{(n)} = \frac{(2n-1)}{4L} \sqrt{\frac{E_p t_p + 2E_{Au} t_{Au} + t_{cs} E_{cs}}{\rho_p t_p + 2\rho_{Au} t_{Au} + t_{cs} [\rho_{cs} + K C_A]}} \quad (3.12)$$

$E_{cs}$ ,  $t_{cs}$  désignent respectivement le module d'Young, l'épaisseur de la couche sensible.

D'autre part, la sensibilité absolue de la micropoutre  $S_{CA}$  (Hz.ppm<sup>-1</sup>) peut être calculée à partir de l'équation (3.12) de la façon suivante :

$$S_{CA} = \left| \frac{df_{31}^{(n)}}{dC_A} \right| = \frac{f_{31}^{(n)}}{2} \frac{K t_{cs}}{\rho_p t_p + 2\rho_{Au} t_{Au} + \rho_{cs} t_{cs}} \quad (3.13)$$

A noter que la sensibilité relative pourra être utilisée pour comparer des poutres de dimensions, donc de fréquences de résonances différentes. Elle sera définie par :

$$S_{rel} = \left| \frac{df_{31}^{(n)}}{f_{31}^{(n)}} \frac{1}{dC_A} \right| \quad (3.14)$$

$S_{rel}$  sera sans unité à condition de prendre  $\frac{df_{31}^{(n)}}{f_{31}^{(n)}}$  et  $dC_A$  en ppm.

A partir de cette sensibilité, il est possible de calculer la limite de détection (LOD en ppm) du capteur qui est la plus petite concentration de gaz détectable définie par :

$$LOD = \frac{3\Delta f_{buit}}{S_{CA}} \quad (3.15)$$



Où  $S_{CA}$  désigne la sensibilité de la micropoutre à une certaine concentration en gaz (en Hz.ppm<sup>-1</sup>) et  $\Delta f_{bruit}$  la fluctuation de la fréquence de résonance associée au bruit de mesure.

### 3.3 Fonctionnalisation des micropoutres

Le PEUT (polyétheruréthane) a été choisi pour la détection de toluène, principalement en raison du bon coefficient de partage du couple PEUT/toluène [14] :  $K=1610$ .

D'autre part, le PEUT a été utilisé par le passé sur des micropoutres silicium [5] et sur des micropoutres sérigraphiées à base de PZT [7] pour la détection de toluène. En outre, les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus au cours de ces travaux.

Différentes techniques sont utilisées pour la structuration de couches sensibles (polymères ou couches inorganiques type zéolite) sur des micropoutres, parmi lesquelles le « spin coating » (ou tournette) [15], le « spray coating » [16] ou le dépôt de gouttes (ou « drop coating ») [17]. Pour le dépôt du PEUT, nous avons utilisé dans un premier temps le « spray coating » puis le dépôt à la goutte.

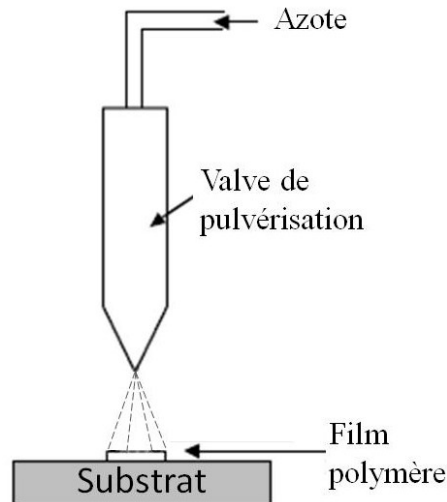
#### 3.3.1 Fonctionnalisation par « spray coating »

La fonctionnalisation des micropoutres a été réalisée à l'aide du banc de « spray-coating » (fig. 3.3) dont les principaux éléments sont décrits en figure 3.2. Le contrôle de l'épaisseur des couches des couches sensibles déposées par « spray » dépendra des paramètres suivants ;

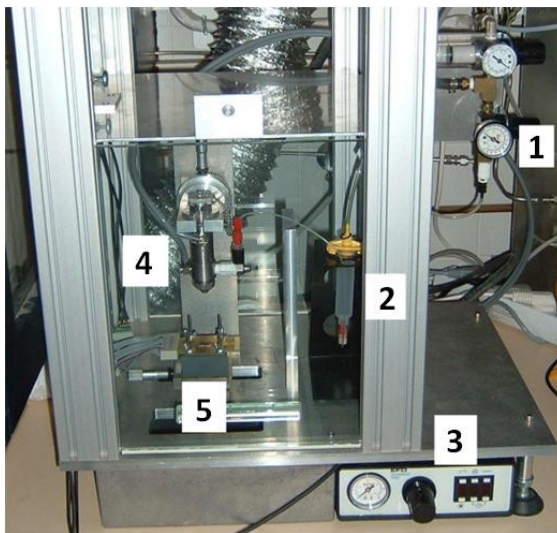
- distance de travail entre la valve et le support
- alignement de tout le système
- débit et pression du jet de pulvérisation
- temps de dépôt.

Pour la pulvérisation, le PEUT se présente sous forme de billes de 2mm de diamètre commercialisées par Lehmann & Voss & Co. Ces dernières sont ensuite dissoutes à hauteur de 0,8% massique dans une solution de dichlorométhane afin d'obtenir une viscosité suffisamment faible pour le « spray ». La solution ainsi préparée est ensuite introduite dans la seringue. La pression de pulvérisation est réglée à 1,5 bar, proche du maximum paramétrable afin d'obtenir des gouttelettes petites et de taille régulière. La pression de poussée est ajustée autour de 0,2 bar afin de vaincre uniquement les frottements, permettant ainsi au fluide contenu dans la seringue de s'écouler correctement. Le dépôt se fait en plusieurs étapes en limitant la pulvérisation à des durées de quelques secondes. Ainsi pour obtenir une couche

d'épaisseur importante, on dépose successivement plusieurs couches en respectant un temps d'attente correspondant à l'évaporation du solvant (environ 15s par micron de couche déposée). Pour nos micropoutres, l'épaisseur finale obtenue est de l'ordre de 30 $\mu$ m pour 100 dépôts successifs.



**Figure 3.2 Dépôt d'une couche de polymère**

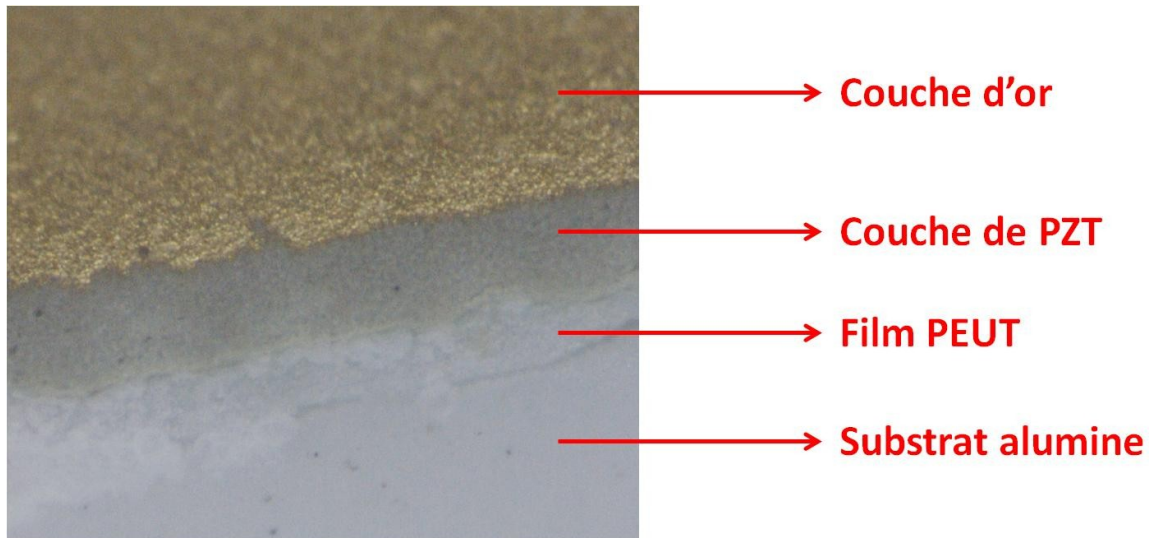


1. Contrôle de la pression d'alimentation
2. Seringue contenant un mélange polymère -solvant.
3. Contrôleur permettant le contrôle de la pression et du temps de pulvérisation.
4. Valve de pulvérisation
5. Micropoutre câblée

**Figure 3.3 Photographie du banc de spray-coating**

Outre l'inhomogénéité de l'épaisseur du dépôt, les films réalisés sur les micropoutres, posent un problème majeur : la création d'un « pont » en PEUT entre la micropoutre et le substrat (Figure 3.3). En effet, la proximité du substrat par rapport à la micropoutre ( $\sim 50\mu$ m) et la fluidité de la solution de dépôt favorise la création de pont liquide entre la poutre et le substrat qui, lors du séchage, laisse place à un film PEUT. Afin de s'affranchir de ce problème, deux solutions sont envisageables. La première consiste à réaliser un masque à l'aide d'une résine photosensible et à l'appliquer au plus près de l'échantillon pour éviter les coulures et la création des ponts. Cependant, la relative fragilité mécanique de la micropoutre

libérée du substrat rend très difficile l'application d'un masque au plus près de la poutre et accroît les risques d'endommagement de celle-ci. La deuxième solution, qui a été retenue, consiste à déposer le film PEUT à la goutte à l'aide d'un dispenseur.



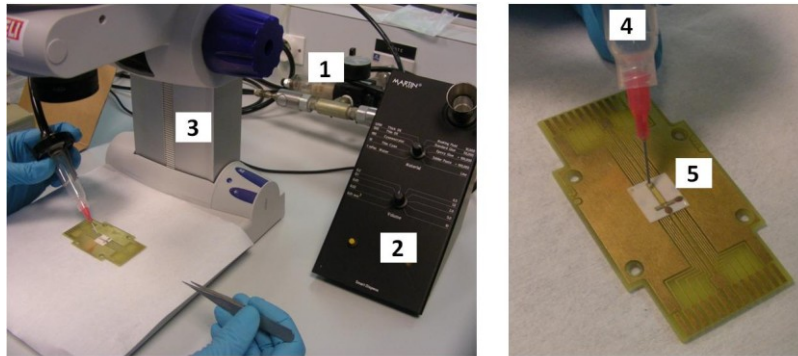
**Figure 3.4** Vue de côté d'une poutre PZT avec son électrode d'or couverte de PEUT : création d'un « pont » en PEUT entre la micropoutre et le substrat

### 3.3.2 Fonctionnalisation à l'aide d'un micro-dispenseur

La technique de structuration de couches à l'aide d'un micro-dispenseur consiste à réaliser le motif souhaité par dépôts successifs des microgouttes. Un micro-dispenseur est composé simplement d'une seringue et d'un système de contrôle de pression permettant de générer des gouttes dont le volume est contrôlé. Le positionnement se fait, ici, manuellement (Figure 3.5) mais il peut être intéressant de contrôler le déplacement en x et y.

Cette technique nécessite, au préalable, la dissolution du matériau à déposer dans un solvant qui servira de véhicule lors du dépôt. Le dépôt de polymères thermoplastiques ou de polymères thermodurcissables non réticulés sera possible à condition d'en adapter la concentration dans un solvant approprié afin d'obtenir la finesse de dépôt escomptée. La solution utilisée pour approvisionner la seringue est identique à la solution utilisée pour le spray, à savoir une solution de PEUT à 0,8% massique dans du dichlorométhane. Le volume des gouttes dispensées a été réglé à  $0,1\text{mm}^3$  et entre chaque goutte, un temps d'attente nécessaire à l'évaporation du solvant est respecté. Quelques secondes à une minute en fonction de l'épaisseur du dépôt peuvent suffire. Plusieurs gouttes sont déposées le long de l'électrode d'or, de manière à recouvrir entièrement celle-ci tout en formant une couche

uniforme. Cinq couches sont déposées de cette façon. Finalement, une étape d'étuvage d'une dizaine d'heures à 60°C permet d'éliminer les traces de dichlorométhane et d'eau restantes.

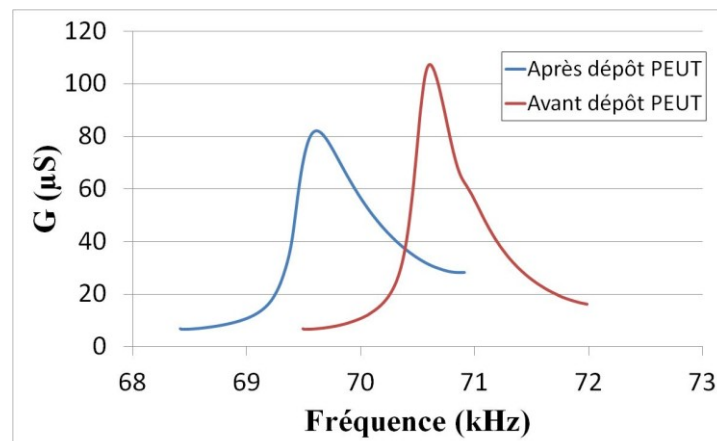


1. Contrôle de la pression d'alimentation
2. Boîtier de réglage du volume de goutte dispensé
3. Loupe binoculaire
4. Seringue contenant un mélange polymère -solvant.
5. Poutre câblée sur un support PCB

**Figure 3.5 Photos du dispositif de dépôt à la goutte du PEUT**

### 3.3.3 Modification de $f_{31}^{(n)}$ suite aux différents dépôts

Comme il est rappelé précédemment, le dépôt des couches sensibles s'accompagne d'une variation de la fréquence de résonance (Tableaux 3.1 et 3.2) et d'une baisse plus ou moins grande du facteur de qualité due à l'augmentation des pertes intrinsèques de la micropoutre. Cette variation de la fréquence de résonance est négative si la variation relative de la masse de la micropoutre est plus grande que celle de la rigidité de celle-ci comme le suggère l'expression (3.11). Pour l'ensemble des poutres testées, l'épaisseur de la couche sensible déposée est estimée à environ 30 $\mu$ m, à l'aide d'un profilomètre optique. A l'aide de cette valeur et en admettant que la rigidité de la poutre n'est pas affectée, le décalage en fréquence calculé est proche de la valeur expérimentale, ce qui confirme notre hypothèse.



**Figure 3.6 Décalage de la fréquence de résonance suite au dépôt de couche sensible (L=8mm / w=2mm / t=95 $\mu$ m, échantillon « PEUT3 »)**

TABLEAU 3.1 VARIATION DES FACTEURS DE QUALITE DES 2 PREMIERS MODES 31-LONGITUDINAUX SUITE AU DEPOT DES COUCHES SENSIBLES

	L / w / t (mm – mm - μm)	Q avant dépôt		Q après dépôt (kHz)		ΔQ/Q (%)	
		1 <sup>ère</sup> résonance	2 <sup>ème</sup> résonance	1 <sup>ère</sup> résonance	2 <sup>ème</sup> résonance	1 <sup>ère</sup> résonance	2 <sup>ème</sup> résonance
<b>PEUT 1</b>	8 - 2 - 95	195	-	169	-	<b>13,3</b>	-
<b>PEUT 2</b>	8 - 2 - 120	226	135	182	93	<b>19,5</b>	<b>31,1</b>
<b>PEUT 3</b>	8 - 2 - 95	185	140	142	106	<b>23,2</b>	<b>24,3</b>

TABLEAU 3.2 VARIATION DES FREQUENCES DE RESONANCE DES 2 PREMIERS MODES 31-LONGITUDINAUX SUITE AU DEPOT DES COUCHES SENSIBLES

	Avant dépôt (kHz)		Après dépôt (kHz)		Shift expérimental (kHz)		Shift théorique (kHz)	
	1 <sup>ère</sup> résonance	2 <sup>ème</sup> résonance	1 <sup>ère</sup> résonance	2 <sup>ème</sup> résonance	1 <sup>ère</sup> résonance	2 <sup>ème</sup> résonance	1 <sup>ère</sup> résonance	2 <sup>ème</sup> résonance
<b>PEUT 1</b>	63,925	190,940	62,895	188,074	<b>-1,030</b>	-2,866	<b>-0,942</b>	-2,825
<b>PEUT 2</b>	74,972	224,875	74,105	221,250	<b>-0,867</b>	-3,625	<b>-1,290</b>	-3,870
<b>PEUT 3</b>	70,605	211,528	69,609	209,052	<b>-0,996</b>	-2,476	<b>-1,147</b>	-3,440

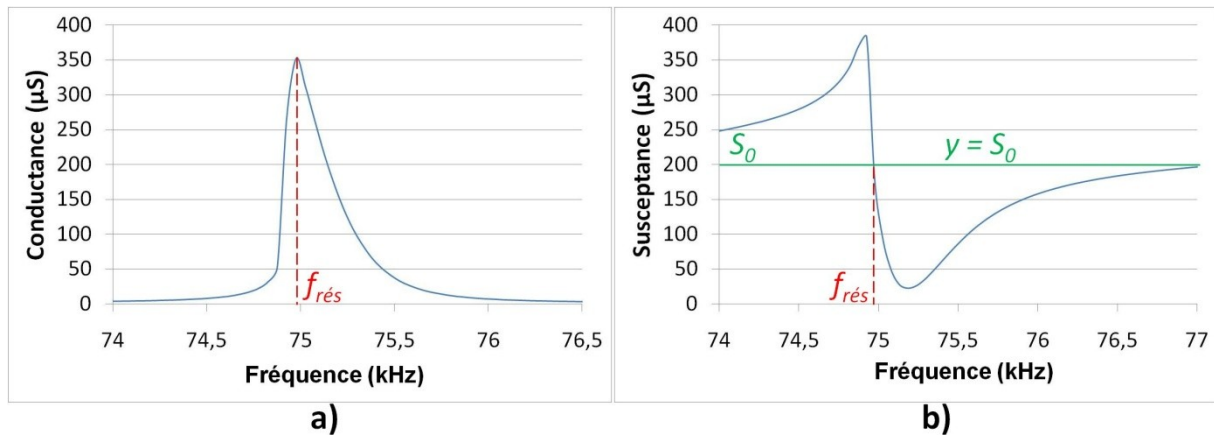
## 3.4 Conditions expérimentales de tests en milieu gazeux

### 3.4.1 Mesures électriques

Un impédancemètre *HP4194A* est utilisé pour l'acquisition des spectres d'admittances (autour de la fréquence de résonance du 1<sup>er</sup> ou du 2<sup>ème</sup> mode 31-longitudinal) comprenant une partie réelle : la conductance (Figure 3.7 a) et une partie imaginaire : la susceptance (Figure 3.7 b). Un programme *Labview* a été utilisé comme interface de commande de l'impédancemètre. Le programme réalisé permet le choix de la fréquence d'enregistrement des spectres d'admittances dont les données seront compilées dans un fichier texte. Le relevé régulier des spectres d'admittance permet de suivre l'évolution temporelle de la fréquence de résonance et ainsi suivre les différents phénomènes associés à la détection gazeuse. Il permet également de choisir le temps d'intégration et le nombre de points sur lequel le moyennage est effectué. Ces paramètres ont été fixés de façon à ce que le temps d'acquisition du spectre soit inférieur au temps d'enregistrement de ces derniers. Un temps d'intégration *moyen* et un nombre de points de moyennage de *16* ont été choisis, ce qui résulte en un temps d'acquisition d'un spectre de 1min15s. Et cette acquisition se fait toutes les deux minutes. La tension d'alimentation sinusoïdale ainsi que la tension de bias peuvent également être contrôlées. Elles sont fixées respectivement à 0,5V et 0V.

Une fois l'enregistrement des spectres terminés, il convient pour chaque couple de spectres *conductance / susceptance* d'extraire la fréquence de résonance. Cette dernière est déterminée à t=0min par la mesure de la fréquence correspondant au sommet du spectre de

conductance. La susceptance correspondant à cette 1<sup>ère</sup> fréquence de résonance  $S_0$  est relevée (Figure 3.5). Pour les spectres suivants ( $t=2\text{min}$ ,  $t=4\text{min}...$ ), la fréquence de résonance est déterminée à partir de l'abscisse du point d'intersection entre la droite  $y=S_0$  et la courbe décrivant l'évolution de la susceptance en fonction de la fréquence. Cette méthode de détermination de la fréquence de résonance, générant moins de bruit et par voie de conséquence plus précise, est préférée à la celle consistant à suivre l'évolution de la fréquence du pic de conductance.



**Figure 3.7 Exemple de spectre d'admittance à  $t=0\text{min}$  a) partie réelle b) partie imaginaire (poutre de dimension  $L=8\text{mm}$   $w=2\text{mm}$  et  $t=120\mu\text{m}$ )**

### 3.4.2 Cellule de tests

La cellule utilisée pour les tests sous gaz est une cellule en téflon équipée de raccords gaz inox pour l'entrée et la sortie des gaz. La chambre de mesure de cette cellule a un volume de  $500\text{mm}^3$ . Les raccords gaz sont reliés à des tuyaux souples type rilsan ou téflon de diamètre extérieur 6mm (Figure 3.8).

La connexion électrique entre la poutre placée dans la chambre de mesure et l'extérieur de la cellule se fait par l'intermédiaire d'un substrat PCB (Figure 3.9 (a)). Sur la partie extérieure de ce PCB, un cordon type nappe électrique est enfiché, permettant ainsi d'acheminer les signaux alternatifs vers l'analyseur d'impédance et vice-versa (Figure 3.8).

Sur ce PCB, seulement deux pistes seront utilisées et reliées aux électrodes supérieure et inférieure de la poutre PZT. Cette connexion a, dans un premier temps, été faite en collant le substrat d'alumine supportant la micropoutre sur le PCB (colle polymère *ESL240*, polymérisée 30min à  $120^\circ\text{C}$ ), puis en reliant les électrodes de la poutre à celles du PCB grâce à deux fils d'argent de diamètre  $100\mu\text{m}$  collés avec une encre polymère chargée à l'argent *ESL1901S* (Polymérisation 20min à  $120^\circ\text{C}$ ) (Figure 3.9 (b)).



Une fois la connexion électrique entre poutre et PCB effectuée, le « capot » de la cellule en téflon est fermé sur le PCB grâce à quatre vis insérées dans les quatre trous du substrat PCB. L'étanchéité vis-à-vis de l'extérieur est assurée à l'aide d'un joint situé entre le capot et le « fond » de cellule.

Les premières mesures de fréquence de résonance relevées par l'analyseur d'impédance montrent des dérives importantes dans le temps. Ceci a été attribué aux contraintes subies par le PCB dans la cellule de test qui sont ensuite transmises au substrat d'alumine. Ces contraintes déforment le plot d'encastrement et modifient les conditions d'encastrement. Ceci se traduit par un shift fréquentiel important compris entre 0,5kHz et 1kHz ainsi qu'une baisse de l'amplitude du pic de conductance à la résonance (Figure 3.10). La relaxation très lente de ces contraintes entraîne, par la suite, une dérive continue de la fréquence de résonance.

De ce fait, une autre option de maintien du substrat sur le PCB a été envisagée. Le PCB a été creusé sur une profondeur de 0,25mm (épaisseur du substrat d'alumine) sur une surface permettant d'avoir un jeu latéral de 0,5mm (Figure 3.9 (c)). Dans cette configuration le substrat n'est plus collé au PCB mais simplement posé. Cette solution permet de s'affranchir de la dérive importante de la fréquence de résonance susceptible de perturber d'une manière significative les mesures.

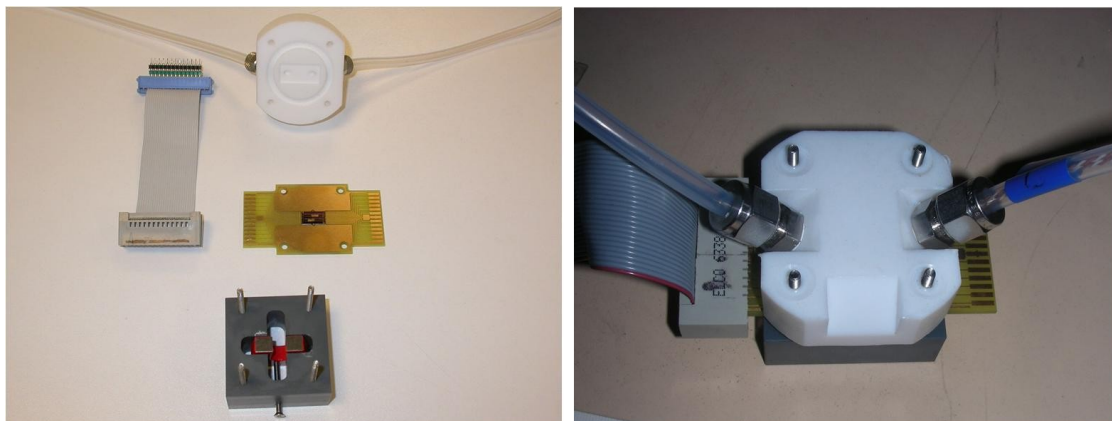


Figure 3.8 Cellule de test (a) vue éclatée (b) vue d'ensemble

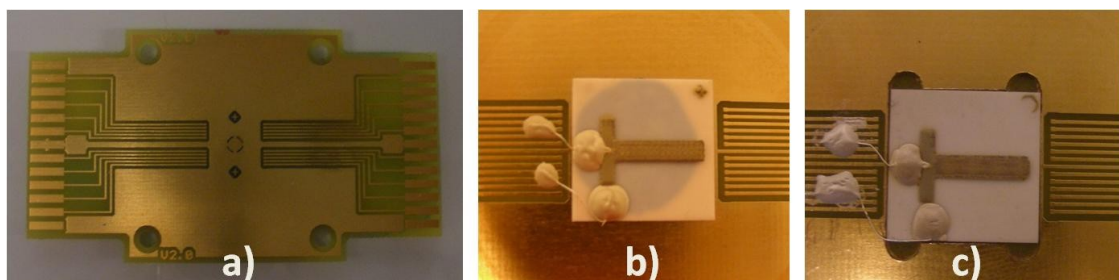


Figure 3.9 (a) PCB vierge (b) PCB avec micropoutre collée (c) PCB creusé avec micropoutre calée mais non collée

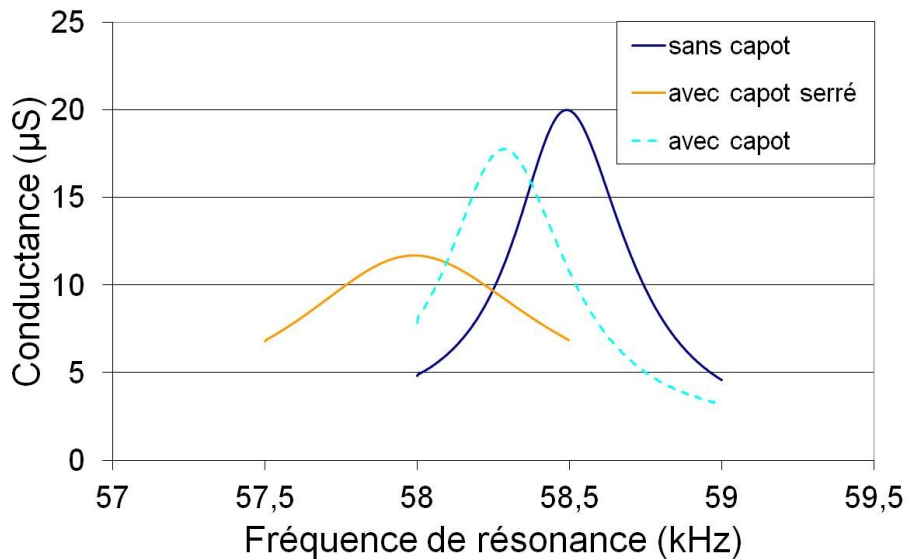


Figure 3.10 Shift du pic de résonance du 1<sup>er</sup> mode 31-longitudinal lié à la cellule de test

### 3.4.3 Tests sous gaz

#### 3.4.3.1 Ligne à gaz

Les tests sous gaz ont été réalisés grâce à une ligne à gaz entièrement automatisée [18] (Figure 3.13) rénovée en 2009. Les débits des différents gaz, ainsi que leur concentration dans un gaz vecteur (azote pour la totalité des tests réalisés) sont pilotés par un programme *LabVIEW* de commande du réseau (Figure 3.11) et contrôlés grâce à un jeu de régulateurs de débits massiques, de vannes pneumatiques, d'électrovannes (Figures 3.12 et 3.13). Le débit de gaz vecteur air ou azote peut varier de 10mL/min à 1000mL/min.

Des gaz tels que l'hélium, le gaz carbonique, l'hydrogène ou le méthane stockés dans des bouteilles (gaz dilués) à l'extérieur du bâtiment (Figure 3.13 (c)) permettent de générer des mélanges binaires ou ternaires avec comme gaz vecteur l'azote ou l'air.

Par exemple, un mélange binaire hydrogène/azote de concentration comprise entre 0,2% et 5% peut être introduit dans la cellule de tests du capteur, en utilisant une bouteille de 10m<sup>3</sup> d'hydrogène/azote dont la concentration nominale d'hydrogène est de 5% molaire. Le mélange est ensuite acheminé jusqu'à un détendeur réglé à une pression de 4 bars.



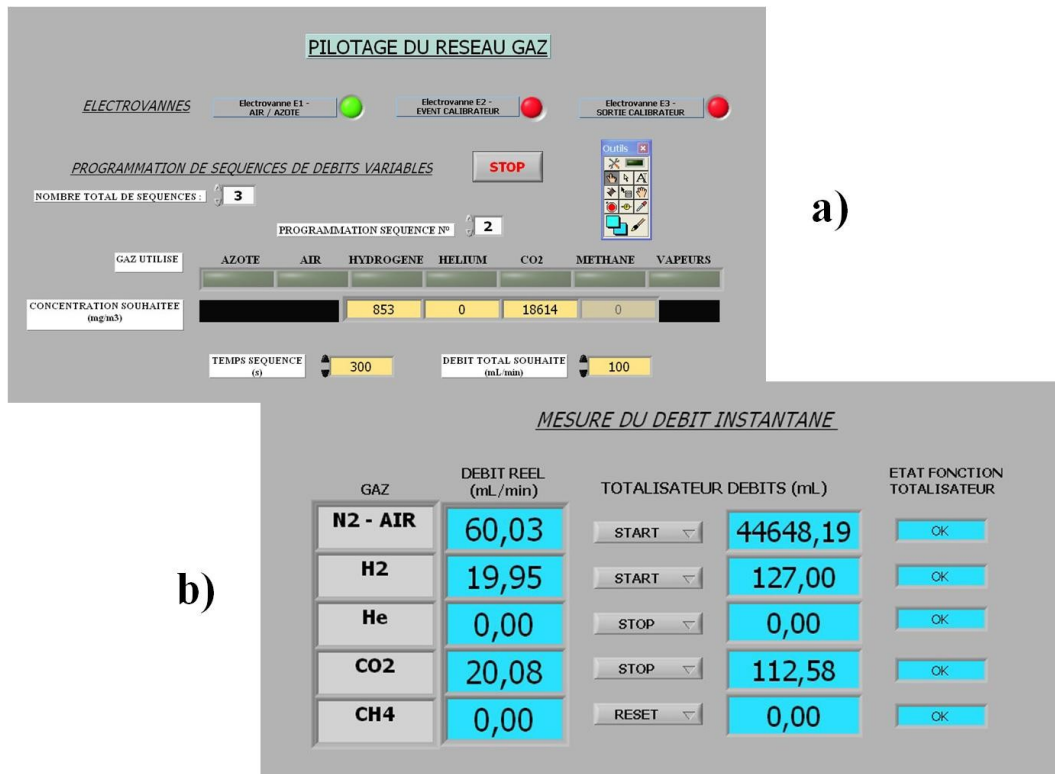


Figure 3.11 Faces avant du programme de pilotage (Labview) (a) Programmation d'une séquence de pilotage. (b) Lecture des débits instantanés et totalisateur de débits.

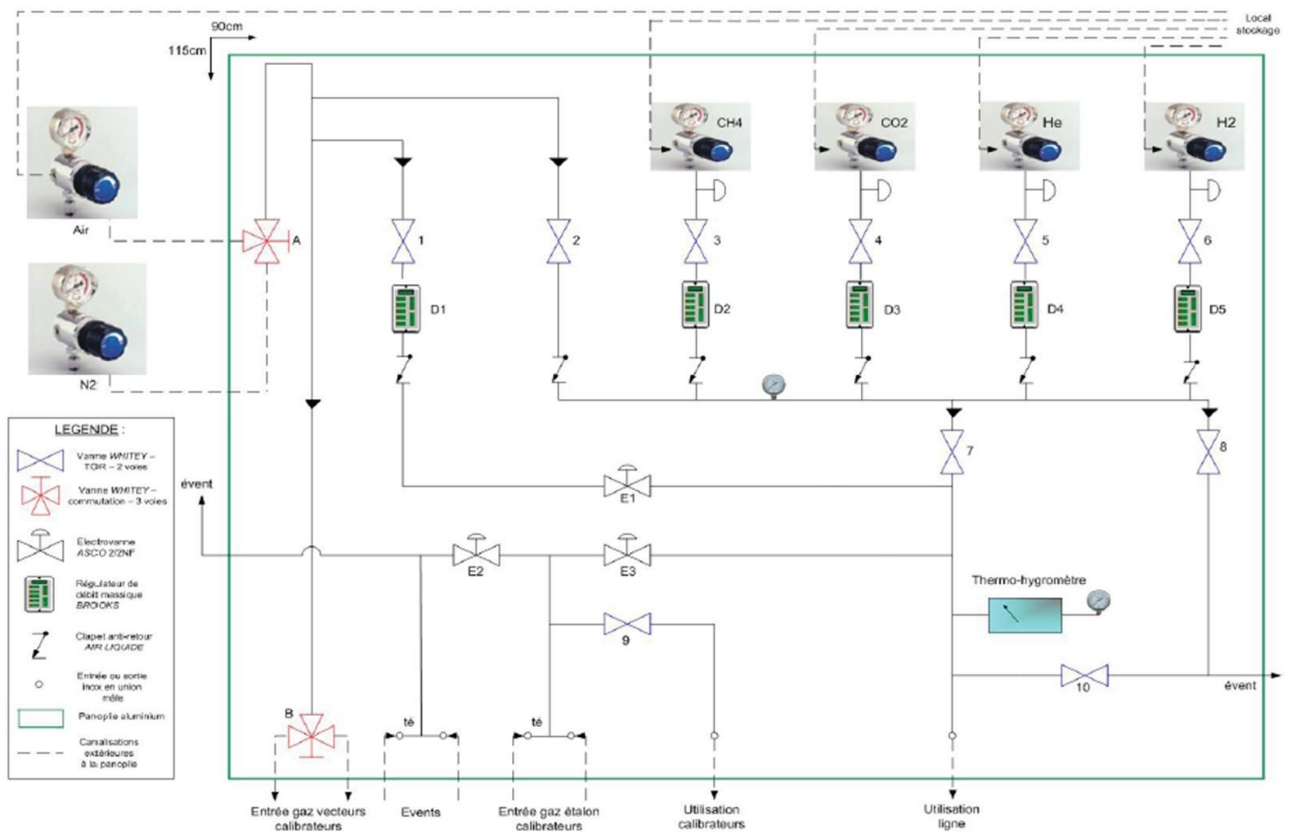
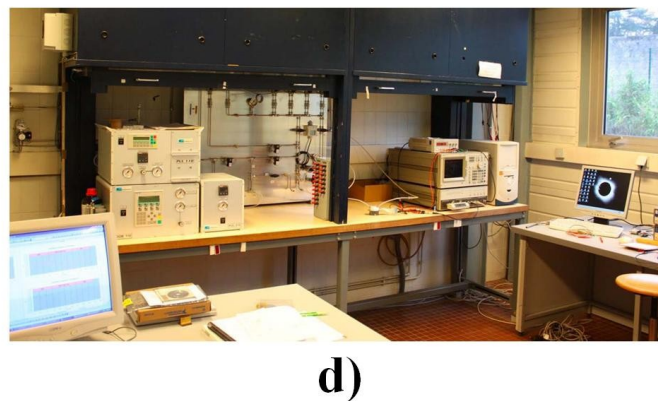
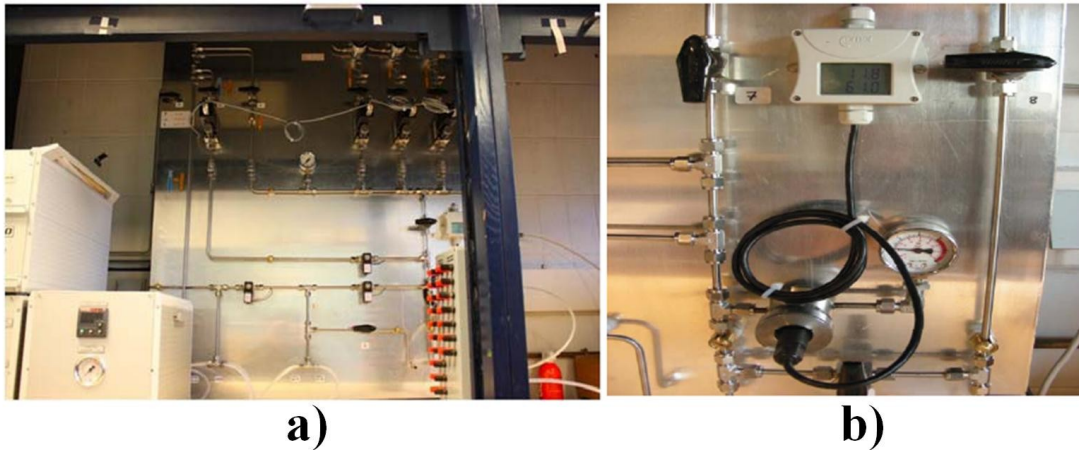


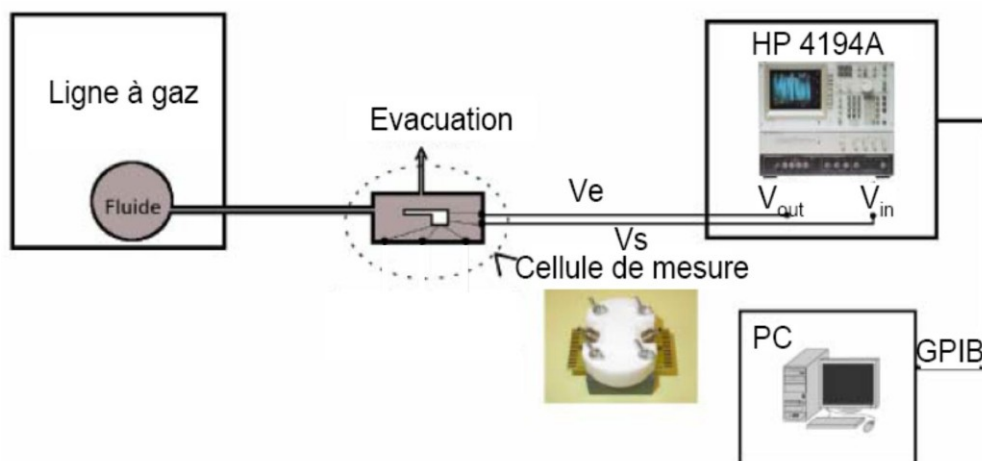
Figure 3.12 Schéma de la ligne à gaz

Certains des gaz utilisés sont inflammables (méthane ou hydrogène). Pour cette raison, ils ne seront jamais utilisés purs mais en solution dans l'azote ou l'air. Par exemple, la limite inférieure d'explosivité de l'hydrogène dans l'azote étant de 5,7% le mélange hydrogène/azote à 5% qui a été utilisé peut être considéré comme inerte. Toujours dans un souci de sécurité de l'utilisateur, trois lignes d'évent permettant l'évacuation des gaz au niveau du toit ont été prévues.



**Figure 3.13 (a) Générateurs de mélanges gazeux (b) Thermo-hygromètre et manomètre de la ligne à gaz (c) Local de stockage de bouteilles de gaz (d) Banc de mesure complet de la salle « réseau gaz »**

Le fonctionnement global de l'installation est parfaitement résumé par le schéma de principe en figure 3.14.

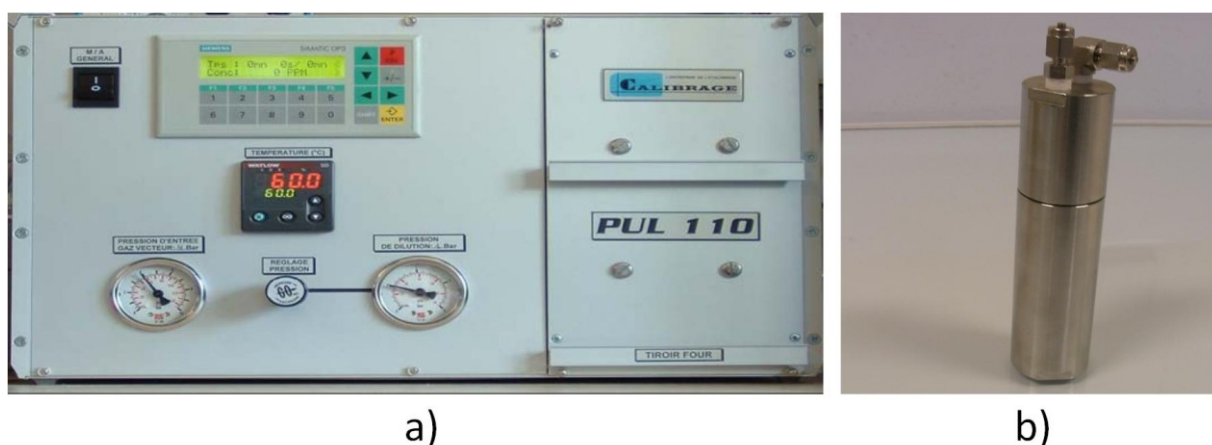


**Figure 3.14 Schéma de principe de l'installation complète**

Enfin, pour générer des vapeurs de toluène ou d'éthanol, un générateur de vapeur est utilisé. Pour le cas de vapeurs d'eau, une cellule de test particulière, dans laquelle le taux d'humidité est contrôlé, est utilisée. La description des ces deux systèmes de génération de vapeurs est donnée dans les paragraphes suivants.

### 3.4.3.2 Génération de toluène

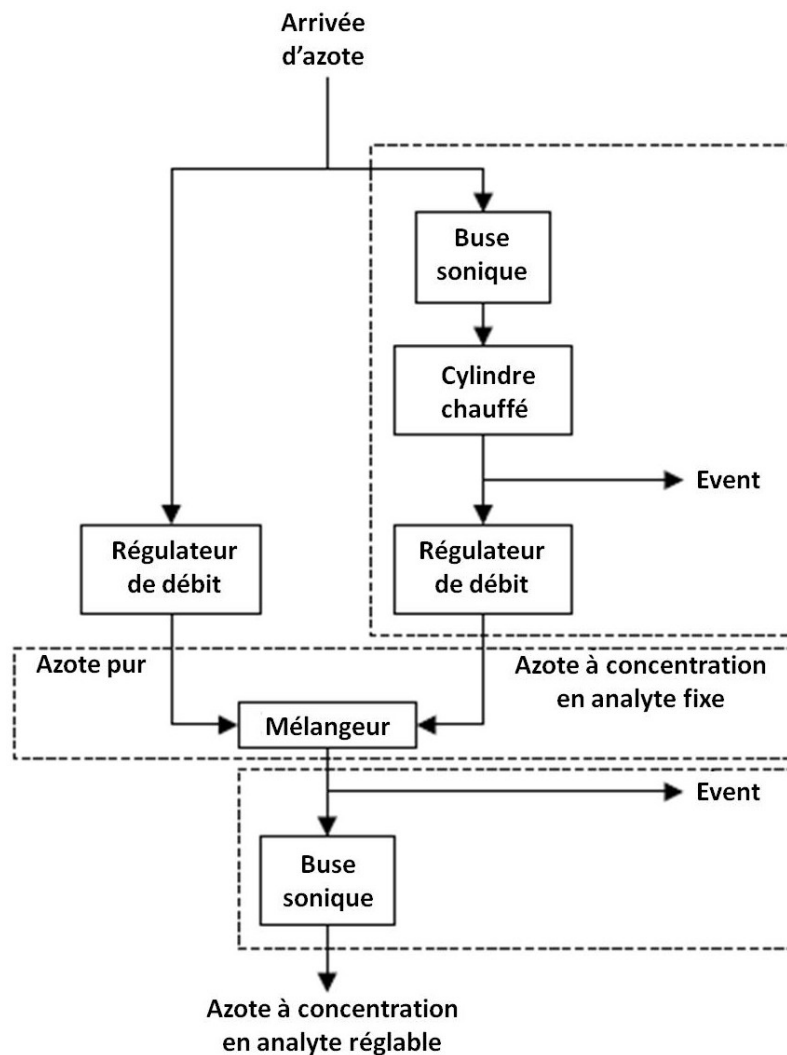
La génération des vapeurs de toluène tout comme celles d'autres vapeurs comme l'éthanol est assurée par un équipement fabriqué par la société Calibrage (voir photographie en figure 3.15 (a) et schéma de principe en figure 3.16). Cet équipement est composé d'une partie basée sur un four assurant la génération d'une vapeur à concentration donnée et à débit donné, d'un étage de dilution afin de pouvoir ajuster la concentration de la vapeur dans un gaz porteur (l'azote généralement) puis d'un étage de régulation de débit.



**Figure 3.15 a) Générateur de vapeurs de type PUL110 b) saturateur**

Le four assurant la génération de la vapeur chauffe un cylindre (saturateur – Figure 3.15 (b)) rempli par l'analyte désiré (éthanol ou toluène) en phase liquide qui est balayé par un flux d'azote à débit fixe de l'ordre de 100mL/min régulé par une buse sonique. On obtient

ainsi un gaz à débit fixe dont la concentration en analyte est fixe et dépend de la température du four. La concentration ainsi générée est certifiée par le fabricant à une température donnée et correspond donc à la concentration maximale qu'il est possible de générer. Afin de disposer d'une concentration variable, une partie du gaz en sortie du four est dilué avec de l'azote. Ainsi, en ajustant la quantité d'azote ajoutée, la concentration résultante est maîtrisée. Il est à noter que la concentration gazeuse de 8ppm de toluène constitue la concentration de référence avec notre équipement.



**Figure 3.16 Schéma de principe du générateur de vapeur**

Un dernier étage vient ensuite prélever un certain débit du gaz à concentration variable afin d'obtenir le gaz utile à débit fixe et dont la concentration en analyte est réglable. Cette concentration est garantie par le fabricant à 6% près. L'ensemble est piloté par un automate programmable qui permet la génération de séquences d'échelons de concentrations, programmées grâce à un pupitre de commande. Les gammes de concentration qui peuvent être générées par le générateur de vapeur PUL110 dépendent de la température à laquelle est

chauffé le liquide (éthanol ou toluène). Dans notre cas, des concentrations comprises entre  $30\text{mg.m}^{-3}$  et  $5000\text{mg.m}^{-3}$  peuvent être générées. D'autre part, il est à noter que la durée maximale programmable d'un échelon de concentration est de 54 minutes.

### 3.4.3.3 Génération de vapeur d'eau

Une cellule de test commerciale (Figure 3.17) à l'intérieur de laquelle le taux d'humidité et la température sont contrôlés (système *VGI MEMS* de *Surface Measurement Systems*) a été utilisée. Le taux d'humidité relative peut varier entre 0.5% et 95 %, sous condition de la pureté du flux d'azote utilisé pour alimenter le dispositif. L'appareil présente une précision de 1% d'humidité relative et l'avantage de transiter très rapidement entre deux niveaux d'humidité relative. Son principe de fonctionnement est basé sur le mélange entre un flux d'azote sec et un flux d'azote saturé en humidité. Le dosage entre les deux flux conduit au taux d'humidité relative désiré. Le dispositif comporte une cellule de test avec une chambre d'environ  $40\text{ cm}^3$  (Figure 3.17) où l'atmosphère est contrôlée. La carte PCB comprenant les puces à tester est disposée dans la chambre, son extrémité demeure à l'extérieur pour réaliser la connexion avec l'appareil de mesure de l'impédance.

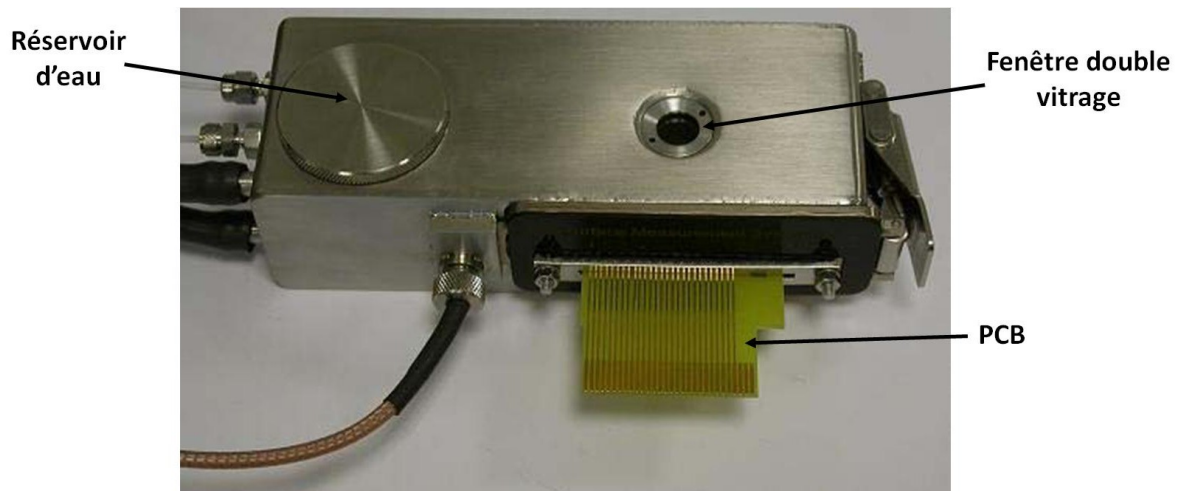


Figure 3.17 Chambre de test sous humidité contrôlable avec PCB

## 3.4.4 Paramètres expérimentaux influant sur la mesure

### 3.4.4.1 Stabilisation de la micropoutre

Des premiers essais en cellule avec un débit gazeux de  $100\text{ml/min}$  montrent que la poutre présente une forte variation de sa fréquence de résonance (dérive de  $200\text{Hz}$  à  $500\text{Hz}$ ) pendant les premières heures de test. La figure 3.18 montre qu'elle ne peut être attribuée à l'évolution sinusoïdale de température mesurée avec deux thermocouples placés dans la cellule de test, au plus près de l'échantillon. En revanche, cette variation de fréquence peut



s'expliquer par une relaxation progressive des contraintes accumulées lors des traitements thermiques subies par la poutre. La poutre semble se stabiliser après 24h, les variations observées par la suite étant liées cette fois-ci à la variation de température.

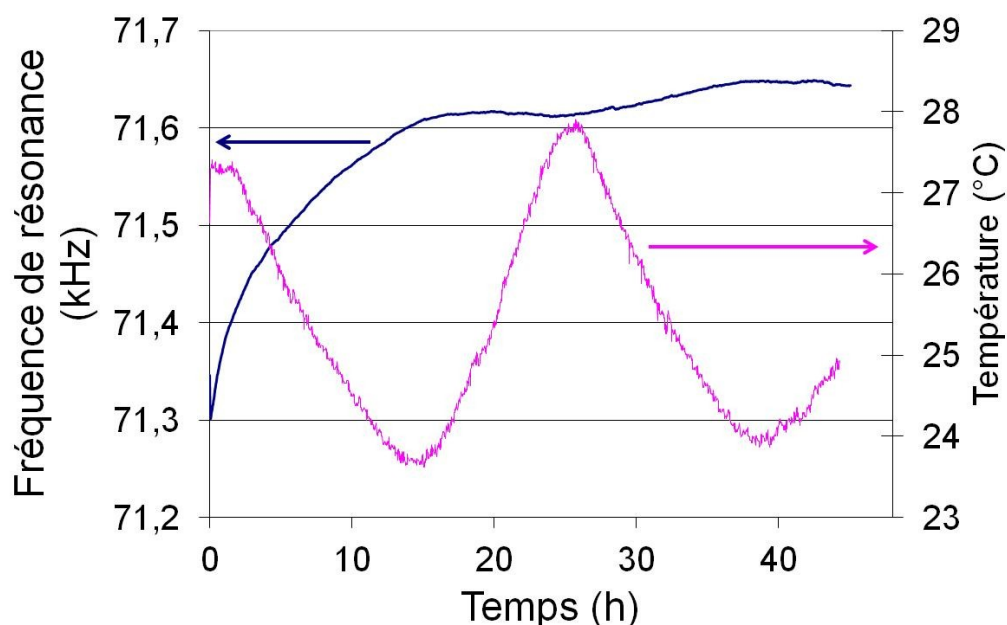


Figure 3.18 Evolution de la fréquence de résonance 31-longitudinale et de la température sur une durée de 48h pour une poutre de dimensions  $L=8\text{mm}$  /  $w=2\text{mm}$  /  $t=95\mu\text{m}$

### 3.4.4.2 Effet du débit gazeux

Le débit utilisé pour la totalité des tests est de 100mL/min. L'incertitude sur cette valeur de débit est de 0,1ml/min lorsque des débitmètres massiques sont utilisés. Par contre, lorsque le générateur de vapeur est utilisé, le constructeur ne garantit qu'un débit contrôlé à 10mL/min. Dans le cas où le débit a une influence importante sur la fréquence de résonance, la conséquence de cette fluctuation du débit est un bruit de mesure accru. De fait, il est important de contrôler l'influence du débit d'azote sur la fréquence de résonance (Tableau 3.3). La figure 3.19 montre que la fréquence de résonance se stabilise autour d'une valeur moyenne de 70899Hz pour un débit de 20ml/min maintenu pendant 60 minutes. Le passage à un débit de 100ml/min induit un shift négatif de la fréquence de résonance de l'ordre de 4Hz.

TABLEAU 3. 3 CYCLE DE DEBITS UTILISES LORS DU TEST

Durées (min)	60	15	15	15	15	15	15	15	60
Débit (mL/min)	20	40	60	80	100	80	60	40	20

Cependant, pour des débits compris entre 80ml/min et 100ml/min, il semble que le bruit de la mesure soit supérieur au shift fréquentiel induit par la variation de débit. Or,

compte tenu de l'incertitude maximale de 10ml/min pour les tests réalisés avec le générateur de vapeur *PUL110*, l'influence du débit sur la résonance est négligeable par comparaison au bruit de mesure et à celle de la température.

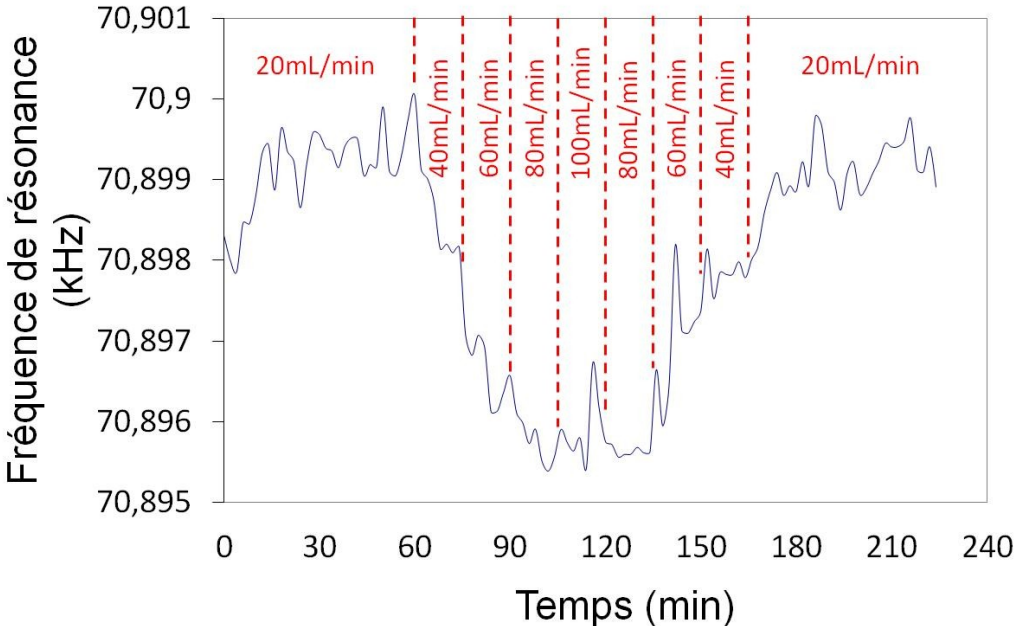


Figure 3.19 Effet du débit sur la fréquence de résonance

**3.4.4.3 Evaluation du bruit de mesure**

La détermination du bruit de mesure est importante pour le calcul de la limite de détection. Pour l'ensemble des mesures effectuées le bruit est déterminé sur une plage temporelle de 20min. Sur cette période, le bruit a été défini comme l'amplitude maximale de la vibration fréquentielle (Figure 3.20).

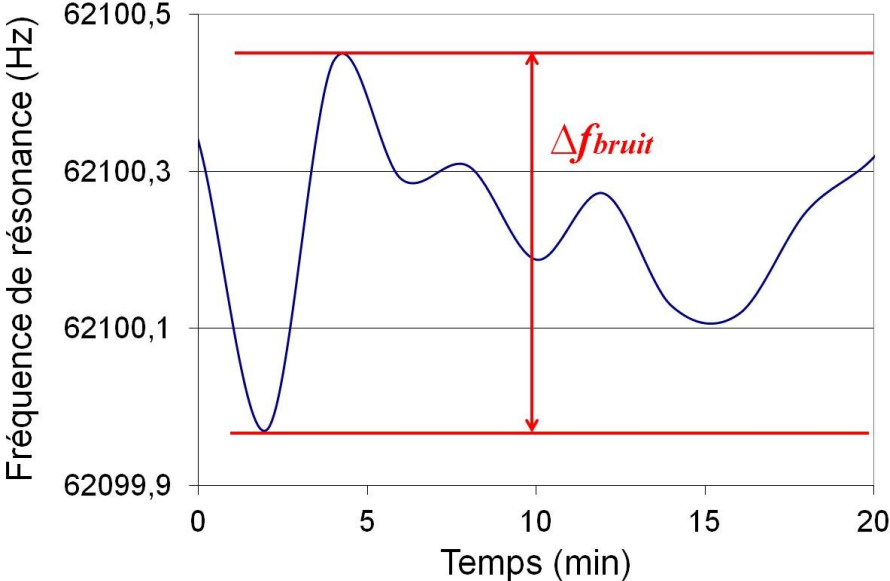


Figure 3.20 Evaluation du bruit de la mesure

### 3.4.5 Récapitulatif sur les conditions expérimentales des tests

Pour l'ensemble des tests réalisés dans la suite de ce chapitre, le protocole suivant a été suivi :

- le PCB utilisé est creusé et la poutre juste posée dans l'encoche réalisée.
- le débit gazeux d'azote est de 100mL/min, ce qui permet un renouvellement du gaz dans la cellule en 300ms
- la tension d'alimentation est de 0,5V, avec un bias nul
- pour chaque poutre, une stabilisation de 24h est respectée avant la première utilisation
- les protocoles d'envoi du gaz polluant (concentration, durée d'envoi) sont définis pour chaque test
- le temps d'acquisition d'un spectre est fixé à 2 minutes. A noter que les courbes de fréquence en fonction du temps ne donnent des informations sur les temps de réponse que s'ils sont supérieurs à 2min
- un suivi de la température est réalisé avec à deux thermocouples placés au plus près de l'échantillon. Dans tous les tests qui suivent, une correction en température est réalisée pour annuler la dérive fréquentielle. Pour cette correction, la courbe de température a été fittée par une simple courbe polynomiale d'ordre 3 ou 4 :

$$T(t) = at^4 + bt^3 + ct^2 + dt + e \quad (3.16)$$

où  $T$  est la température,  $t$  le temps, et  $a, b, c, d, e$  des coefficients propres à la courbe temporelle mesurée.

La correction en température est ensuite appliquée :

$$f_{31,c}(t) = f_{31,nc}(t) - S_{th}T(t) \quad (3.17)$$

où  $f_{31,c}$  est la fréquence de résonance tenant compte de la correction en température,  $f_{31,nc}$  la fréquence de résonance non corrigée et  $S_{th}$  la sensibilité thermique évaluée pour chaque poutre.

## 3.5 Test sous toluène

Avant d'effectuer le test sous toluène de la micropoutre fonctionnalisée à l'aide du PEUT, nous testons la poutre sans couche afin d'avoir un signal « référence ».



### 3.5.1 Tests sans couche sensible

Les essais sont réalisés pour deux concentrations de toluène, 790 et 1318ppm, avec une poutre de dimension  $8 \times 2 \times 0,12 \text{mm}^3$ . La micropoutre sans couche sensible est « sensible » aux changements de concentrations avec un même décalage en fréquence positif du 1<sup>er</sup> mode 31-longitudinal ( $< 5 \text{Hz}$ ) pour 790ppm ou 1318ppm inférieur à (Figure 3.21). Ces décalages fréquentiels ne peuvent être expliqués par un effet de densité/viscosité du gaz environnant puisque le passage de l'azote pur au toluène pur induirait un décalage fréquentiel de  $-0,07 \text{Hz}$  seulement, en se basant sur les formules (3.2) et (3.4) avec  $\eta_{\text{toluène}} = 7,04 \cdot 10^{-3} \text{cP}$  et  $\rho_{\text{toluène}} = 3,8 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$  pour le toluène et  $\eta_{\text{azote}} = 16,3 \cdot 10^{-3} \text{cP}$  et  $\rho_{\text{azote}} = 1,2 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Ces variations, du même ordre de grandeur que celles obtenues pour une variation de  $1^\circ \text{C}$  (de l'ordre de 6-9Hz), ne nous paraissent toutefois pas assez significatives pour en tenir compte pour les tests avec couche sensible PEUT. D'autre part, les constantes de temps élevées nous laissent penser que le toluène se sorbe lentement dans la couche de PZT, et la désorption est tout aussi lente et cela influe principalement sur la rigidité de la poutre (formule 3.10). L'influence de la porosité des poutres sur les phénomènes de détection sera mise en évidence ultérieurement.

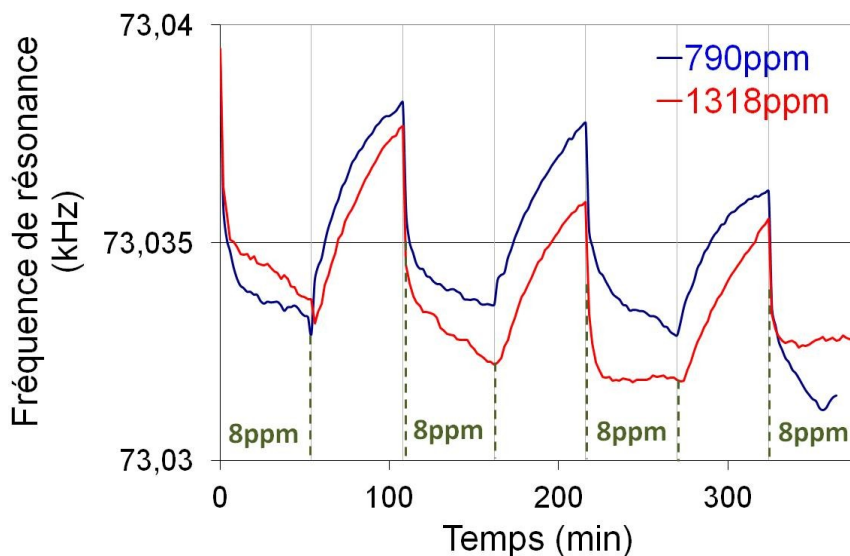


Figure 3.21 Evolution de la fréquence de résonance du premier mode 31-longitudinal en fonction du temps, pour différentes concentrations de toluène (passage de 8ppm à 790ppm ou 1318ppm toutes les 54min et vice-versa) - poutre ( $L=8 \text{mm}$  /  $w=2 \text{mm}$  /  $t=120 \mu\text{m}$ ) sans PEUT

### 3.5.2 Tests avec couche sensible PEUT

Dans cette partie, la détection de toluène à l'aide de micropoutres fonctionnalisées est réalisée sur les deux premiers modes de détection 31-longitudinaux. Les résultats sont comparés à ceux du modèle analytique décrit en paragraphe 3.2.3.3 et ceux présentés dans la littérature.

### 3.5.2.1 Premier mode 31-longitudinal

Afin d'estimer la sensibilité du capteur, la limite de détection et la reproductibilité de la réponse, trois séries de tests sont effectuées pour une même poutre appelée A de dimension  $8 \times 2 \times 0,095 \text{ mm}^3$ , avec différentes concentrations de toluène (Figure 3.22, 3.23 et 3.24), puis un nouveau test avec différentes concentrations est réalisé pour une autre poutre de même dimension appelée B. La courbe de sensibilité est tracée pour les deux poutres testées (Figure 3.25).

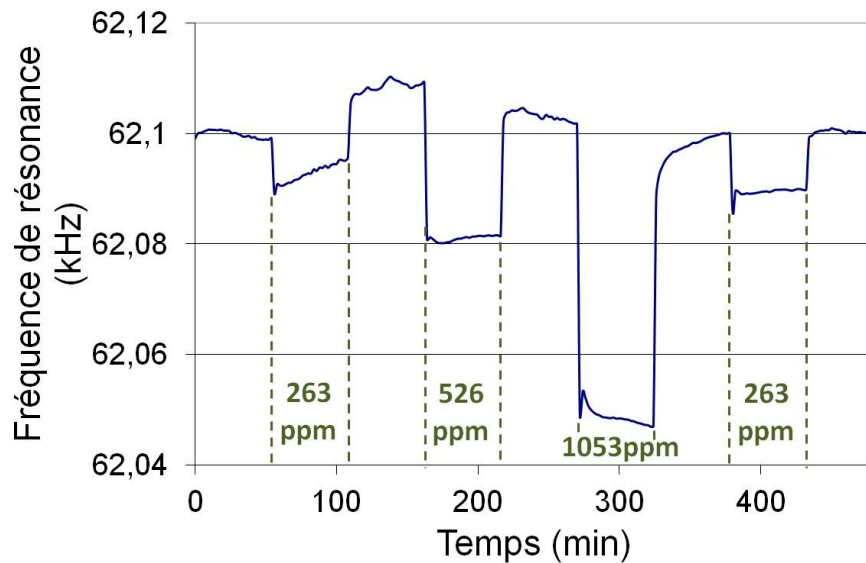


Figure 3.22 Evolution de la fréquence de résonance du premier mode 31-longitudinal en fonction du temps, pour différentes concentrations de toluène (passage de 8ppm à xppm toutes les 54min et vice-versa) pour la poutre A de dimensions  $L=8\text{mm} / w=2\text{mm} / t=95\mu\text{m}$

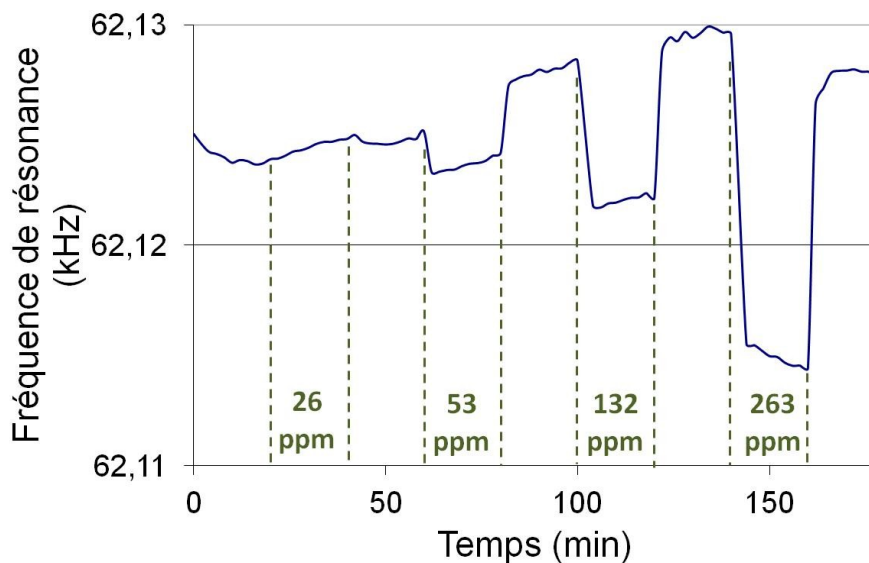
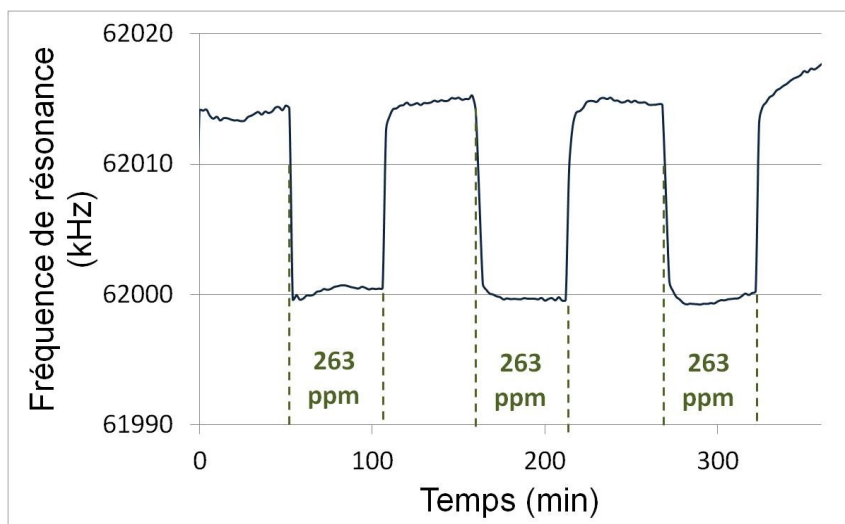
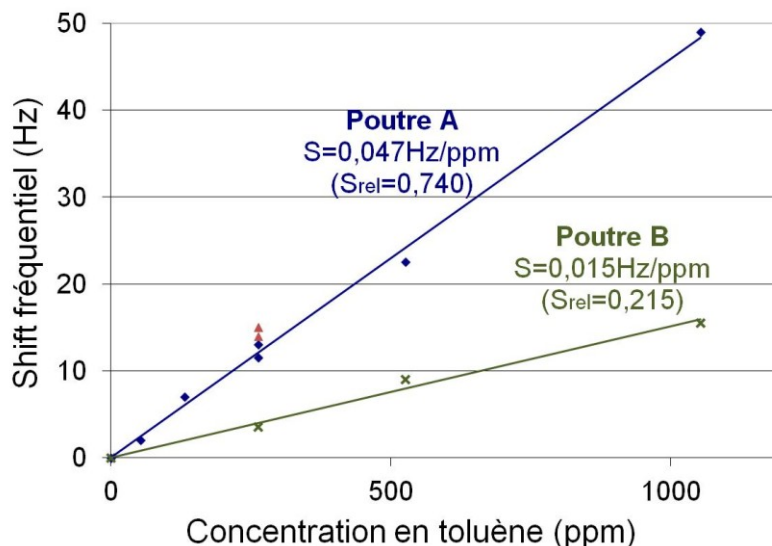


Figure 3.23 Evolution de la fréquence de résonance du premier mode 31-longitudinal en fonction du temps, pour différentes concentrations de toluène (passage de 8ppm à xppm toutes les 20min et vice-versa) pour la poutre A



**Figure 3.24 Evolution de la fréquence de résonance du premier mode 31-longitudinal en fonction du temps, pour différentes concentrations de toluène (passage de 8ppm à 263ppm toutes les 20min et vice-versa) pour la poutre A**



**Figure 3.25 Evaluation de la sensibilité et de la sensibilité relative des poutres A et B (L=8mm / w=2mm / t=95µm)**

Les résultats obtenus avec la poutre A montrent que l'on obtient une bonne reproductibilité de la réponse pour un échelon de concentration donné (cas 263ppm de la figure 3.24) malgré une dérive lente de la ligne de base observée. Les fluctuations sur la fréquence de résonance peuvent être liées à l'incertitude de 6% sur la concentration de sortie en analyte. Il est à noter que pour de fortes concentrations de toluène 1063ppm la cinétique de réponse n'est pas symétrique avec un temps de désorption plus long que celui de l'absorption, alors qu'une réponse symétrique et plus rapide est observée pour de plus faibles concentrations (Figure 3.22).

Les sensibilités moyennes obtenues pour les deux poutres A et B sont respectivement d'environ  $S_A=0,047\text{Hz/ppm}$  ( $S_{A,\text{rel}}=0,740$ ) et  $S_B=0,015\text{Hz/ppm}$  ( $S_{B,\text{rel}}=0,215$ ). Les différences de sensibilités observées pour ces poutres pourraient être liées aux différences d'homogénéité du dépôt de PEUT influençant sur les propriétés absorbantes de la couche. Sur les bases de ces valeurs et du bruit (autour de 0,4Hz) il est possible de calculer la limite de détection (LOD) d'après la formule (3.15) donnée précédemment. Des valeurs respectives de 26ppm et 80ppm ont été obtenues pour les poutres A et B. Si expérimentalement, aucun décalage n'est observé pour la poutre A lors du passage de 8ppm à 26ppm (Figure 3.23), le passage de 8ppm à 53ppm induit un décalage fréquentiel parfaitement mesurable. On retrouve donc expérimentalement une valeur de LOD du même ordre de grandeur que celle calculée.

### 3.5.2.2 Comparaison entre les 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> modes 31-longitudinaux

Dans cette partie la poutre B ( $L=8\text{mm}$  /  $w=2\text{mm}$  /  $t=95\mu\text{m}$ ) a été utilisée. Le cycle de concentrations de toluène ci-dessous est utilisé avec les 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> modes 31-longitudinaux :

TABLEAU 3. 4 CYCLE DES CONCENTRATIONS EN TOLUENE IMPOSE A LA MICROPOUTRE (263 A 1053PPM)

Durées (min)	54	54	54	54	54	54	54	54	54
Concentration en toluène (ppm)	8	263	8	526	8	1053	8	263	8

Les courbes relatives aux deux modes de résonance 31-longitudinal ont été superposées sur la figure 3.26 et les variations relatives de fréquence de résonance ont été reportées en fonction de la concentration en toluène en figure 3.27.

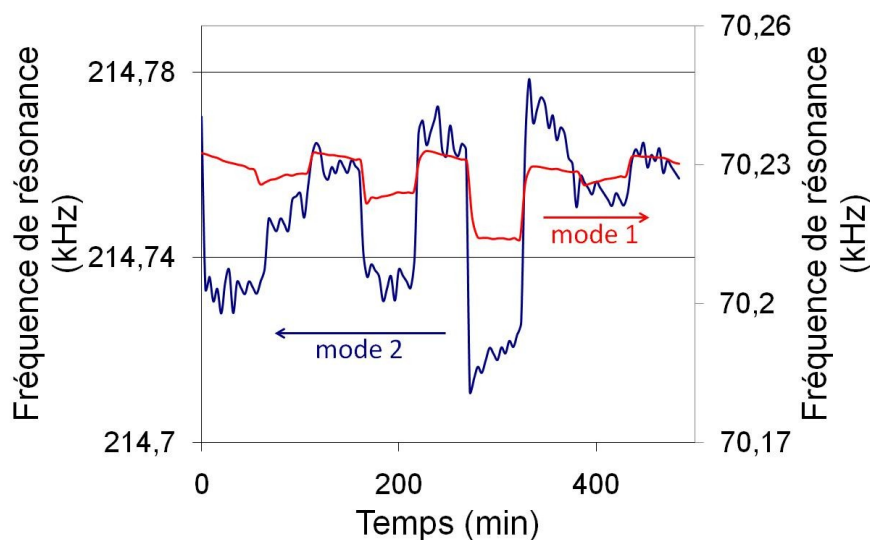
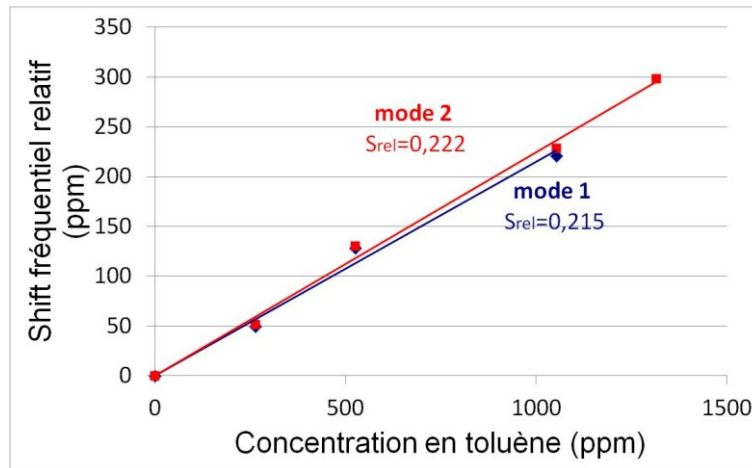


Figure 3.26 Comparaison des réponses temporelles des 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> modes 31-longitudinaux, poutre B ( $L=8\text{mm}$  /  $w=2\text{mm}$  /  $t=95\mu\text{m}$ )



**Figure 3.27 Comparaison entre les sensibilités relatives obtenues pour les 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> modes 31-longitudinaux de la poutre B (L=8mm / w=2mm / t=95µm)**

L'utilisation du 2<sup>ème</sup> mode permet d'obtenir de meilleures sensibilités en absolu du fait d'une plus haute fréquence de travail. La sensibilité relative est, cependant, identique pour les deux modes 31-longitudinaux aux incertitudes de mesure près, ce qui conforte la théorie puisque la sensibilité est proportionnelle à la fréquence. Le signal associé au 1<sup>er</sup> mode apparaît très peu bruité comparé à celui associé au 2<sup>ème</sup> mode avec des bruits de mesure respectifs estimés à 0,4Hz et 5Hz et ce malgré l'utilisation de paramètres de moyennage de courbes à l'impédancemètre identiques (temps d'intégration moyen et moyennage sur 16 points). A partir des sensibilités respectives (Figure 3.27) et du bruit, le calcul des limites de détection donne respectivement des valeurs 80ppm dans le 1<sup>er</sup> mode et de 310ppm pour le 2<sup>ème</sup> mode.

### 3.5.2.3 Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle analytique

Les sensibilités théoriques attendues pour ces deux poutres sont calculées à partir de l'équation (3.13) et des paramètres mécaniques, physiques et géométriques relatives à chacune d'elles.

Les paramètres suivants,  $\rho_{Au}=18500\text{kg.m}^{-3}$  et  $t_{Au}=7\mu\text{m}$  pour la couche d'or  $\rho_P=6000\text{kg.m}^{-3}$  et  $t_P=80\mu\text{m}$  pour la couche de PZT, sont obtenus pour les poutres A et B. Les épaisseurs sont mesurées à l'aide d'images MEB et comparées à des mesures réalisées avec un palmer. La densité de la couche de PZT, de même que celle de l'or ont également été estimées par analyse d'image MEB. Pour la couche de PEUT, la masse volumique  $\rho_{PEUT}=1040\text{kg.m}^{-3}$ . Malgré une rugosité importante, la valeur moyenne de l'épaisseur des couches de PEUT  $t_{PEUT}=30\mu\text{m}$  est estimée à partir de mesures profilométriques pour les poutres A et B. La constante de partage K varie légèrement en fonction des conditions expérimentale, mais reste globalement proche de  $K=1610$ , valeur adoptée pour le couple PEUT/toluène [14].

Les valeurs calculées sont reportées dans le tableau ci-dessous et comparées aux valeurs expérimentales.

TABLEAU 3. 5 COMPARATIF DES PERFORMANCES DES MICROPOUTRES A ET B AVEC COUCHE SENSIBLE SOUS TOLUENE

	Mode 1			Mode 2		
	$S_{exp}$ (Hz/ppm)	$S_{théo}$ (Hz/ppm)	$S_{exp}/S_{théo}$	$S_{exp}$ (Hz/ppm)	$S_{théo}$ (Hz/ppm)	$S_{exp}/S_{théo}$
<b>Poutre A</b>	0,047	0,0075	<b>6,3</b>	-	0,0225	-
<b>Poutre B</b>	0,015	0,0084	<b>1,8</b>	0,048	0,0252	<b>1,9</b>

Les résultats expérimentaux indiquent pour la poutre A une sensibilité expérimentale pour le premier mode environ 6 fois plus importante que celle attendue théoriquement alors que pour la poutre B, les sensibilités obtenues expérimentalement sont près de 2 fois plus importantes que celles attendues. Les différences de sensibilité obtenues peut être en partie liées à des différences d'homogénéité entre les dépôts des couches de PEUT.

### 3.5.2.4 Comparaison avec les résultats d'autres travaux

Des tests de détection de toluène avec une couche sensible PEUT sont réalisés au laboratoire, dans un premier temps avec des poutres en silicium utilisées dans leur mode de vibration en flexion transverse [19] et dans un deuxième temps avec des poutres sérigraphiées PZT utilisées dans leur mode de vibration 31-longitudinal [7]. Dans les deux cas, la couche de PEUT a été déposée par « spray ». Un exemple de courbes de sensibilité obtenue avec ces dernières poutres est donné ci-dessous :

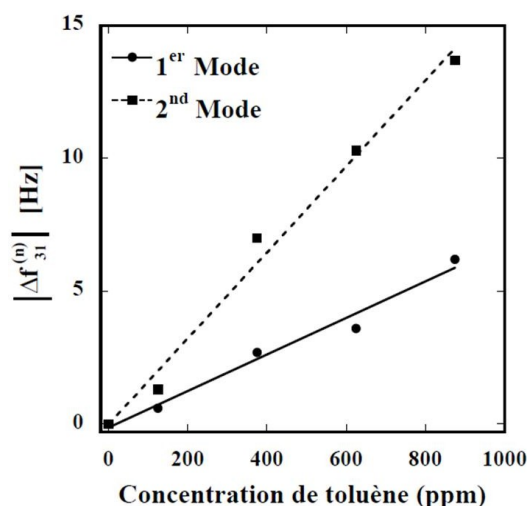
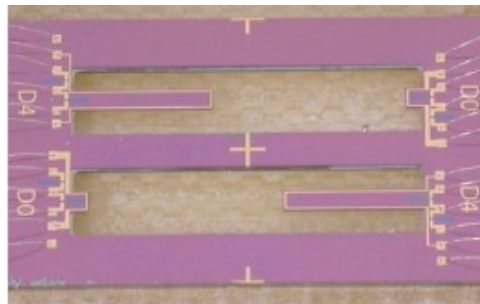


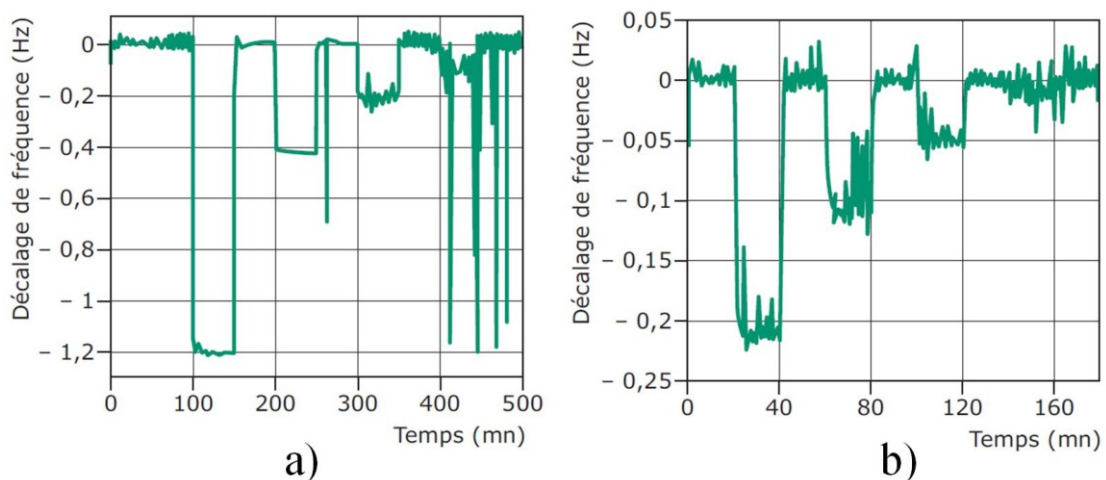
Figure 3.28 Décalage de fréquence en fonction de la concentration de toluène pour les 2 premiers modes 31-longitudinaux d'une poutre sérigraphiées PZT de dimension L=8mm / w=3mm / t=107µm fonctionnalisée avec une couche PEUT d'épaisseur 25µm

Pour le comparatif avec les micropoutres silicium, celles utilisées ont été conçues à l'IMS puis fabriquées à l'ESIEE Paris (Figure 3.29). Elles sont excitées électromagnétiquement et intègrent des piézorésistances pour la mesure de la fréquence de résonance.



**Figure 3.29 Exemple de micropoutres silicium utilisées au laboratoire**

C'est une poutre de dimensions  $L=5\text{mm}$ ,  $w=400\mu\text{m}$  et  $t=59\mu\text{m}$  fonctionnalisée avec une couche de PEUT de  $18\mu\text{m}$  d'épaisseur et testée sous différentes concentrations de toluène (Figure 3.30) qui nous a servi de référence.



**Figure 3.30 Détection de toluène avec une poutre silicium ( $L=5\text{mm}$  /  $w=400\mu\text{m}$  /  $t=59\mu\text{m}$  avec  $f_{flexion}=3\text{kHz}$  et  $Q=940$ ) avec une couche sensible PEUT ( $t=18\mu\text{m}$ ) pour les échelons de concentration a) 1248ppm, 476ppm, 229ppm, 105ppm et b) 229ppm, 105ppm, 42ppm, 11ppm**

Nos résultats expérimentaux sont comparés avec ceux obtenus au cours de ces travaux antérieurs (Tableau 3.6). Pour pouvoir comparer les sensibilités des poutres, celles-ci n'ayant pas les mêmes épaisseurs de PEUT, nous avons normalisé la sensibilité en ramenant à une épaisseur de 1 micron. Pour cette normalisation nous avons utilisé la formule (3.13) en négligeant le terme du dénominateur  $\rho_{cs}.t_{cs}$  que l'on considère beaucoup plus faible que les termes relatifs au PZT et à l'or. Dans ces conditions, la sensibilité est proportionnelle à l'épaisseur de couche sensible, ce qui a été vérifié au cours de résultats antérieurs [12, 20]. Dans le tableau 3.6, nous donnons également à titre indicatif des résultats obtenus avec

d'autres capteurs de toluène résonants issus de la littérature en comparaison avec nos capteurs (poutre PZT –  $8 \times 2 \times 0,095 \text{ mm}^3$  – PEUT  $30 \mu\text{m}$ ).

TABLEAU 3. 6 COMPARAISON ENTRE LES SENSIBILITES ET LIMITES DE DETECTION DES POUTRES SILICIUM (REF 1) ET DES POUTRES PZT SERIGRAPHIEES (REF 2 ET 3)

Capteur	$f_{\text{rés}} / \text{mode}$	$Q$	Sensibilité absolue ( $10^{-4} \text{ Hz/ppm}$ )	$S_{\text{relative}}$ (sans unité)	$S_{\text{relative normalisée}}$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	Bruit (mHz)	LOD (ppm)
Poutre Si $5 \times 0,4 \times 0,059 \text{ mm}^3$ PEUT $18 \mu\text{m}$ [19]	3kHz/flexion	940	8,9	0,29	16,1	14	16
Poutre PZT $8 \times 3 \times 0,107 \text{ mm}^3$ PEUT $25 \mu\text{m}$ [7]	67kHz/31- longitudinal mode 1	230	73	0,1	4	-	-
<b>Poutre PZT <math>8 \times 2 \times 0,095 \text{ mm}^3</math> PEUT <math>30 \mu\text{m}</math></b>	<b>62kHz/31- longitudinal mode 1</b>	<b>170</b>	<b>465</b>	<b>0,74</b>	<b>24,7</b>	<b>400</b>	<b>26</b>
Disques Si $t = 7 \mu\text{m}$ PIB $4,5 \mu\text{m}$ [21]	420kHz/ flexion plane latérale	5800	-	-	-	-	1,2
Poutre Si $4 \times 1 \times 0,060 \text{ mm}^3$ Zéolithe $0,85 \mu\text{m}$ [6]	5kHz/flexion	-	12,4	0,25	298	0,41	1

En termes de sensibilité relative normalisée, nos poutres donnent de meilleurs résultats que les autres capteurs fonctionnalisés avec le PEUT. Cependant, en raison d'un bruit de mesure beaucoup plus important par rapport aux poutres en silicium, qui s'explique en partie du fait d'une fréquence de travail plus élevée, la limite de détection obtenue pour les micropoutres en silicium reste inférieure à celle que nous obtenons, mais proche des valeurs requises par la réglementation française (Valeur limite de 20ppm si exposition de plus de 8h d'après les recommandations de l'Afset en 2008). Les poutres fonctionnalisées avec des couches zéolithes permettent d'obtenir une sensibilité relative normalisée très grande grâce à leur grande surface spécifique.

### 3.6 Autres tests sous gaz sans couche sensible

Compte tenu des résultats intéressants obtenus sous toluène nous avons cherché à tester les poutres avec d'autres interférents tels que la vapeur d'eau, l'hydrogène ou l'éthanol. Dans cette partie, des micropoutres sans couche sensible ont été utilisées afin de tester l'influence de différents interférents sur le comportement mécanique de celles-ci.



### 3.6.1 Détection de la vapeur d'eau

La variation de la fréquence de résonance est étudiée pour différents taux d'humidité relative HR (Figure 3.31). La température contrôlée dans la cellule de tests est fixée à 25°C. Nous rappelons que l'humidité relative HR est définie par :

$$HR = \frac{p_{pv}}{p_{vs}} * 100 \quad (3.18)$$

où  $HR$  est l'humidité relative à la température  $T$  (en %),  $p_{pv}$  la pression partielle de vapeur d'eau (en Pa) et  $p_{vs}(T)$  la pression de vapeur saturante de l'eau dans l'air (en Pa) à la température  $T$ . La pression de vapeur saturante de l'eau dans l'air est d'environ 31,7mbar à 25°C.

L'humidité absolue  $HA$  ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) peut être déterminée en fonction de l'humidité relative, à une température  $T$  à partir de l'équation suivante :

$$HA = HR(\%) \frac{M_{eau} p_{vs}(T)}{100RT} \quad (3.19)$$

Une variation linéaire négative de la fréquence de résonance est observée au-dessus de 20% d'humidité relative (Figure 3.32).

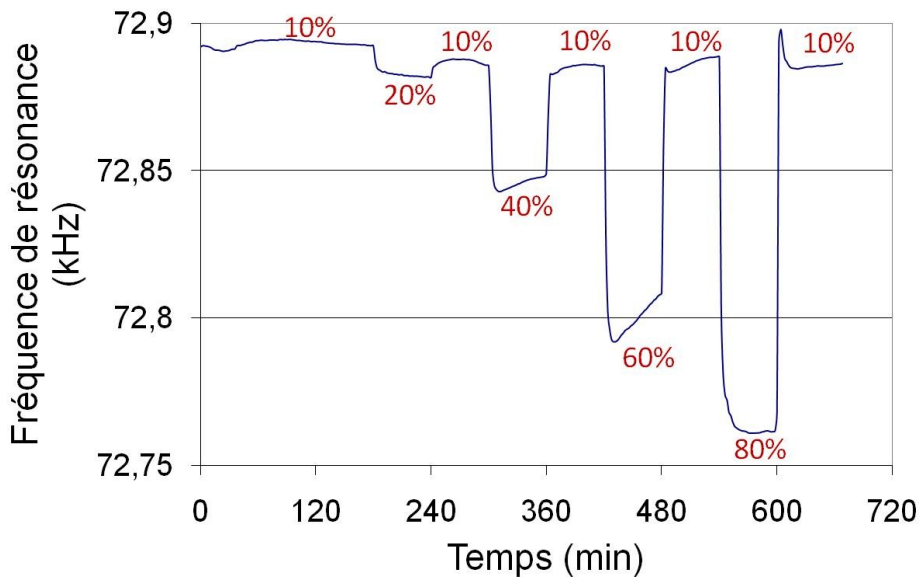
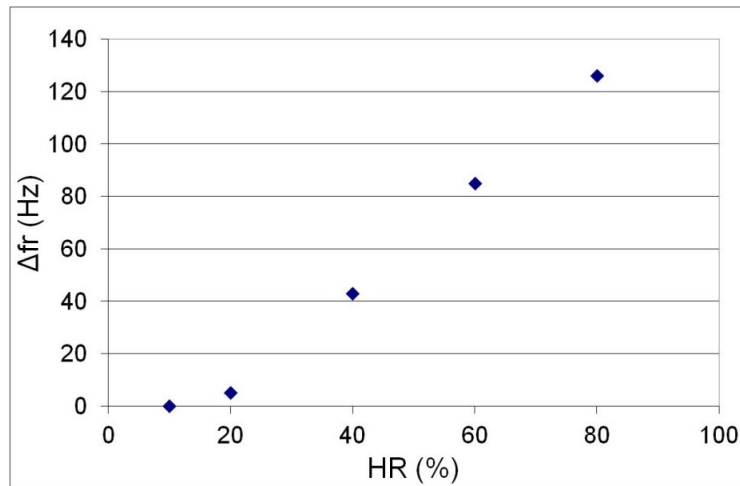


Figure 3.31 Evolution en fonction du temps de la fréquence de résonance 31-longitudinale pour différents taux d'humidité (envoi pendant 60 min des différentes valeurs d'humidité T=25°C) (L=8mm / w=2mm / t=95µm)



**Figure 3.32 Décalage en fréquence en fonction du taux d'humidité relative (premier mode 31-longitudinal (L=8mm / w=2mm / t=95μm))**

Une forte sensibilité à l'humidité relative de l'ordre de  $-1,87\text{Hz}/\%HR$  est obtenue pour cette poutre non fonctionnalisée. Compte tenu des décalages fréquentiels observés, il est évident que les effets inertiels et visqueux de la vapeur d'eau ne sont pas suffisants pour expliquer ces décalages fréquentiels. En effet, le calcul pour le passage d'une atmosphère d'azote à une atmosphère contenant uniquement de la vapeur d'eau indique un décalage fréquentiel de  $0,18\text{Hz}$ . Nous pouvons en déduire que la réponse de la poutre est liée à un effet de masse, les couches poreuses d'or et/ou de PZT ayant la capacité de sorber la vapeur d'eau.

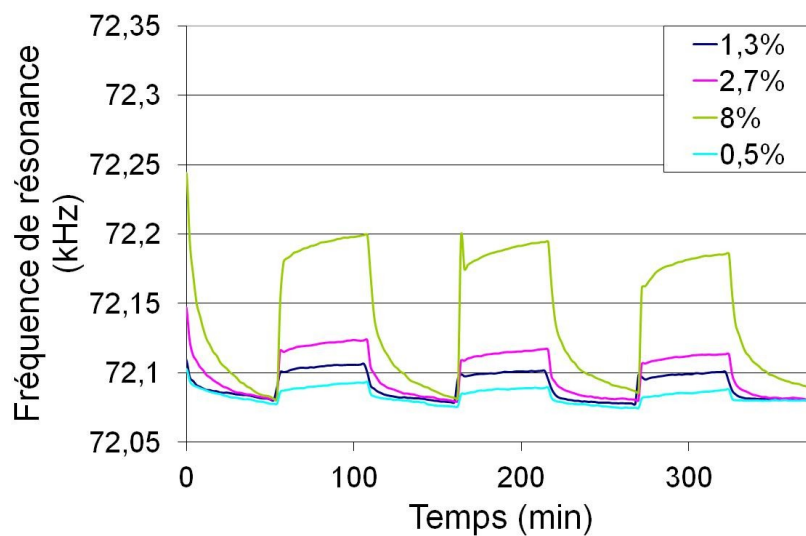
### 3.6.2 Détection d'éthanol

L'éthanol est un interférent souvent utilisé comme solvant dans diverses applications industrielles. Nous avons alors étudié son influence sur la fréquence de résonance de la micropoutre PZT sans couche. De bonnes sensibilités à l'éthanol ( $S=12,5\text{Hz}/\%$  et  $S_{rel}=0,017$ ), avec une bonne reproductibilité sont observées comme le montre les figures 3.33 et 3.34. Cependant, les décalages en fréquence positifs obtenus ne peuvent être attribués à un effet de masse comme pour la vapeur d'eau. La cinétique de réponse du capteur apparaît asymétrique avec un temps de désorption plus long que celui de la sorption, phénomène très accentué pour de fortes concentrations d'éthanol.

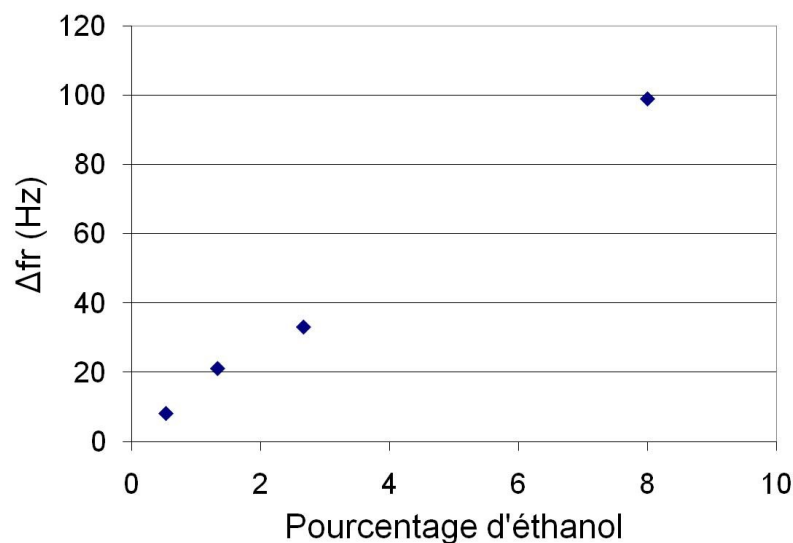
Il semblerait que le premier passage sous éthanol fasse office de « prétraitement » quelle que soit la concentration, le décalage en fréquence étant ensuite plus faible et reproductible en présence des mêmes concentrations d'éthanol. Les travaux réalisés avec les poutres en silicium évoquées précédemment et fonctionnalisées avec des couches sensibles à l'éthanol ( $18\mu\text{m PEUT}$ ) montrent des sensibilités relatives  $S_{rel}=0,047$  [19] plus élevées que celles obtenues avec nos poutres sans couche sensible. Les résultats restent cependant

intéressants, bien qu'à ce jour, aucune explication n'ait été trouvée. La théorie indique qu'un effet de changement de viscosité et/ou densité du milieu environnant ou un effet de masse induit des décalages en fréquence de sens opposé. Des décalages fréquentiels positifs avaient déjà été observés au cours de travaux réalisés par Thundat et al. [22] pour des micropoutres « en V » recouvertes d'or. Il avait, alors, été démontré que la bonne mouillabilité de l'or par la vapeur de mercure, provoquant une variation significative de la constante de raideur, était responsable de ces variations positives de la fréquence de résonance.

Pour essayer de mieux comprendre ce résultat, nous avons testé la poutre sous hydrogène, gaz ayant déjà été testé avec des poutres silicium sans couche sensible [18].



**Figure 3.33 Décalage de la fréquence de résonance du 1<sup>er</sup> mode 31-longitudinal en fonction de la concentration d'éthanol (passage de 8ppm à x% toutes les 54min et vice-versa) - L=8mm / w=2mm / t=95 $\mu$ m**



**Figure 3.34 Shift fréquentiel en fonction de la concentration en éthanol**

### 3.6.3 Détection d'hydrogène

Les courbes de détection obtenues pour deux concentrations 4,7% et 2,35% d'H<sub>2</sub> envoyées à intervalles réguliers sont données figure 3.35. Les résultats montrent une similitude avec ceux obtenus sous éthanol à savoir un effet de « prétraitement » de la poutre suite aux envois successifs, quelle que soit la concentration d'hydrogène.

Pour comprendre dans un premier temps le décalage en fréquence positif, ne pouvant être attribué à un effet de masse, nous avons calculé le décalage en fréquence induit par le changement de fluide autour de la poutre, c'est-à-dire le remplacement de l'azote pur par l'hydrogène pur. Le décalage en fréquence positif calculé est beaucoup plus faible 0,30Hz que celui observé pour 2,35 ou 4,7% d'hydrogène.

Une autre explication serait apportée par la porosité de la poutre au sein de laquelle l'azote serait « remplacé » par l'hydrogène plus léger que l'azote. La poutre, plus légère, vibre alors à plus haute fréquence. Le fait que les résultats soient quasiment indépendants de la concentration pour les concentrations testées pourrait s'expliquer, dans les deux cas, par le remplissage d'H<sub>2</sub> de la totalité des pores.

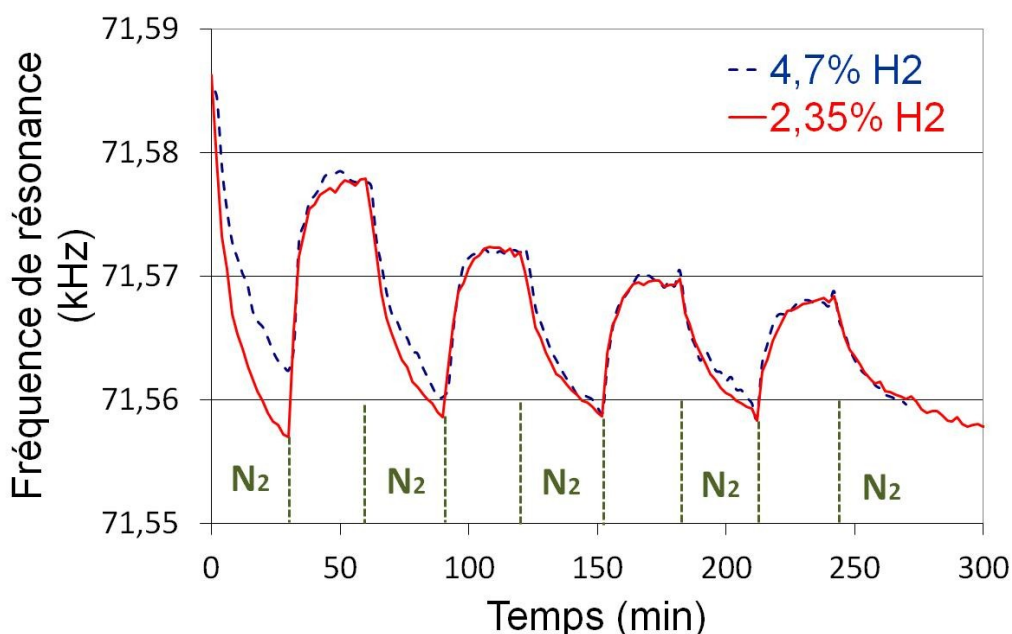


Figure 3.35 Evolution de la fréquence de résonance 31-longitudinale en fonction du temps (passage de 0% à 4,7 ou 2,35% d'hydrogène toutes les 30min et vice-versa) – poutre de dimensions : L=8mm / w=2mm / t=95µm

### 3.6.4 Récapitulatif tests sans couche

Les sensibilités des micropoutres aux différents gaz sont récapitulées dans le tableau 3.7. Les sensibilités relatives, pour l'humidité, ont été calculées à partir de la sensibilité par

pourcentage d'humidité relative (-1,87Hz/%HR) et de l'expression (3.19). De plus, les sensibilités ont également été ramenées à des  $(\text{kg/m}^3)^{-1}$  afin de pouvoir comparer les effets des différents analytes. Il apparaît que pour une même masse d'analyte sorbée, un shift beaucoup plus important est attendu pour le toluène avec couche sensible ainsi que pour l'eau sans couche sensible. Les tests sans couche montrent donc que la poutre est très sensible à l'humidité, valeur cependant deux fois plus faible à celle obtenue avec couche sensible et sous toluène. Ces résultats sans couche peuvent être attribués à la porosité des couches sérigraphiées (PZT et Au) dans laquelle le gaz se sorbe, provoquant ainsi soit un effet de masse et un changement de rigidité de la poutre.

TABLEAU 3. 7 COMPARAISON DES SENSIBILITES DES POUTRES AVEC ET SANS COUCHE PEUT SOUS DIFFERENTS GAZ

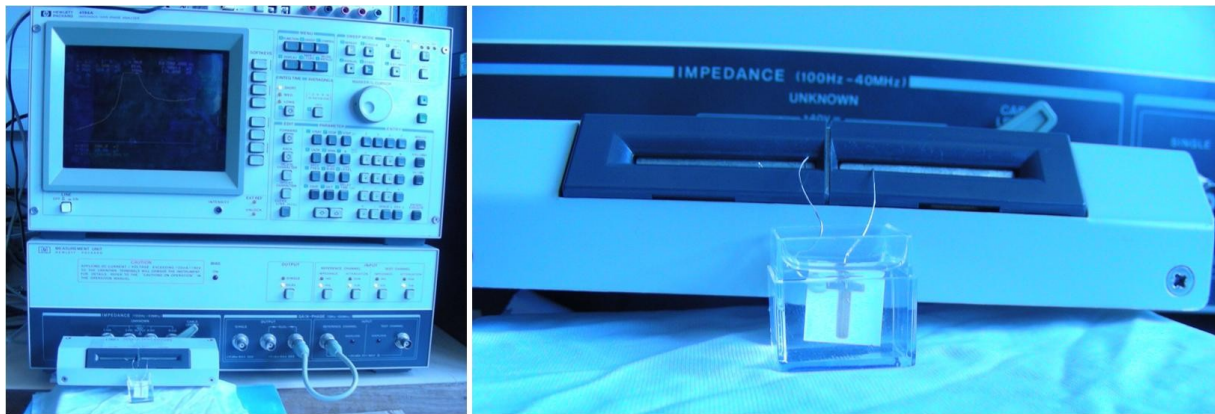
	Sans couche				Avec couche
	Humidité	Ethanol	Hydrogène	Toluène	Toluène
Gamme de concentrations étudiée	10-90%	0,5%-8%	2,35-4,7%	8-1063ppm	8-1063ppm
Signe décalage en fréquence	-	+	+	+	-
$S_{\text{relatif}}$	0,081	0,017	0,011	0,030	0,74
$S_{\text{relatif}} (\text{kg/m}^3)^{-1}$	<b>0,11</b>	<b>0,0091</b>	<b>0,030</b>	<b>0,0080</b>	<b>0,20</b>

### 3.7 Tests en phase liquide

Dans cette partie, l'influence de différents environnements fluides sur le facteur de qualité et la fréquence de résonance du 1<sup>er</sup> mode 31-longitudinal a été étudiée. L'utilisation d'un mode de vibration dans le plan réduisant la résistance du fluide environnant devrait donner de meilleures performances que celles obtenues pour des poutres utilisées dans leur mode de vibration en flexion. Une application détection (bio)chimique pourrait alors être envisagée.

Pour les tests en milieu liquide, la micropoutre est placée verticalement dans un récipient contenant le fluide à tester (Figure 3.36). Une mesure des spectres d'admittance (G et B) est réalisée toujours grâce à l'impédancemètre HP4194. A partir de ces mesures, la fréquence de résonance du mode 31-longitudinal ainsi que le facteur de qualité sont extraits. Les caractéristiques des différents fluides utilisés sont résumées sur le tableau 3.8.

A titre de comparaison, la viscosité dynamique de l'eau est voisine de 1cP à 20°C alors qu'elle est proche de 1490cP pour la glycérine.



**Figure 3.36 Test en milieu liquide a) Impédancemètre utilisé b) micropoutre dans le récipient de test**

**TABLEAU 3. 8 CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS FLUIDES ENVIRONNANTS UTILISES (A 25°C)**

<b>Fluides</b>	<b>Densité (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Viscosité Dynamique (cP)</b>
<b>Air</b>	1,2	0,0185
<b>Dodécane</b> <i>(Sigma Adrich DC200)</i>	750	1,55
<b>Polydiméthylsiloxane</b> <i>(Sigma Adrich DC200)</i>	950	20
<b>Huile 1</b> <i>(Sigma Adrich DC200)</i>	950	50
<b>Huile 2</b> <i>(Fluka DC200)</i>	950	100
<b>Huile 3</b> <i>(Fluka DC200)</i>	950	500

Les résultats obtenus pour une première micropoutre (appelée micropoutre 1 de dimension  $L=8\text{mm}$  /  $w=2\text{mm}$  /  $t=95\mu\text{m}$ ) sont synthétisés sur la figure 3.37. Il peut être constaté que le passage de l'air à une huile silicone de 500cP s'accompagne d'une baisse de la fréquence de résonance de l'ordre de 4% alors qu'une diminution drastique de la fréquence de résonance pouvant atteindre 50% suivant la géométrie de la micropoutre [23] est en général obtenue pour une micropoutre silicium opérant en flexion transverse lors du passage de l'air à l'eau (1cP) comme l'illustre les simulations réalisées sur différents fluides par N.Belmiloud avec des poutre silicium de dimensions :  $L= 3\text{mm}$  /  $w=160\mu\text{m}$  /  $t=60\mu\text{m}$  (Tableau 3.9). D'autre part, le passage de l'air au dodécane (1,55cP) se traduit par une diminution du facteur de qualité de 353 à 101 alors que les micropoutres silicium opérant en flexion transverse voient une baisse de facteur de qualité de 1000 à 10-20 dans l'eau [23].

TABLEAU 3.9 RESULTATS DE SIMULATION D'UNE POUTRE SILICIUM (L= 3MM / w=160 $\mu$ M / T=60 $\mu$ M) IMMERGEE DANS DES FLUIDES DE MASSE VOLUMIQUE P=1000KG.M<sup>3</sup> ET DE VISCOSITE VARIABLE

Viscosité (cP)	$f_{flexion}^{(1)}$ (Hz)	df/f (%)
0,0185 (Air)	8870	0
5	5668	36,1
30	5003	43,6
50	4717	46,8
100	4257	52,0
500	2941	66,8

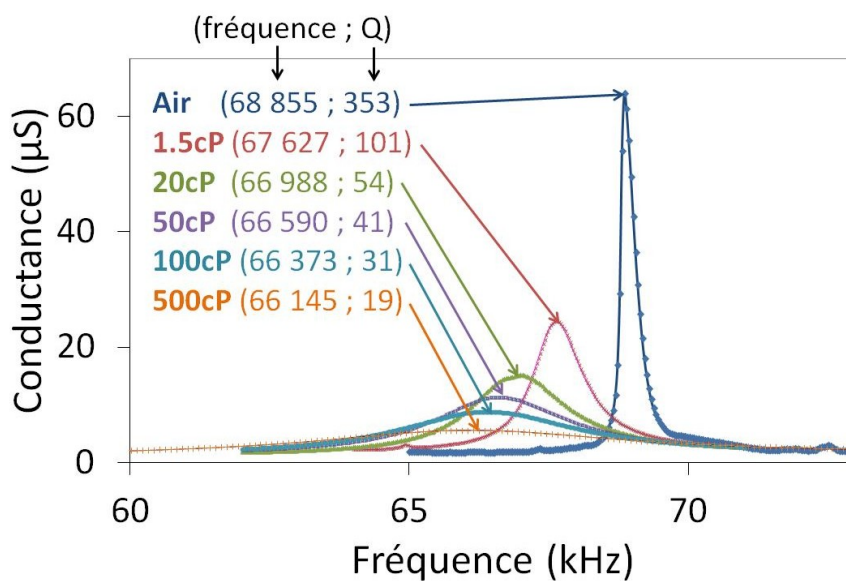
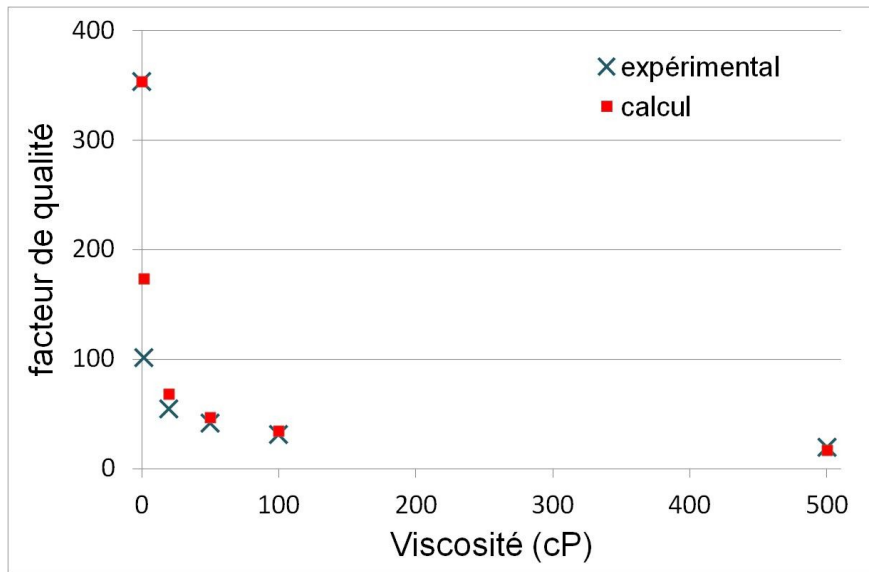
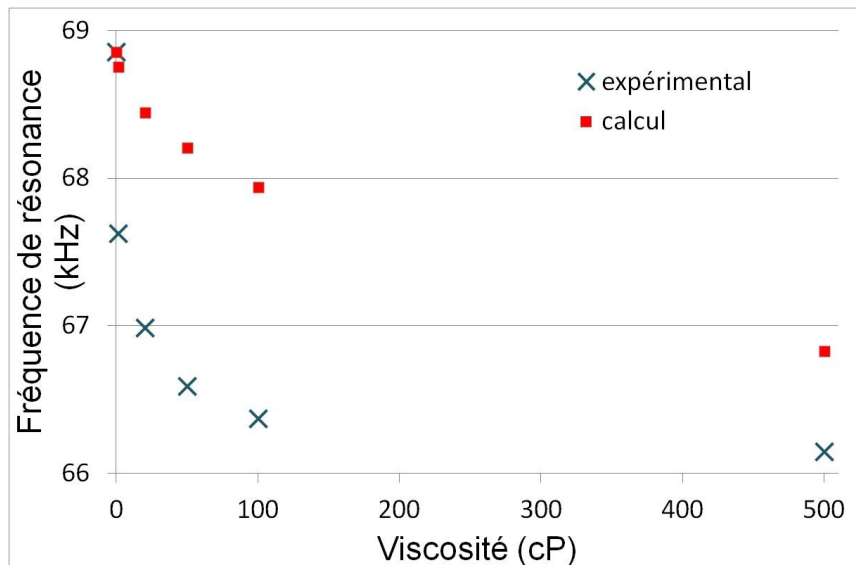


Figure 3.37 Influence du fluide environnant sur la fréquence de résonance de la micropoutre (L=8mm / w=2mm / t=95 $\mu$ m)

A partir des équations (3.2) à (3.5), les fréquences de résonance ainsi que les facteurs de qualité de la micropoutre 1 dans les différents fluides ont été déterminés par calcul analytique et comparés aux valeurs expérimentales (Figures 3.38 et 3.39). Pour le calcul des fréquences de résonance dans les différents fluides, la fréquence de résonance dans le vide  $f_{0,31}^{(1)}$  est ajustée de manière à ce que les fréquences de résonances expérimentales et calculées dans l'air coïncident parfaitement. De la même façon,  $Q_{int}$  est ajusté de façon à ce que les facteurs de qualité  $Q$  calculés et expérimentaux correspondent parfaitement dans l'air.



**Figure 3.38 Effet de la viscosité sur le facteur de qualité – confrontation avec le modèle analytique, poutre 1 de dimensions : L=8mm / w=2mm / t=95µm**



**Figure 3.39 Effet de la viscosité sur la fréquence de résonance – confrontation avec le modèle analytique, poutre 1 de dimensions : L=8mm / w=2mm / t=95µm**

La fréquence de résonance expérimentale de la micropoutre suit la même tendance que le modèle analytique. Cependant, il est à noter des différences importantes dès que la micropoutre est plongée dans le fluide. La différence s'explique probablement du fait des conditions d'encastrement non idéales, jouant un rôle non négligeable sur la fréquence de résonance. Les différences pourraient venir également d'un problème de confinement du fluide à cause d'une distance entre le substrat et la micropoutre trop faible (de l'ordre de 50µm). Cependant, la deuxième hypothèse impliquerait des phénomènes d'amortissement supplémentaires et des erreurs conséquentes sur le facteur de qualité. Or, comme en témoigne la figure 3.38, les valeurs de Q calculées sont en accord avec celles déterminées



expérimentalement à l'exception du dodécane pour lequel une erreur plus importante est réalisée.

Les mêmes tests sont réalisés sur une deuxième micropoutre appelée micropoutre 2 de même géométrie que la micropoutre 1 ( $L=8\text{mm}$  /  $w=2\text{mm}$  /  $t=95\mu\text{m}$ ). Les résultats sont synthétisés sur le tableau 3.10 et comparés à ceux obtenus avec la micropoutre 1. On retrouve le même type de comportement pour les deux poutres et une diminution relative de la fréquence de résonance allant de 2 à 4% pour le passage de l'air à une huile 500cP.

TABLEAU 3. 10 EVOLUTION DES FREQUENCES ET DES FACTEURS DE QUALITE EN FONCTION DES FLUIDES TESTES

Fluides	Micropoutre 1 ( $L=8\text{mm}$ / $w=2\text{mm}$ / $t=95\mu\text{m}$ )			Micropoutre 2 ( $L=8\text{mm}$ / $w=2\text{mm}$ / $t=95\mu\text{m}$ )		
	Fréquence (Hz)	$ df/f $ (%)	Q	Fréquence (kHz)	$ df/f $ (%)	Q
	<b>Air (0,02cP)</b>	68855	0	353	71223	0
<b>Dodécane (1,55cP)</b>	67627	1,8	101	70412	1,1	111
<b>Polydiméthylsiloxane (20cP)</b>	66988	2,7	54	70030	1,7	58
<b>Huile 1 (50cP)</b>	66590	3,3	41	69790	2,0	43
<b>Huile 2 (100cP)</b>	66373	3,6	31	69717	2,1	37
<b>Huile 3 (500cP)</b>	66145	3,9	19	69573	2,3	22

A titre de comparaison, d'autres travaux mettant en jeu des couches piézoélectriques PZT pour la mesure de viscosité de liquide et/ou la détection en milieu liquide ont été réalisés. Shih et al. [33] utilisent des micropoutres multicouches (PZT/acier inox/électrodes Argent) pour réaliser des mesures de viscosité avec des mélanges eau-glycérol. La couche d'acier inox qui sert de substrat possède les dimensions suivantes :  $4,95 \times 0,6 \times 0,01\text{cm}^3$ . Pour plusieurs modes de résonance, il a été observé une baisse relative de la fréquence de résonance de 2% à 11% en fonction du mode en flexion considéré lorsque la concentration en glycérol augmentait de 0% à 75%. Le modèle développé, considérant la micropoutre comme une sphère de rayon  $R$  vibrant dans un liquide, permet de prédire de façon assez précise la fréquence de résonance et le facteur de qualité pour une viscosité et une densité données. Yan et al. [25] utilisent une micropoutre piezoélectrique bimorphe multicouche (PZT/cuivre/PZT) de dimensions  $15 \times 1,5 \times 0,6\text{mm}^3$  pour la mesure de viscosité d'huile Newtonienne comprises entre 1cP et  $10^4\text{cP}$ . Par ailleurs, le modèle électrique développé décrivant le comportement de la micropoutre dans les différents fluides donne des résultats comparables aux résultats expérimentaux. Enfin, Rijal et al. [26], réalisent des mesures de densité en milieu liquide à

partir de structures micropoutre multicouche avec notamment une couche d'acier inoxydable ( $12 \times 12 \times 0,05 \text{ mm}^3$ ) et une couche de PZT ( $5 \times 3 \times 0,127 \text{ mm}^3$ ). Les micropoutres réalisées sont auto-actionnées et capables de détecter des différences de densité de quelques  $\mu\text{g/ml}$  et des différences de concentration en soluté de l'ordre de 10ppm.

### 3.8 Conclusion

Dans ce chapitre, l'utilisation des micropoutres dans leur mode de vibration 31-longitudinal a permis la détection de gaz. Les poutres sont testées avec couche sensible PEUT afin de déterminer leur potentialité de détection de COV et en particulier le toluène. En utilisant le 1<sup>er</sup> mode 31-longitudinal une limite de détection de 26ppm a pu être obtenue pour une poutre de dimension  $L=8\text{mm}/w=2\text{mm}/t=95\mu\text{m}$  recouverte de  $30\mu\text{m}$  de PEUT. Le second mode n'a pas permis d'améliorer cette limite de détection. La limite de détection obtenue pour le 1<sup>er</sup> mode 31-longitudinal est légèrement supérieure à celle obtenue avec des poutres silicium fonctionnalisées avec une couche de PEUT de  $18\mu\text{m}$  (LOD=16ppm). Elle est également légèrement au dessus de la VLCT (*Valeur Limite d'Exposition à Court Terme*) définie par l'Afsset et donc insuffisante à la détection des 20ppm maximum préconisés pour une exposition au toluène pendant 8h. Afin d'améliorer la limite de détection des micropoutres, une augmentation de l'épaisseur de la couche sensible permettrait une amélioration de la sensibilité de ces dernières [5] à condition que l'augmentation du bruit de mesure associé à l'augmentation de l'épaisseur du dépôt ne soit pas trop grande. Une autre alternative consiste à chercher des solutions permettant la diminution du bruit de mesure.

Des tests sans couche sensible ont montré que la poutre était sensible à la vapeur d'eau par effet de masse, la vapeur d'eau étant absorbée par la poutre poreuse. Les tests sont réalisés pour des humidités relatives de 10% à 80%. La sensibilité obtenue ( $S=-1,9\text{Hz}/\%\text{HR}$  ou  $S_{\text{rel}}=-0,0026$ ) fait de la poutre un bon capteur d'humidité, démontrant également que l'humidité ambiante est un paramètre dont il faut se soucier pour la détection d'autres gaz.

Des tests sans couche sensible ont révélé une affinité beaucoup plus forte de la micropoutre à l'eau qu'aux autres gaz et vapeurs testés (hydrogène, toluène, éthanol), même si la sensibilité relative des micropoutres à la masse d'eau sorbée reste environ deux fois plus faible que pour le toluène avec couche sensible PEUT. L'hypothèse d'un rôle important joué par la porosité de la micropoutre de PZT sur la variation de sa fréquence de résonance nous paraît intéressante d'être avancée. Cette variation est positive ou négative, selon la prédominance de l'effet de masse ou de la rigidité du gaz sorbé. Si une utilisation future des

poutres sans couche sensible était envisagée, celle-ci présenterait l'avantage de pouvoir être utilisée en environnement sévère (température par exemple), la couche sensible étant dans notre capteur le seul matériau très sensible aux environnements sévères (T°C, solvants...).

Enfin, des tests en milieu liquide ont été menés afin de caractériser le fonctionnement des micropoutres et de démontrer leur potentiel pour des applications de détection bio(chimiques). Dans le cas du mode de vibration 31-longitudinal, la fréquence de résonance est diminuée de moins de 2% lors de son passage de l'air au dodécane, le facteur de qualité restant supérieur à 100.

### 3.9 Références

- [1] X. Song, D. Zhang, and M. Fan. A novel toluene sensor based on ZnO-SnO<sub>2</sub> nanofiber web. *Applied Surface Science*, 255:7343-7347, 2009.
- [2] M. Matsuguchi, T. Uno, T. Aoki, and M. Yoshida. Chemically modified copolymer coatings for mass-sensitive toluene vapor sensors. *Sensors and Actuators B*, 131:652-659, 2008.
- [3] J.F. Ju, M.J. Syu, H.S. Teng, S.K. Chou, and Y.S. Chang. Preparation and identification of b-cyclodextrin polymer thin film for quartz crystal microbalance sensing of benzene, toluene, and p-xylene. *Sensors and Actuators B*, 132:319-326, 2008.
- [4] L. Blanc. Développement de plateformes à ondes acoustiques à couches nanostructurées mésoporeuses. *PhD Thesis, Université Bordeaux I, (France)*, 2011.
- [5] F. Lochon. Développement de microcapteurs chimiques à base de micropoutres dédiés au contrôle de la qualité de l'air : détection temps réel de composés organiques volatils (cov). *PhD Thesis, Université Bordeaux I, (France)*, 2007.
- [6] S. Tétin. Microcapteurs chimiques à base de micropoutres en silicium modifiées à l'aide de matériaux inorganiques microporeux. *PhD Thesis, Université Bordeaux I, (France)*, 2009.
- [7] C. Castille. Etude de mems piézoélectriques libérés et microstructurés par sérigraphie : application à la détection en milieu gazeux et en milieu liquide. *PhD Thesis, Université Bordeaux I, (France)*, 2010.
- [8] F.R. Blom, S. Bouwstra, M. Elwenspoek, and J.H.J. Fluitman. Dependence of the quality factor of micromachined silicon beam resonators on pressure and geometry. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 10:19-26, 1992.

- [9] H. Hosaka, K. Itao, and S. Kuroda. Damping characteristics of beam-shaped micro-oscillators. *Sensors and Actuators A*, 49:87-95, 1995.
- [10] E. Sader. Frequency response of cantilever beams immersed in viscous fluids with applications to the atomic force microscope. *Journal of Applied Physics*, 84:64–76, 1998.
- [11] K.Y. Yasumura, T.D. Stowe, E.M. Chow, T. Pfafman, T.W. Kenny, B.C. Stipe, and D. Rugar. Quality factors in micron- and submicron-thick cantilevers. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 9:117–125, 2000.
- [12] F. Lochon, I. Dufour, and D. Rebière. A microcantilever chemical sensors optimization by taking into account losses. *Sensors and Actuators B*, 118:292–296, 2006.
- [13] B. Weber, J-J. Ehrhardt, and A. Thomy. Surface des solides. Physisorption - chimisorption - ségrégation. *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales*, AF4:A245.1–A245.22, 1998.
- [14] R. McGill, M. Abraham, and J. Grate. Choosing polymer coatings for chemical sensors. *Chemtech, tome 24(9)*, page 27-37, 1994.
- [15] J.D. Le Roux and D.R. Paul. Preparation of composite membranes by a spin coating process. *Journal of Membrane Science*, 74:233–252, 1992.
- [16] V.N. Zhitomirsky, S. Wald, M. Factor, L. Rabani, D. Zoler, S. Cuperman, C. Bruma, and I. Roman. Wc-co coatings deposited by the electro-thermal chemical spray method. *Surface and Coatings Technology*, 132:80–88, 2000.
- [17] J. Puigcorbe, A. Vila, J. Cerda, A. Cirera, I. Gracia C. Cane, and J.R. Morante. Thermomechanical analysis of micro-drop coated gas sensors. *Sensors and Actuators A*, 97-98:379–385, 2002.
- [18] V. Cuisset. Utilisation de micropoutres sans couche sensible en vibration pour la détection d'espèces gazeuses - réalisation d'un réseau gaz pilotable. *Mémoire Ingénieur CNAM, Université Bordeaux I, (France)*, 2010.
- [19] I. Dufour and F. Lochon. Microcapteurs chimiques en micropoutres silicium pour régime dynamique. *Technique de l'Ingénieur IN84*, 2006.
- [20] F. Lochon, I. Dufour, and D. Rebiere. An alternative solution to improve sensitivity of resonant microcantilever chemical sensors: comparison between using high-order modes and reducing dimensions. *Sensors and Actuators B*, 108:979–985, 2005.
- [21] S.B. Truax, K.S. Demirci, L.A. Beardslee, Y. Luzinova, A. Hierlemann, B. Mizaikoff, and O. Brand. Mass-sensitive detection of gas-phase volatile organics using disk microresonators. *Analytical Chemistry*, 83:3305–3311, 2011.

- [22] T. Thundat, E.A. Wachter, S.L. Sharp, and R.J. Warmack. Detection of mercury vapor using resonating microcantilevers. *Applied Physics Letters*, 66:p. 1695–1697, 1995.
- [23] I. Dufour, F. Josse, S. Heinrich, C. Lucat, C. Ayela, F. M enil, and O. Brand. Unconventional uses of cantilevers for chemical sensing in gas and liquid environments. *Proc. Euroensors XXIV, Linz : Autriche*, 2010.
- [24] W.Y. Shih, X. Li, H. Gu, W-H Shih, and I.A. Aksay. Simultaneous liquid viscosity and density determination with piezoelectric unimorph cantilevers. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 89:1497–1505, 2001.
- [25] F. Yan and H.L.W.Chan. Analytical model of piezoelectric cantilever as rheological sensor. *Physica B*, 406:3605-3608, 2011.
- [26] K. Rijal and Raj Mutharasan. Piezoelectric-excited millimeter-sized cantilever sensors detect density differences of a few micrograms/ml in liquid medium. *Sensors and Actuators B*, 124:237-244, 2007.

## 4. Réalisation d'un capteur de force à détection piézorésistive

### 4.1 Introduction

L'effet piézoélectrique direct peut être utilisé pour détecter la vibration d'une poutre sérigraphiée à base de PZT elle-même actionnée par l'effet piézoélectrique indirect à l'instar des chapitres 2 et 3. L'effet piézorésistif peut aussi être choisi [1]. Ces deux effets sont également très utilisés dans le domaine des microsystèmes pour la détection de force. Une mesure indirecte avec corps d'épreuve est classiquement utilisée dans le cas de la détection piézorésistive à la différence d'une mesure directe dans le cas d'une transduction piézoélectrique. Les deux principes présentent des avantages différents : les jauges piézorésistives ont une stabilité lors de mesures longue durée ainsi qu'une linéarité plus élevée alors que les capteurs piézoélectriques sont nettement plus compacts et performants pour les applications dynamiques en raison de leur fréquence propre élevée. La température est dans les deux cas une grandeur d'influence sur les coefficients piézorésistifs ou piézoélectriques.

Parmi les nombreux capteurs de force existants, ceux à base de micropoutres en technologie LTCC (*Low Temperature Cofired Circuits*) développés à l'EPFL par H.Birol et al [2] utilisent des jauges piézorésistives sérigraphiées sur feuilles LTCC « crues » (jauges et feuilles commerciales) avant cuisson de l'ensemble, pour une gamme de force variant entre 5 et 100mN. La gamme de forces détectables n'est pas aussi large que celle relative à la technologie silicium dont les capteurs de forces commercialisés sont particulièrement sensibles et capables de mesurer de très faibles forces. Cependant, pour des applications spécifiques nécessitant la détection de forces dans la gamme du mN, les micropoutres à base de matériaux céramiques sérigraphiées peuvent s'avérer intéressantes en termes de coût et fiabilité. Elles présentent en effet une bonne stabilité vis-à-vis des environnements sévères (température, bases, acides...). De plus, il est possible de réaliser un microsystème hybride intégrant le capteur et l'électronique à l'aide de la technologie couche épaisse basée sur la technique de dépôt par sérigraphie.

Au cours de ce chapitre, nous avons choisi d'étudier un capteur de force céramique constitué d'une micropoutre sérigraphiée sur laquelle une jauge piézorésistive a été intégrée. Afin d'évaluer ses performances, la micropoutre a été testée dans son mode de fonctionnement statique en tant que capteur de force. Le matériau constituant la micropoutre est une céramique non électroactive. Contrairement à la micropoutre PZT, toutes les encres constituant cette nouvelle micropoutre à détection piézorésistive, à l'exception de celle utilisée pour réaliser la couche sacrificielle, sont des encres commerciales.

Dans une première partie, nous présenterons le principe de l'effet piézorésistif et les jauges de déformation associées. Puis la conception, la fabrication et la caractérisation mécanique et métrologique du capteur de force seront décrits. Une comparaison avec les autres procédés de fabrication (technologies silicium ou alternatives) sera menée ainsi qu'une réflexion sur les applications potentielles d'un tel capteur.

## 4.2 Généralités sur les jauges piézorésistives

### 4.2.1 Principal général

Découvert en 1856 par Lord Kelvin, l'effet piézorésistif est un principe de détection largement utilisé, notamment pour la détection de déformations et également de forces par l'intermédiaire de corps d'épreuve pour lesquels on pourra relier la force exercée sur le corps à la déformation subie par celui-ci. Le principe de base est simple, un corps piézorésistif subissant une déformation, consécutive à l'application d'une contrainte sur ce dernier, verra sa résistance modifiée. Il est, aujourd'hui, largement utilisé dans le domaine des MEMS pour diverses applications liées à la détection (accéléromètre, gyromètres, capteurs de pression ou de force, capteur de débits ou encore capteurs chimiques ou biologiques [3] [4] [5] [6]).

La résistance d'un corps parallélépipédique de section  $A$  et de longueur  $l$  et de résistivité  $\rho$  peut se définir de la façon suivante :

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (4.1)$$

Après dérivation de cette expression, il vient :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta \rho}{\rho} + \frac{\Delta l}{l} - \frac{\Delta A}{A} \quad (4.2)$$

Sachant que  $\Delta l/l$  est par définition la déformation  $\varepsilon$ , et que  $\Delta A/A = -2\gamma\varepsilon$  dans le cas d'un matériau isotrope sous contrainte dans son domaine élastique, avec  $\nu$  le coefficient de Poisson, la relation (4.2) devient:

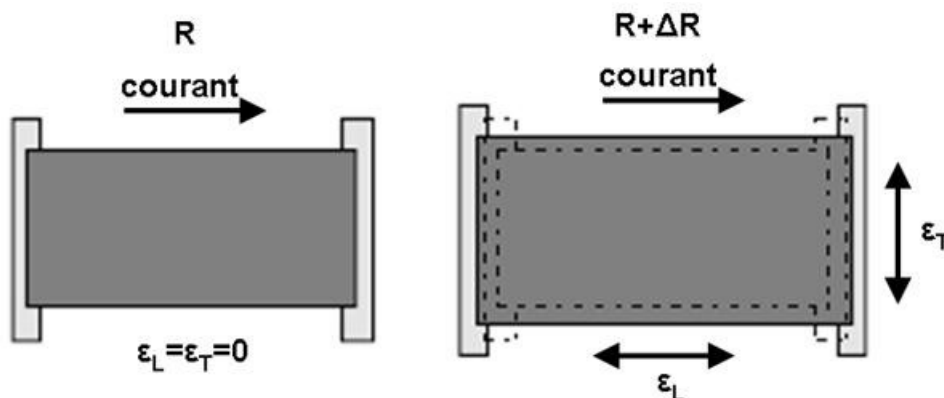
$$\frac{\Delta R}{R} = (1 + 2\gamma)\varepsilon + \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (4.3)$$

La résistance d'un corps soumis à une contrainte peut être modifiée par suite de modifications géométriques dont le terme correspondant est proportionnel à  $(1+2\gamma)$  ou alors d'un changement de résistivité  $(\Delta\rho/\rho)$ . Cependant, la plupart des corps soumis à une contrainte voient uniquement une évolution de leurs dimensions et la variation de résistance associée sera trop faible pour pouvoir servir à la transduction de la contrainte mécanique en un signal électrique. Par définition stricte, le terme piézorésistif fait référence aux corps qui verront une modification de leur résistivité suite à une contrainte. Ainsi, les jauges de déformation métalliques couramment utilisées industriellement ne sont, pour la plupart, pas piézorésistives étant donnée que la variation de leur résistance suite à une contrainte résulte essentiellement de changements dimensionnels. En revanche, les jauges de déformation en silicium ou celles en couches épaisses, mises en forme par sérigraphie, sont piézorésistives. Leur sensibilité à la déformation peut être caractérisée par le facteur de jauge  $G_F$  défini par la relation suivante :

$$G_F = \frac{\Delta R}{R} \frac{1}{\varepsilon} \quad (4.4)$$

Les déformations longitudinales et transversales sont souvent présentes en même temps dans le matériau même si l'une d'elles pourra être largement favorisée (Figure 4.1). Le changement total de la résistance est la somme des variations sous déformations longitudinales et transverses.

$$\frac{\Delta R}{R} = \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{long} + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{trans} = G_L \varepsilon_L + G_T \varepsilon_T \quad (4.5)$$



**Figure 4.1** Définition des déformations transverses et longitudinales par rapport à la direction du courant électrique

S'ajoutant au facteur de jauge  $G_L$  et  $G_T$  caractérisant les jauges piézorésistives, le Coefficient de Temperature de la Resistance CTR et le Coefficient de Temperature du Facteur



de Jauge *CTFG* sont des caractéristiques importantes de la jauge que l'on cherche à minimiser. Le *CTR* est défini (sous déformation  $\varepsilon$  nulle), par :

$$CTR = \frac{R(T) - R(T_0)}{\Delta T \cdot R(T_0)} \quad (4.6)$$

Où  $T_0$  est la température initiale de la résistance, et  $\Delta T = T - T_0$ .

De la même façon, le *CTFG* est défini comme le changement avec la température de la sensibilité de la jauge vis-à-vis de la déformation et il sera exprimé par :

$$CTFG = \frac{G_F(T) - G_F(T_0)}{\Delta T \cdot G_F(T_0)} \quad (4.7)$$

Une compensation des effets de la température sur la résistance de la jauge et son facteur de jauge est classiquement effectuée en utilisant un pont de Wheatstone (Figure 4.2) dans lequel sont intégrées 2 ou 4 jauges dans les branches du pont. Des résistances passives sont intégrées dans les autres parties du pont, résistances ayant le même comportement en température que les jauges (mêmes *CTR*). Grâce à ce type de montage la variation relative de résistance est transformée en une tension proportionnelle à cette dernière (Tableau 4.1 et Figure 4.2).

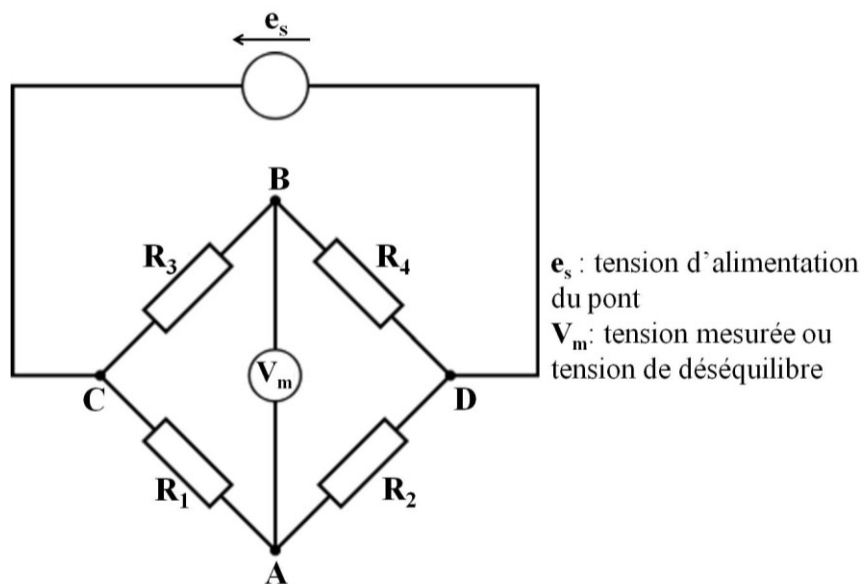


Figure 4.2 Schéma de principe d'un pont de Wheatstone

TABLEAU 4.1 DIFFERENTS MONTAGES DE JAUGES DANS UN MONTAGE EN PONT DE WHEATSTONE

	Montage	Demi-pont		Demi-pont	
		R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
Groupe 1	Montage 1	jauge active R <sub>c</sub>	résistance fixe R <sub>0</sub>	résistance fixe R <sub>0</sub>	résistance fixe R <sub>0</sub>
	Montage 1bis	jauge active R <sub>c</sub>	résistance fixe R <sub>0</sub>	résistance fixe R <sub>0</sub>	jauge active R <sub>c</sub>
Groupe 2	Montage 2	jauge active R <sub>c</sub>	jauge passive R <sub>c0</sub>	résistance fixe R <sub>0</sub>	résistance fixe R <sub>0</sub>
	Montage 2bis	jauge active R <sub>c</sub>	jauge passive R <sub>c0</sub>	jauge passive R <sub>c0</sub>	jauge active R <sub>c</sub>
Groupe 3	Montage 3	jauge active R <sub>c(+)</sub>	jauge active R <sub>c(-)</sub>	résistance fixe R <sub>0</sub>	résistance fixe R <sub>0</sub>
	Montage 3bis	jauge active R <sub>c(+)</sub>	jauge active R <sub>c(-)</sub>	jauge passive R <sub>c0</sub>	jauge active R <sub>c</sub>

Suivant le nombre de jauges utilisées et les actions qu'elles subissent, on distingue six montages. Ces derniers sont classés en trois groupes dans chacun desquels un demi-pont est constitué de la façon suivante :

- Groupe 1 : une jauge active R<sub>c</sub> et une résistance fixe R<sub>0</sub>
- Groupe 2 : une jauge active R<sub>c</sub> et une jauge passive R<sub>c0</sub>
- Groupe 3 : deux jauges actives, R<sub>c(+)</sub> et R<sub>c(-)</sub> dont les résistances varient en sens contraire.

Chaque groupe comporte deux montages selon que l'autre demi-pont est formé de résistances fixes, R<sub>0</sub>, ou que les demi-ponts sont constitués de façon similaire (éléments identiques dans des branches opposées), ce qui double la sensibilité du pont par rapport au cas précédent.

Le montage 1 est le plus fréquemment utilisé en analyse de contraintes. La tension de déséquilibre pourra s'exprimer de la façon suivante, si l'on néglige la résistance des fils :

$$V_m \sim \frac{e_s \Delta R_c}{4 R_{c0}} \quad (4.8)$$

Le passage aux montages avec plus de jauges permettra d'augmenter la sensibilité de la mesure et si le bruit n'augmente pas avec l'introduction d'autres jauges, la limite de détection pourra être améliorée. En outre, le passage au montage 3bis permet de multiplier par 4 la tension de déséquilibre et donc la sensibilité du montage :

$$V_m \sim e_s \frac{\Delta R_c}{R_{c0}} \quad (4.9)$$

## 4.2.2 Les jauges métalliques

La résistivité de la plupart des métaux décroît quand la pression à laquelle ils sont soumis augmente. En fait, c'est la diminution du volume et donc des distances interatomiques, entraînée par la pression qui est à l'origine de la décroissance de  $\rho$ . En effet, la résistivité du métal est due, en particulier, à la diffusion des électrons libres par les atomes du réseau. La probabilité de diffusion est d'autant plus élevée que l'amplitude des oscillations des atomes est grande. Une réduction de la maille du réseau cristallin, en rapprochant les atomes, entraîne

un accroissement de leurs forces de liaison et par conséquent une diminution de l'amplitude de leurs oscillations ; la probabilité de diffusion des électrons libres diminuant, il en est de même de la résistivité [7].

Cependant, en première approximation, la variation relative de résistivité  $\Delta\rho/\rho$  peut être considérée comme nulle sous déformation. A partir de la relation 4.3, le coefficient de Poisson étant souvent proche de 0,5, le facteur de jauge  $G_F$  varie autour 2 pour les métaux « ordinaires » (métaux purs ou alliages). Quelques exceptions peuvent cependant être rencontrées, pour le platine ( $G_F=4,8$ ) et les métaux ferromagnétiques ( $G_F=-12$ ) qui présentent aussi une grande sensibilité à la température. Des exemples de facteurs de jauge obtenus pour différents alliages sont donnés tableau 4.2.

TABLEAU 4.2  
CARACTERISTIQUES D'ALLIAGES POUR JAUGES METALLIQUES [7]

Alliage	Composition	Facteur de jauge
Constantan	45% Ni, 55% Cu	2,1
Isoélastique	52% Fe, 36% Ni, 8% Cr, 4% (Mn, Mo)	3,5
Karma	74% Ni, 20% Cr, 3% Cu, 3% Fe	2,1
Nichrome V	80% Ni, 20% Cr	2,5
Platine-Tungstène	92% Pt, 8% W	4,1

Les jauges métalliques sont disponibles dans le commerce sous forme de patches qui peuvent être appliqués directement sur les surfaces dont on veut évaluer la déformation. Un motif en serpent (figures 4.3 a) et b)) est souvent utilisé pour accroître la longueur de la piézorésistance et par la même occasion la valeur de la résistance totale. Les brins transversaux sont également plus larges que les brins longitudinaux afin de réduire l'influence des brins transversaux sur la réponse de la jauge. Le diamètre du fil de la jauge métallique est de l'ordre de 20 $\mu$ m et l'épaisseur de la matrice isolante dans laquelle est noyée la jauge est d'environ 0,1mm pour une matrice en papier et de 0,03mm pour une matrice plastique (polyimide ou époxy).

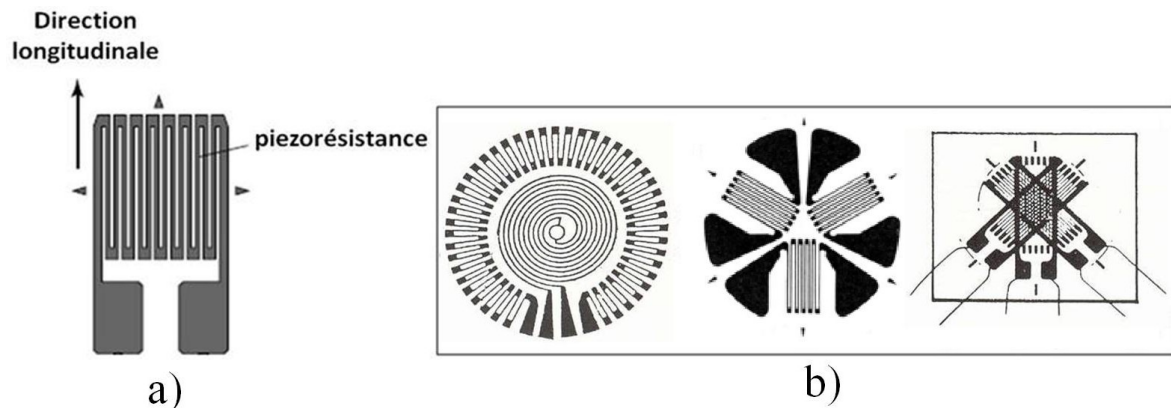


Figure 4.3 (a) jauge de déformation et (b) rosettes d'extensométrie

Dans le cas des capteurs micro-usinés ou issus des procédés de fabrication de microsystèmes, la taille des systèmes ne permet pas le report de jauge par collage ou toute autre méthode d'assemblage. Les jauges de déformation sont alors fabriquées directement sur des structures mécaniques telles que des membranes ou des micropoutres. Les piézorésistances métalliques, par exemple, sont déposées par évaporation ou pulvérisation puis structurées par photolithographie.

#### 4.2.3 Les jauges semi-conductrices – exemple du silicium

Contrairement aux jauges métalliques, les jauges semi-conductrices sont piézorésistives au sens strict du terme. La dépendance de leur résistivité à la déformation mécanique subie est liée à la mobilité des porteurs de charge qui s'exprime par la formule [8]:

$$\mu = \frac{q\bar{t}}{m^*} \quad (4.10)$$

où  $q$  est la charge d'un porteur de charge,  $\bar{t}$  le temps libre moyen entre deux collisions de porteurs and  $m^*$  la masse effective d'un porteur dans un réseau cristalline. Or,  $\bar{t}$  et  $m^*$  dépendent tous deux de l'espace interatomique moyen dans les mailles du semi-conducteur. Ainsi, lors de l'application d'une contrainte mécanique, ces dernières vont se déformer et les espaces entre les atomes constituant la matrice vont changer, ce qui aura pour conséquence de modifier la mobilité des porteurs et, de fait, de modifier la résistivité de la piézorésistance [9].

La résistivité  $\rho$  décroît à mesure qu'augmente la concentration en dopant comme le montre l'expression suivante :

$$\rho = \frac{1}{q(n\cdot\mu_n + p\cdot\mu_p)} \quad (4.11)$$

où  $q$  est la valeur absolue de la charge de l'électron ou du trou ( $1,6\cdot 10^{-19}C$ ),  $n$  et  $p$  les concentrations respectives en électrons et trous libres et  $\mu_n, \mu_p$  leur mobilité.

D'autre part, on peut exprimer la variation relative de résistivité en fonction de la contrainte appliquée et ensuite de la déformation par la relation :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \pi\sigma = \pi E\varepsilon \quad (4.12)$$

où  $\pi$  et  $E$  désignent respectivement le coefficient piézorésistif et le module d'Young de la piézorésistance et  $\sigma$  et  $\varepsilon$  respectivement les contraintes et déformations subies par cette dernière.

Le coefficient piézorésistif dépendra de la nature du semi-conducteur et de son orientation cristallographique. La valeur de  $\pi E$  appelée aussi facteur de jauge peut atteindre des valeurs absolues comprises entre 100 et 200.

Les jauges de déformation semi-conductrices sont réalisées par dopage sélectif de type P (introduction d'atomes accepteurs) ou de type N (introduction d'atomes donneurs) [10]. La sensibilité d'une piézorésistance est dépendante de plusieurs paramètres tels que leur géométrie, la méthode de dopage mise en œuvre, les conditions du recuit (température, temps, environnement). Parmi les techniques les plus couramment utilisées pour réaliser des piézorésistances sur des substrats semi-conducteurs, la diffusion, l'implantation ionique et l'épitaxie permettent un dopage par introduction d'impuretés dans le substrat silicium.

#### 4.2.4 Les jauges en couches épaisses

Les résistances et piézorésistances en couche épaisses sont des matériaux polyphasés [11] constitués de grains d'oxydes conducteurs ( $\text{RuO}_2$  et  $\text{WO}_3$  sont particulièrement utilisés), à hauteur de 10 à 15% massique, dispersés dans une phase vitreuse d'oxydes isolants ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ). La microstructure constituée des grains d'oxydes conducteurs noyés dans la phase vitreuse diélectrique est très complexe. Les propriétés diélectriques de la phase vitreuse sont modifiées au niveau des zones intergranulaires, suite à des interactions avec la phase conductrice [[12] [13] [14]].

Dans le cas de la réalisation de piézorésistances en couches épaisses, le choix de la composition est dicté par l'optimisation du facteur de jauge (GF) tout en maintenant un coefficient en température (CTR) faible. Ce choix est d'autant plus difficile que les phénomènes de transport au niveau des résistances en couches épaisses, incluant le phénomène de piézorésistivité sont encore mal compris contrairement au cas des métaux et semi-conducteurs. Cependant, les transports de charges sont globalement imputés à trois phénomènes de conduction : la conduction métallique entre les grains conducteurs en contact direct, la conduction par effet tunnel pour les particules séparées d'une distance voisine de

1nm et la conduction par sauts d'électrons qui reste valable pour des barrières vitreuses allant jusqu'à 10nm [13]. Les facteurs de jauge des résistances en couches épaisses varient de 2 à 35 en fonction de la composition (Tableau 4.3), des paramètres de cuisson, du substrat.

TABLEAU 4.3  
FACTEURS DE JAUGES POUR QUELQUES COMPOSITIONS D'ENCRE RESISTIVES AVEC LEUR  $G_L$  [14]

Nature des oxydes présents avec les verres	Résistance du film ( $K\Omega/\square$ )	Facteur de jauge longitudinal ( $G_L$ )
$Bi_2Ru_2O_7$	1-100	11-14
$GdBiRu_2O_7$	10-100	16-18
$RuO_2$	0,1-10	3-15
$RuO_2$	10-1000	15-35

#### 4.2.5 Comparaison des différentes jauges piézorésistives

Les jauges métalliques ne sont pas comparables aux jauges de déformation à base de matériaux semi-conducteurs (principalement le silicium) dont le facteur de jauge peut atteindre 150. Cependant, elles vont pouvoir supporter une élongation avant rupture beaucoup plus grande que les jauges à base de semi-conducteurs du fait de la structure de ces dernières qui se rapporte à celle des céramiques. Elles pourront, en outre, être utilisées sur des structures MEMS polymères [15] qui ont une grande capacité à se déformer de façon élastique et qui nécessitent, de ce fait, des jauges ayant aussi une bonne ductilité.

En termes de sensibilité, les jauges sérigraphiées présentent des facteurs de jauge pouvant atteindre 20-30 avec des CTR plus faibles que ceux présentés par les piézorésistances semi-conductrices (Tableau 4.4). Evidemment, même si des systèmes basés sur des ponts ou demi-ponts de Wheatstone permettent la compensation de la dérive en température, une jauge de déformation performante devra présenter un facteur de jauge intéressant mais également une bonne stabilité vis-à-vis de la température. Ainsi, les jauges en couche épaisse présentent un bon compromis en termes de performance entre les jauges en silicium monocristallin et les jauges métalliques car plus stables en température que les jauges en silicium et plus sensibles que les jauges métalliques.

TABLEAU 4.4  
COMPARATIF ENTRE JAUGE DE DEFORMATION [16]

Matériaux	$G_F$	CTR (ppm/°C)	CTGF (ppm/°C)	Stabilité
Feuillets métalliques et films	1-2	20	100	Excellente
Monocristaux de silicium	50-150	1000	-1500	Bonne
Résistances en couche épaisse	2-35	50 -200	-300	Très bonne

## 4.3 Conception de capteurs de force de type micropoutre

### 4.3.1 Mécanique des micropoutres à détection piézorésistive

Pour la mesure de force, différents type de transducteurs peuvent être utilisés. Citons par exemple les capteurs de force piézoélectriques, magnétostrictifs, à jauges d'extensométrie (ou déformation) ou encore ceux basés sur la mesure d'un déplacement [7]. Les capteurs à jauges d'extensométrie, auxquels nous nous sommes intéressés, sont constitués d'un corps d'épreuve, dont le rôle sera de « traduire » le mesurande (ici la force) en une autre grandeur physique non-électrique, le mesurande secondaire (ici la déformation), que la jauge piézorésistive transcrira alors en un signal électrique (variation de résistance ici) (Figure 4.4). La forme du corps d'épreuve constituant un capteur de force à jauges de déformation dépend du type de sollicitation (traction-compression, flexion ou cisaillement). Des formes variées pourront être choisies : colonnes pleines ou tubulaire, anneaux dynamométriques, lames, étriers, potences... (Figure 4.5).

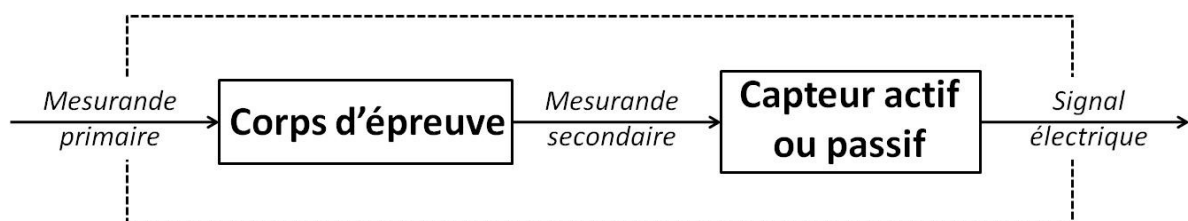
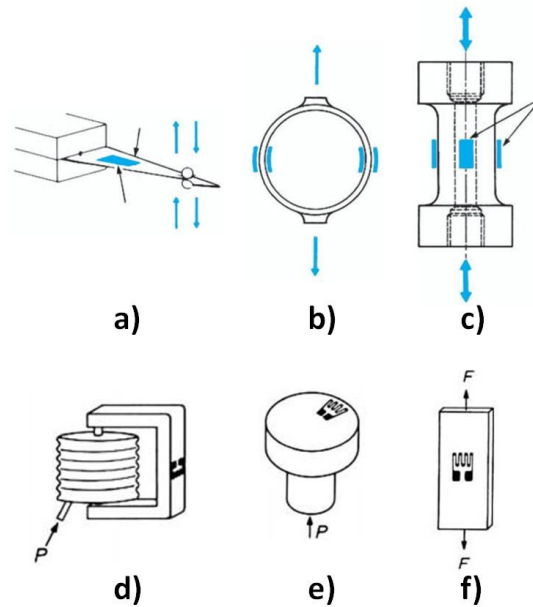


Figure 4.4 Schéma fonctionnel du capteur réalisé



**Figure 4.5 Exemples de corps d'épreuves a) Poutre triangulaire en flexion b) Anneau dynamométrique c) Tore en traction d) Capsule anéroïde agissant sur un étrier e) Membrane ou plaque sous pression f) Lamelle en traction**

Nous avons choisi un corps d'épreuve de type « lame » ou poutre pour valider notre procédé de fabrication. Ce type de structure est fréquemment utilisé dans les microsystemes en raison de sa simplicité de réalisation et de sa sensibilité. Les jauges ont été intégrées dans la zone de la micropoutre la plus déformée, à savoir au voisinage de l'encastrement, afin de maximiser la sensibilité du capteur sous l'action d'une force. Afin d'optimiser la sensibilité de la micropoutre, une étude a été réalisée sur l'influence des dimensions et des matériaux constitutifs de celle-ci ainsi que sur l'influence des dimensions de la micropoutre.

#### 4.3.1.1 Mécanique de la poutre sous l'action d'une force

Afin de caractériser la déformation de celle-ci en fonction de la force appliquée et de son point d'application, un modèle mécanique analytique a été utilisé.

##### 4.3.1.1.1 Expression de la déflexion

La structure étudiée est encadrée d'un côté et libre de l'autre. Des contraintes sont susceptibles d'être exercées sur les trois axes et les équations générales de la mécanique sont les suivantes :

$$S_x = \frac{1}{E}T_x - \frac{\gamma}{E}T_y - \frac{\gamma}{E}T_z \quad (4.13)$$

$$S_y = -\frac{\gamma}{E}T_x + \frac{1}{E}T_y - \frac{\gamma}{E}T_z \quad (4.14)$$

$$S_z = -\frac{\gamma}{E}T_x - \frac{\gamma}{E}T_y + \frac{1}{E}T_z \quad (4.15)$$



Où :

- $S_x$ ,  $S_y$  et  $S_z$  représentent les allongements relatifs suivant les trois axes ( $x$  : parallèle à la longueur,  $y$  : parallèle à la largeur et  $z$  : parallèle à l'épaisseur)
- $T_x$ ,  $T_y$  et  $T_z$  représentent les contraintes suivant les 3 axes
- $E$  représente le module d'Young (le matériau est considéré isotrope)
- $\gamma$  représente le coefficient de Poisson

En mécanique, généralement lorsqu'il est question de poutre, il s'agit d'une structure à une seule dimension c'est à dire  $w \ll L$  et  $t \ll L$ . Alors on considère que  $T_y = T_z = 0$  et les équations mécaniques se résument à :

$$S_x = \frac{T_x}{E} \quad (4.16)$$

$$S_y = -\gamma \frac{T_x}{E} \quad (4.17)$$

$$S_z = -\gamma \frac{T_x}{E} \quad (4.18)$$

En fait dans les microsystèmes, la largeur est en général beaucoup plus grande que l'épaisseur mais le rapport largeur sur longueur n'est pas négligeable :  $t \ll w < L$ . Les approximations mécaniques à faire sont donc plutôt :  $S_y = 0$  et  $T_z = 0$ .

Dans ce cas, on obtient:

$$S_x = \frac{1-\gamma^2}{E} T_x \quad (4.19)$$

$$S_z = -\frac{\gamma+\gamma^2}{E} T_x \quad (4.20)$$

Tous les calculs d'une poutre à une dimension (cas  $T_y = T_z = 0$ ) restent donc valables à condition de considérer un module d'Young équivalent :

$$\hat{E} = \frac{E}{1-\gamma^2} \quad (4.21)$$

La déflexion d'une poutre en flexion correspond au déplacement vertical de celle-ci. L'équation différentielle vérifiée par la déflexion  $\delta$  (Figure 4.6) est donnée par l'expression du rayon de courbure  $r$  [17] :

$$-\frac{1}{r} = \frac{\frac{d^2\delta}{dx^2}}{\left(1+\left(\frac{d\delta}{dx}\right)^2\right)^{3/2}} = -\frac{M}{EI_z} \quad (4.22)$$

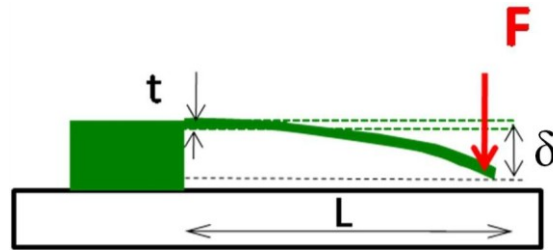
Dans cette équation différentielle :

- $\delta$  représente la déflexion pour tous les points de la poutre d'abscisse  $x$  ( $x \in [0, L]$ )
- $r$  représente le rayon de courbure pour tous les points de la poutre d'abscisse  $x$  ( $x \in [0, L]$ )
- $M$  est le moment fléchissant dans la section d'abscisse  $x$

- $I_z$  est le moment d'inertie de la section par rapport à l'axe neutre  $z$ . Dans le cas d'une section

rectangulaire :  $I_z = \frac{wt^3}{12}$

- $E$  est le module de Young (module d'élasticité).



**Figure 4.6 Déflexion d'une poutre encastree sous l'action d'une force**

Dans l'approximation des faibles deflexions cette equation differentielle peut se simplifier et devient donc :

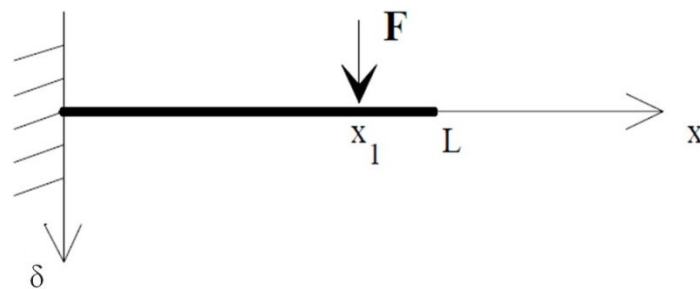
$$\frac{d^2\delta}{dx^2} = -\frac{M}{EI_z} \quad (4.23)$$

C'est cette equation qui sera utilisee par la suite. Il conviendra alors de verifier l'hypothese realisee, a savoir :

$$\frac{d\delta}{dx} \ll 1 \quad (4.24)$$

Dans le cas d'une structure cantilever, le point d'application de la force est un element tres important qui va conditionner la deformation de la poutre. En effet, une meme force appliquee en bout de poutre engendrera, en chaque point de la micropoutre, des deflexions plus importantes que si celle-ci avait ete appliquee pres de l'encastrement ou en n'importe quel endroit de la poutre. Cependant, dans la pratique, le point d'application de la force pourra se rapprocher de l'extremite libre de la micropoutre mais ne sera jamais exactement a cet endroit.

On s'interesse, par consequent, a un modele analytique traduisant la deflexion en chaque point d'une poutre sujette a une force ponctuelle appliquee en un point quelconque  $x_1$  de la poutre (Figure 4.7).



**Figure 4.7 Modele d'une force ponctuelle appliquee en un point  $x_1$  de la poutre**

En reprenant l'expression (4.20), avec comme conditions aux limites liées à l'encastrement en  $x=0$  :

$$\delta(x = 0) = 0 \quad (4.25)$$

$$\frac{d\delta}{dx}(x = 0) = 0 \quad (4.26)$$

Le moment fléchissant étant différent de part et d'autre de l'abscisse  $x = x_1$ , nous allons distinguer deux cas.

- **Pour  $x \leq x_1$**

$M = -F(x_1 - x)$  ; ce qui conduit à la résolution de l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d^2\delta}{dx^2} = -\frac{M}{EI_z} = \frac{F}{EI_z}(x_1 - x) \quad (4.27)$$

Compte tenu des équations aux limites, on obtient :

$$\delta = \frac{F}{2EI_z}x^2(x_1 - \frac{x}{3}) \quad (4.28)$$

- **Pour  $x > x_1$**

$M=0$  donc  $\frac{d^2\delta}{dx^2} = 0$

Compte tenu de la continuité de  $w$  en  $x = x_1$ , on obtient :

$$\delta = \frac{F}{2EI_z}x_1^2(x - \frac{x_1}{3}) \quad (4.29)$$

La flèche est définie comme la déflexion maximale d'une poutre en flexion. Elle est donc définie en bout de poutre. Une force  $F$  appliquée en bout de poutre provoquera une flèche, qui peut être déduite de la relation (4.29) :

$$f = \frac{4L^3 F}{Ewt^3} \quad (4.30)$$

Cette dernière expression n'est valide que pour des petites déflexions, c'est-à-dire beaucoup plus petite que la longueur de la poutre.

#### 4.3.1.1.2 Expression de la déformation

Lors de la flexion (Figure 4.8) d'une poutre, les déplacements selon l'axe horizontal  $\vec{x}$  et selon l'axe vertical  $\vec{z}$  dépendent de l'abscisse  $x$  le long de la poutre ( $x=0$  à l'extrémité encastree et  $x=L$  à l'extrémité libre). La déformation de traction à la distance  $x$  du bord encastree et à la distance  $z$  de la ligne neutre est donnée par :

$$S_x = \frac{dx' - dx}{dx} \quad (4.31)$$

Où  $dx$  représente la longueur de l'élément non déformé. On a :  $dx = R \cdot d\alpha$  si  $R$  représente le rayon de courbure de la ligne non déformée en  $x$  et  $d\alpha$  la variation de rotation entre les deux sections droites en  $x$  et  $x+dx$ .

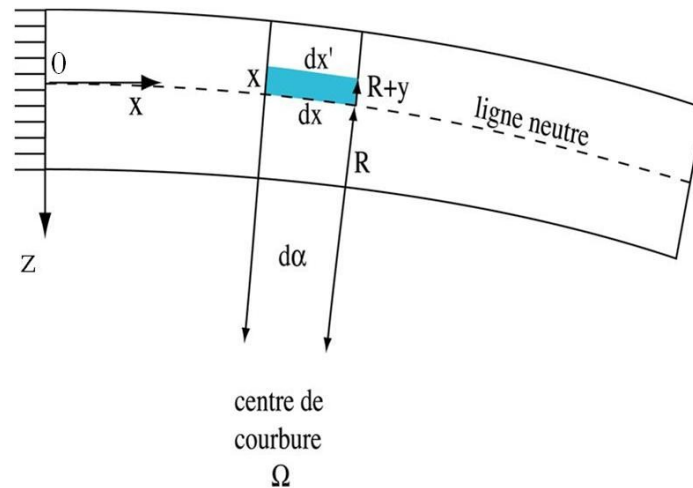


Figure 4.8 Déformation d'une poutre sur une section longitudinale

De même on a  $dx' = (R - z) d\alpha$  et donc :

$$S_x = \frac{dx' - dx}{dx} = -\frac{z}{R} \quad (4.32)$$

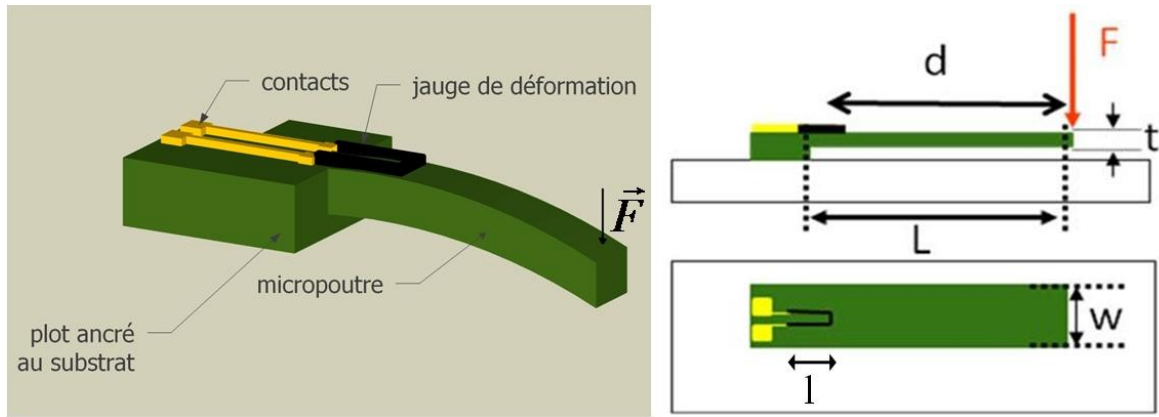
La déformation subie lors de l'application d'une force  $F$  en  $x = x_1$  s'écrit alors :

$$S_x = -z \frac{d^2\delta}{dz^2} = -z \frac{12F}{Ewt^3} (x_1 - x) \quad (4.33)$$

La répartition des contraintes le long de l'épaisseur de la poutre peut alors être déduite. Ainsi, l'axe situé en  $z = 0$  est appelé axe neutre car les déformations subies le long de ce dernier sont nulles. Les surfaces situées en  $z = +\frac{t}{2}$  et  $z = -\frac{t}{2}$  subissent les déformations les plus importantes, respectivement en compression et en tension.

#### 4.3.1.2 Sensibilité du capteur micropoutre

Le schéma de principe du capteur de force intégrant la jauge de déformation pour la mesure de force est présenté en figure 4.9.



**Figure 4.9 Design du capteur de force de type micropoutre**

Une force  $F$  appliquée à l'extrémité libre d'une structure cantilever entrainera une déflexion maximale au niveau de cette même extrémité mais une déformation de la structure maximale près de l'encastrement comme le montre la relation (4.33). Pour cette raison, une jauge de déformation a été intégrée dans cette zone. La déformation relative moyenne prise sur toute la longueur de la jauge s'exprime de la façon suivante [18] :

$$\overline{S}_x = \frac{6F}{Ewt^2} \left( L - \frac{l}{2} \right) \quad (4.34)$$

Où  $l$  est la longueur de la jauge de déformation.

Le changement de résistance induit par la force appliquée s'écrit alors :

$$\frac{\Delta R}{R} = G_F \cdot \overline{S}_x = G_F \frac{6F}{Ewt^2} \left( L - \frac{l}{2} \right) \quad (4.35)$$

Et la sensibilité du capteur pourra alors être exprimée par :

$$S = \frac{\Delta R}{RF} = \frac{6G_F}{Ewt^2} \left( L - \frac{l}{2} \right) \quad (4.36)$$

### 4.3.2 Influence de la nature et des dimensions de la poutre

Comme le démontre la relation (4.36), la gamme de force détectée par le capteur dépend de la géométrie de la micropoutre mais aussi des paramètres  $E$  et  $G_F$  propres aux matériaux utilisés et à leur mise en forme. A titre indicatif, des ordres de grandeur de module d'Young pour différentes classes de matériaux susceptibles d'être utilisés pour les capteurs de force sont donnés tableau 4.5. Comparés au silicium, les matériaux polymères ou les vitrocéramiques présentant un module d'Young plus faible, peuvent permettre d'atteindre des sensibilités plus importantes même si, dans le cas des vitrocéramiques, la gamme de forces détectables sera plus restreinte que pour les matériaux métalliques dont la zone d'élasticité est plus grande de part leur plus grande ductilité.

TABLEAU 4.5  
 MODULES D'YOUNG POUR DIFFERENTES CLASSES DE MATERIAUX MASSIFS [19] [20]

Métaux-Alliages	Silicium	Polymères	Céramiques	Vitro-céramiques
50-200GPa	130 - 170GPa(*)	0.01 - 10GPa	10-1000GPa	10-100GPa

▪ (\*) selon la direction cristallographique

Compte tenu des limitations géométriques de la technique de sérigraphie et en prenant en compte les propriétés des matériaux couches épaisses sérigraphiées (micropoutre vitrocéramique et jauge de déformation), nous avons calculé les sensibilités  $S = \Delta R / (RF)$  des capteurs de différentes dimensions (Tableau 4.6). La force minimale détectable liée au bruit électronique ( $\Delta R/R$  minimum = 0,01% d'après la précision affichée par le multimètre *Agilent 34411A* utilisé) a également été estimée.

TABLEAU 4.6  
 SENSIBILITES CALCULEES  $S$  ET FORCE MINIMALE DETECTABLE  $F_{MIN}$  POUR DIFFERENTES TAILLES DE POUTRES

$L$ (mm)		15	10	15	10
$w$ (mm)		2	3	2	3
$t$ ( $\mu\text{m}$ )		50	50	100	100
$S$ ( $N^{-1}$ )	$E=10\text{GPa} /$ $G_F=35$	63	28	16	7.0
	$E=100\text{GPa} /$ $G_F=2$	0.35	0.15	0.10	0.05
$F_{min}$ ( $\mu\text{N}$ )	$E=10\text{GPa} /$ $G_F=35$	1.6	3.5	6.3	14
	$E=100\text{GPa} /$ $G_F=2$	276	624	1108	2500

### 4.3.3 Dimensions de la jauge et positionnement

La géométrie adoptée pour la jauge de déformation est donnée en figure 4.10. Il s'agit d'une géométrie classique utilisée pour les capteurs de force en silicium [21] qui s'inspire de la géométrie en serpentín utilisée principalement pour les jauges métalliques.

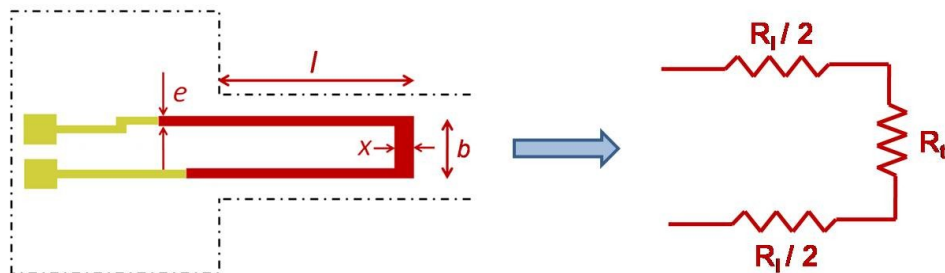


Figure 4.10 Géométrie de la jauge de déformation et analogie électrique

L'adhésion entre la couche piézorésistive et la couche structurale est supposée parfaite. Dans ces conditions, les déformations des branches transversales et longitudinales de la jauge s'expriment respectivement par :

$$\frac{\Delta R_l}{R_l} = G_L \varepsilon_L + G_T \varepsilon_T = (G_L - \gamma_0 G_T) \varepsilon_l \quad (4.37)$$

$$\frac{\Delta R_t}{R_t} = G_T \varepsilon_L + G_L \varepsilon_T = (G_T - \gamma_0 G_L) \varepsilon_l \quad (4.38)$$

Où  $\varepsilon_L$  et  $\varepsilon_T$  sont respectivement les déformations longitudinales et transversales subies par la micropoutre,  $\gamma_0$  son coefficient de poisson,  $R_l$  et  $R_t$  les résistances longitudinales et transversales.

A partir des expressions (4.37) et (4.38), le signal de sortie peut être exprimé de la façon suivante :

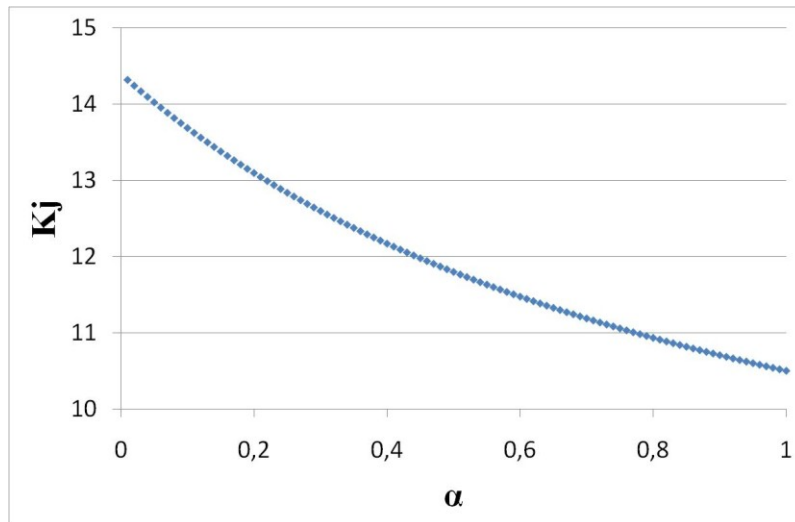
$$\frac{\Delta R}{R} = \varepsilon_l \frac{[R_l(G_L - \gamma_0 G_T) + R_t(G_T - \gamma_0 G_L)]}{R_l + R_t} \quad (4.39)$$

Le facteur de jauge intrinsèque d'un matériau (semi-conducteur, métallique ou en couche épaisse) ne prend pas en compte la géométrie de la jauge. A partir de la relation (4.39), un facteur de jauge effectif  $K_j$ , prenant en compte la géométrie de la jauge, pourra être exprimé de la façon suivante :

$$K_j = \frac{[(G_L - \gamma_0 G_T) + \alpha(G_T - \gamma_0 G_L)]}{1 + \alpha} \quad (4.40)$$

avec  $\alpha = R_t/R_l$ .

A partir de cette relation, l'évolution de  $K_j$  en fonction de  $\alpha$  a été tracée (Figure 4.11). Pour tracer cette courbe, nous nous sommes basés sur les valeurs maximales de  $G_L$  et  $G_T$  proposées par le fabricant d'encres sérigraphiables *ESL* ( $G_L \sim 18-19$  et  $G_T \sim 10-12$  dans le cas de l'encre *ESL3414B* (annexe 4) et sur la valeur estimée du coefficient de Poisson  $\nu_0 \sim 0,3$  pour la micropoutre vitrocéramique (valeur rencontrée dans la littérature pour ce type de matériau). La figure 4.11 montre que la sensibilité de la jauge est accrue lorsque la résistance transversale est minimisée, ce qui peut être réalisé en élargissant les brins transversaux comme dans le cas des jauges métalliques.



**Figure 4.11 Influence de la géométrie de la jauge sur le facteur de jauge effectif**

Une valeur  $K_j=12,7$  a été déterminée en choisissant les dimensions  $l$ ,  $b$ ,  $x$  et  $e$  respectivement 2,67mm/1,52mm/0,25mm/0,25mm compatibles avec la technologie couche épaisse. La valeur de  $K_j$  reste tout à fait acceptable pour notre application.

Ayant choisi les dimensions de la jauge, nous avons aussi dimensionné une jauge « passive » permettant de s'affranchir des effets de la température, en vue d'une intégration dans un pont de Wheatstone. Celle-ci a été intégrée sur la partie non mobile de la poutre, comme on le verra pas la suite.

## 4.4 Fabrication du capteur piézorésistif

Le capteur de force est réalisé par la technique standard de sérigraphie en association avec l'utilisation de la couche sacrificielle sérigraphiée à base de  $\text{SiCO}_3$ .

### 4.4.1 Matériaux

Pour la réalisation des capteurs de force à base de micropoutre, les matériaux suivants ont été choisis :

- un substrat en alumine ( $96\%\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de dimensions 2 pouces par 2 pouces sert de support aux structures. Ce substrat possède des prédécoupes laser pour la fabrication collective des microcapteurs.
- La couche sacrificielle est l'encre polymère (résine époxy) chargée de poudre de  $\text{SrCO}_3$  déjà utilisée pour la fabrication des poutres PZT.



- Trois encres diélectriques *ESL4702*, *ESL4916* et *ESL4924* de composition différente (annexe 5) ont été testées pour la réalisation de la poutre. Ces encres vitrocéramiques sont isolantes et permettent d'intégrer la jauge de déformation et les électrodes sans risque de court-circuit. De plus, elles ne doivent pas réagir avec la couche sacrificielle. Leur composition a été analysée par microsonde Castaing (annexe 5).
- la jauge de déformation est réalisée à partir d'une encre piézorésistive (*ESL3414B*) choisie pour son facteur de jauge intéressant ( $G_L$  voisin de 18,  $CTR \approx 100 \text{ppm}/^\circ\text{C}$ , Résistance par carré  $R_{/\square} \approx 4 \text{k}\Omega$  pour  $10 \mu\text{m}$  d'épaisseur).
- les contacts électriques de la jauge sont réalisés avec l'encre or *ESL8836*. Outre sa résistivité très faible, elle présente l'intérêt d'être compatible avec la jauge de déformation d'après le constructeur.

#### 4.4.2 Ecrans de sérigraphie

- **Typons** : Afin de réaliser les écrans de sérigraphie, les typons relatifs aux motifs à déposer sont fabriqués. Ces typons (Figures 4.12 et 4.13) montrent les différentes dimensions des poutres et des jauges ainsi que le côté collectif de la fabrication.

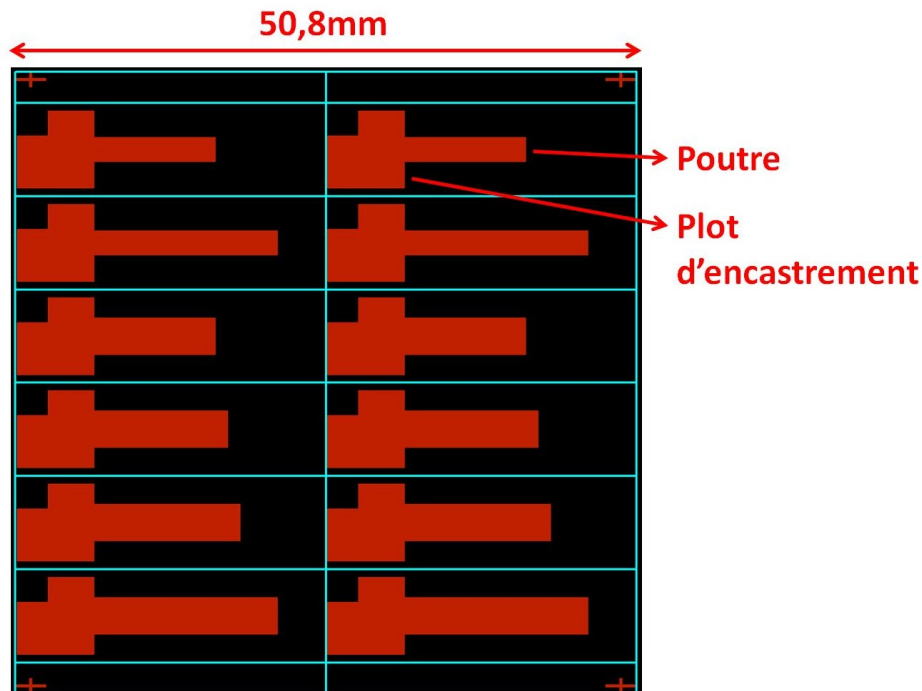
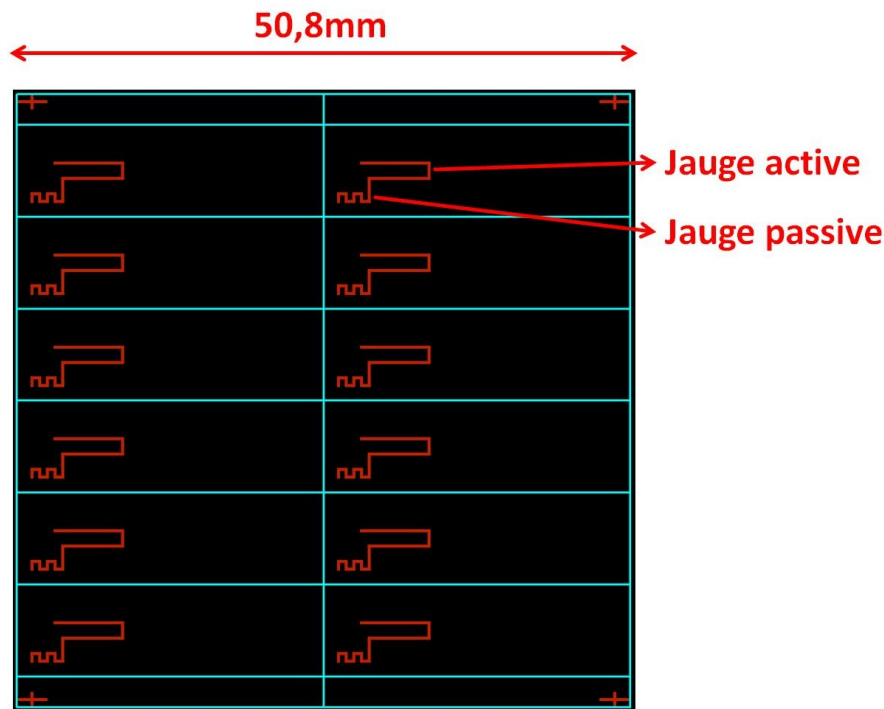


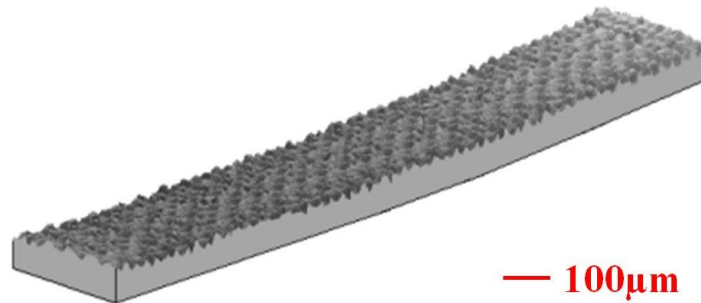
Figure 4.12 Typon des micropoutres sur alumine prédécoupée



**Figure 4.13 Typon des jauges de déformations sur alumine prédécoupée (traits bleus)**

- **écran couche sacrificielle** : une épaisseur de couche sacrificielle de quelques dizaines de microns a été souhaitée pour avoir un gap suffisant entre le substrat et la poutre, et faciliter ainsi la libération partielle des structures. A noter qu'il n'est pas indispensable d'avoir un gap supérieur ou égal à la valeur de déflexion maximale prévue lors du fonctionnement du capteur et dépendant de la rigidité de la structure, car une prédécoupe permet de casser l'alumine sous la poutre. La définition du motif de la couche sacrificielle n'étant pas rédhibitoire, un écran 70 meshes, avec un film polymère de 50 $\mu$ m est choisi. Une épaisseur de couche sacrificielle d'environ 50 $\mu$ m est déposée, ce qui permet après traitement thermique d'avoir un dépôt d'épaisseur suffisante (environ 30 $\mu$ m une fois cuit).
- **écran poutre diélectrique** : pour ces couches structurales, nous avons cherché à obtenir des couches d'épaisseur variant entre 50 et 100 $\mu$ m en relation avec les valeurs prévues en conception. La définition recherchée n'étant pas rédhibitoire, nous avons également choisi un écran 70 meshes, avec un film polymère de 50 $\mu$ m. Avec ce type d'écran, en admettant que le retrait en épaisseur de la couche après frittage est d'environ 50%, 2 à 3 couches sont déposées pour obtenir des couches d'épaisseur variant entre 50 et 100microns (Figure 4.14). Cela peut, cependant, fragiliser les couches précédentes et ces dépôts multicouches présentent une certaine rugosité. Une

couche d'épaisseur équivalente déposée en une seule fois à l'aide d'un clinquant pourra être envisagée pour réduire la rugosité des couches.



**Figure 4.14** Profil 3D du bout d'une micropoutre (épaisseur d'environ 75 $\mu\text{m}$ )

- *écran jauge piézorésistive et contacts or* : dans ce cas, les dimensions latérales étant de l'ordre de 200 $\mu\text{m}$ , un écran avec un maillage fin est requis (nombre de meshes élevé). De plus les épaisseurs de dépôts doivent être faibles, afin que la jauge perturbe au minimum les déformations de la poutre. Pour répondre à ces critères, un écran 325 meshes, avec un film polymère de 15 $\mu\text{m}$  est utilisé. Des dépôts cuits d'épaisseur entre 5 et 10microns sont ainsi obtenus.

#### **4.4.3 Dépôts et cuisson**

Les étapes de fabrication sont décrites à la figure 4.15. Les différentes couches nécessaires à l'élaboration du capteur sont déposées successivement avec un étuvage 20 minutes à 120°C entre chaque dépôt. Pour la couche structurale constituée par la micropoutre diélectrique, deux ou trois dépôts ont été réalisés. Pour les autres couches, un seul dépôt est réalisé. La photo de la figure 4.16 montre la fabrication collective de 12 micropoutres avant cuisson sur une alumine.

Après les dépôts successifs des couches, un cofrittage des capteurs est réalisé suivant le profil indiqué en figure 4.17. Ce dernier prévoit une montée à 20°C/min, un palier de 20 minutes à 850°C et une descente en température à 20°C/min. Avant l'étape de cuisson, les capteurs n'ont aucune stabilité mécanique ou chimique. Les couches sont composées de grains dispersés dans un liant organique (permettant de maintenir la cohésion de la partie minérale après l'étape d'étuvage).

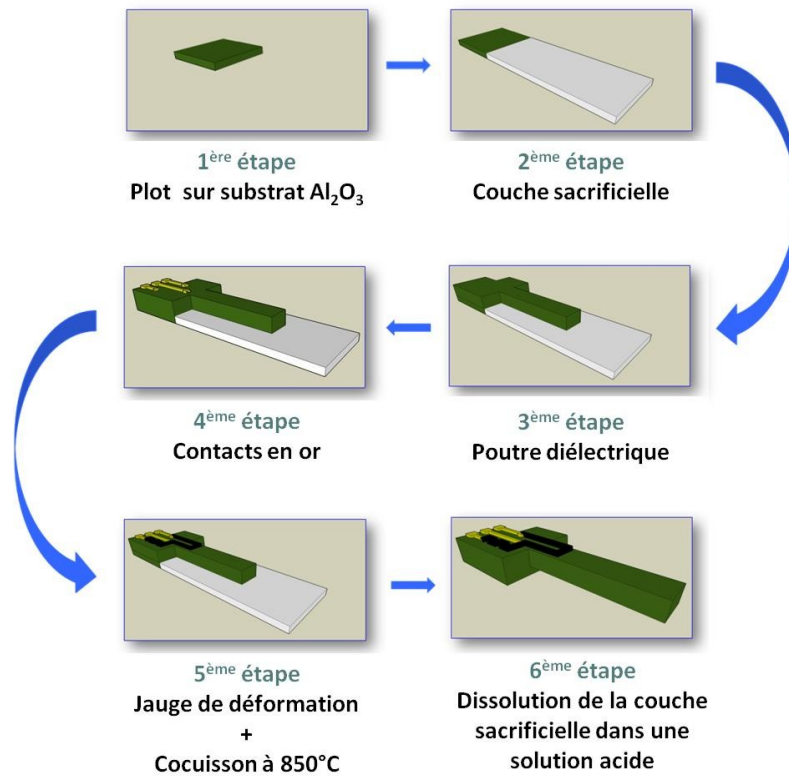


Figure 4.15 Etapes de fabrication du capteur de force

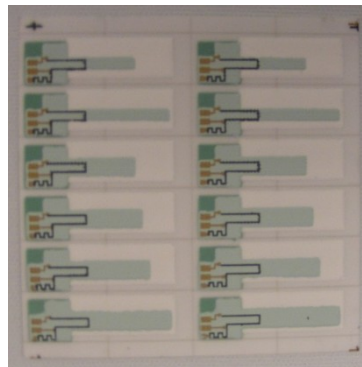


Figure 4.16 Fabrication collective des échantillons – couches avant cocuisson

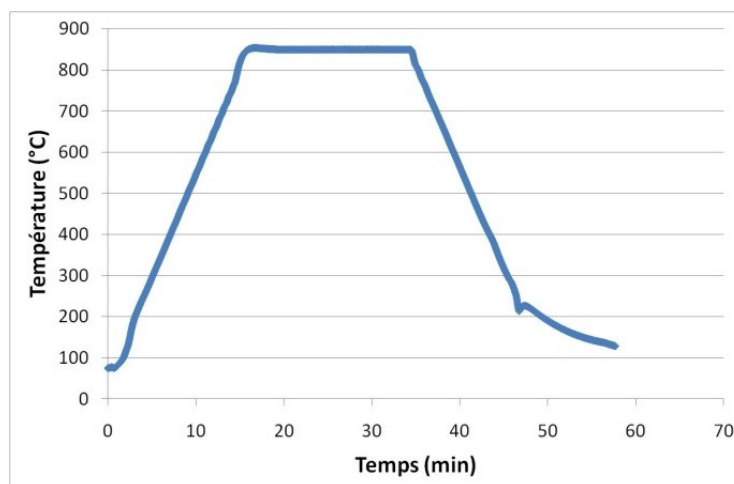


Figure 4.17 Profil de frittage utilisé pour l'obtention de couches diélectriques denses

Pendant la phase de montée en température, les différentes couches subissent un retrait qui affecte principalement leur épaisseur (Figure 4.18). Un retrait de 50% en moyenne est observé pour la couche diélectrique. De 250°C à 450°C, les liants organiques sont éliminés, laissant une porosité entre les grains. Entre 500°C et 850°C, les frittés de verres ramollissent dans un premier temps puis fondent. La phase liquide ainsi formée favorise le rapprochement et l'interaction chimique entre les grains pour finalement atteindre une microstructure dense entraînant une diminution de la porosité.

Pendant la phase finale de descente en température, les couches se contractent en fonction du coefficient d'expansion thermique (CTE). Des différences de CTE trop importantes entre les couches peuvent conduire à des contraintes thermomécaniques, et dans le cas d'une structure poutre, à une déformation plastique à l'encastrement. Ces déformations plastiques doivent être réduites au maximum afin de maintenir les propriétés mécaniques de la poutre. L'encre diélectrique ESL4702 est retenue pour sa bonne tenue mécanique vis-à-vis des contraintes exercées lors de la descente en température et de la dissolution de la couche sensible dans l'acide ortho-phosphorique. Les micropoutres réalisées avec les deux autres encres ESL 4916 et ESL4924 se cassaient ou se fissuraient durant le procédé d'élimination de la couche sensible.

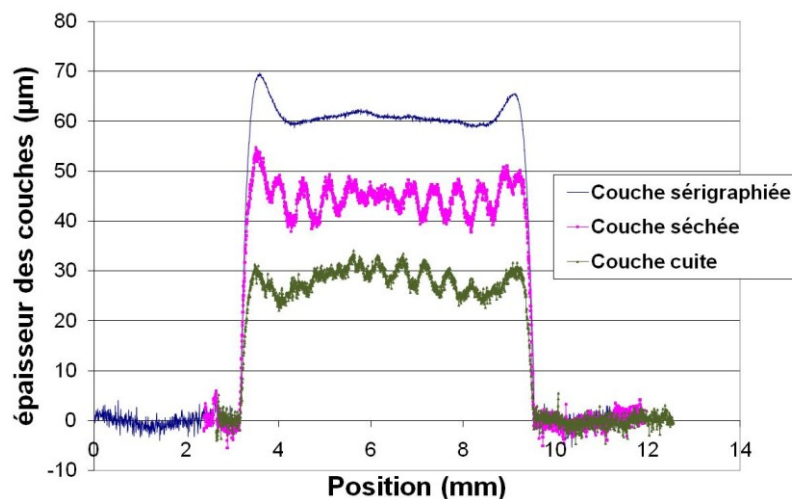


Figure 4.18 Retrait d'une couche diélectrique dû au séchage et à l'étape de cuisson

#### 4.4.4 Libération partielle

Après cuisson, l'étape de « libération partielle » de la micropoutre est réalisée par dissolution de la couche sacrificielle dans une solution d'acide ortho-phosphorique ( $0.9 \text{ mole.L}^{-1}$ ) puis passage quelques minutes aux ultra-sons. La poutre diélectrique possède une structure dense et n'est pas affectée par l'acide phosphorique. Une photo de poutre

libérée est donnée figure 4.19. En fin de procédé, les micropoutres sont séparées individuellement et l'alumine sous la partie libérée de la poutre est enlevée grâce à la présence des prédécoupes (Figure 4.20).

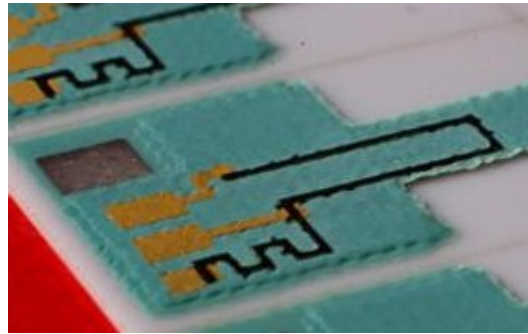


Figure 4.19 Photo d'une micropoutre libérée (zoom sur l'encastrement)

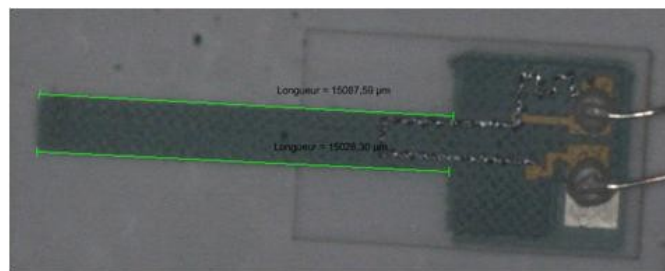


Figure 4.20 Photo d'une poutre (alumine cassée dessous)

Afin de s'assurer de la bonne libération des poutres que l'on peut par ailleurs vérifier à la cassure de l'alumine sous la partie libérée, une analyse MEB est réalisée (Figure 4.21). L'image MEB révèle que la couche sacrificielle est efficacement dissoute, permettant l'obtention de micropoutres parfaitement libérées du substrat ; ce qui constitue un point important pour la caractérisation mécanique des échantillons. Les gaps observés correspondent à l'épaisseur de la couche sacrificielle (30-40µm). D'autre part, l'analyse MEB sur la couche diélectrique (Figure 4.21) révèle une assez bonne homogénéité et une faible porosité du matériau.

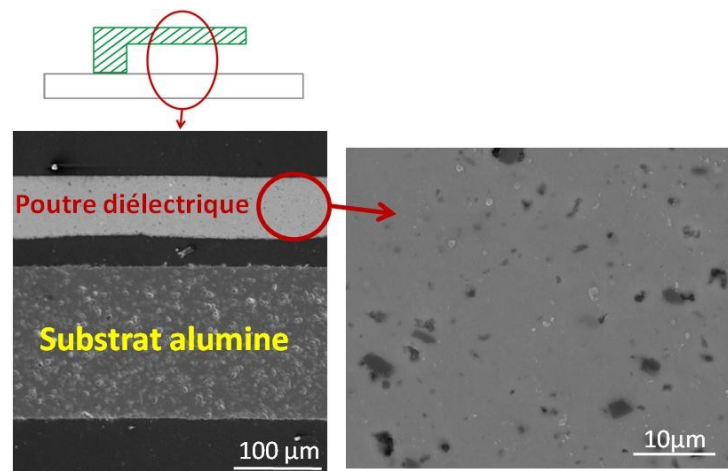


Figure 4.21 Image MEB d'un échantillon libéré du substrat

#### 4.4.5 Caractérisation physico-chimique des différentes couches

Dans cette partie, les interactions entre les différentes couches sont étudiées. Pour cela, des micro-sections suivant la longueur de la poutre sont réalisées. La composition chimique des encres minérales utilisées pour les différentes couches est analysée par microsonde Castaing (Tableau 4.7). A partir de ces données, les profils de diffusion inter-couches {poutre-jauge} et {poutre-couche sacrificielle} sont réalisés.

TABLEAU 4.7  
COMPOSITION DES ENCRS DE SERIGRAPHIE

	pourcentage molaire		
	encre diélectrique ESL4702	encre or ESL8836	encre piézorésistive ESL3414
SiO <sub>2</sub>	55,2	4,6	45,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,1	1,7	1,6
CaO	0,9	0,9	-
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,1	1,2	-
TiO <sub>2</sub>	6,7	-	-
BaO	8,7	-	-
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3	-	-
Au	-	84	-
CdO	-	2,7	-
PbO	-	4,8	11
K <sub>2</sub> O	-	-	2,6
RuO <sub>2</sub>	-	-	38,9
WO <sub>3</sub>	-	-	0,5

A l'interface poutre/couche sacrificielle, l'étude de la diffusion atomique par microsonde Castaing (Figures 4.22 et 4.23) montre qu'il n'y a pas de diffusion décelable dans la poutre.

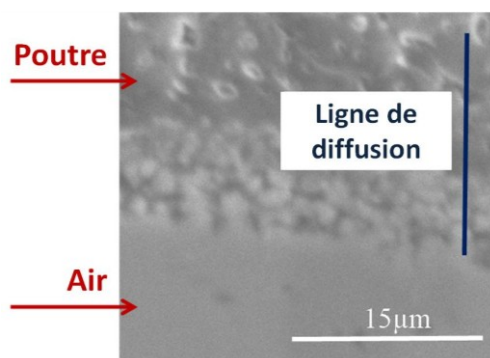


Figure 4.22 Image MEB à l'interface couche sacrificielle/poutre

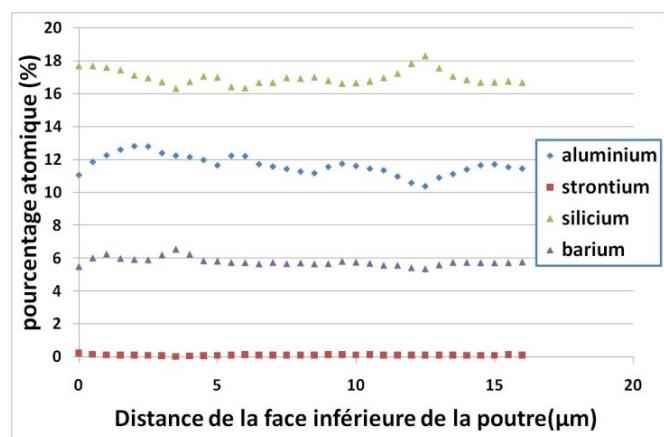


Figure 4.23 Profil de diffusion selon la ligne définie figure 4.22



Concernant l'interface entre la poutre diélectrique et la jauge de déformation, une adhérence parfaite est obtenue comme l'indique la présence d'une couche intermédiaire (Figure 4.24). En réalité, cette condition est essentielle puisqu'il a été supposé que les déformations subies par la jauge de déformation étaient équivalentes à celles subies par la poutre. Une diffusion d'oxydes est constatée entre la jauge de déformation et la piezorésistance, et notamment une diffusion d'oxyde de ruthénium et d'oxyde de plomb vers la couche diélectrique (Figure 4.25).

Une mesure du facteur de jauge de la piezorésistance cocuite avec la couche diélectrique sera réalisée par la suite, afin de vérifier que cette diffusion n'affecte pas significativement le facteur de jauge de la piezorésistance.

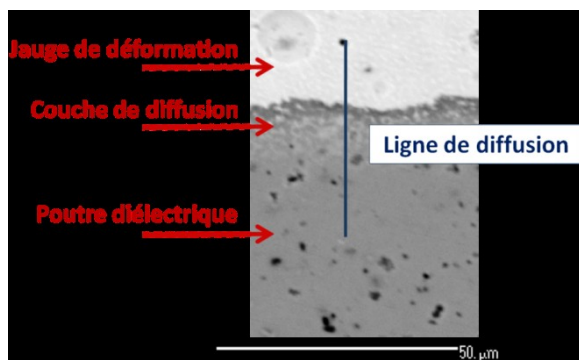


Figure 4.24 Image MEB à l'interface jauge de déformation - poutre

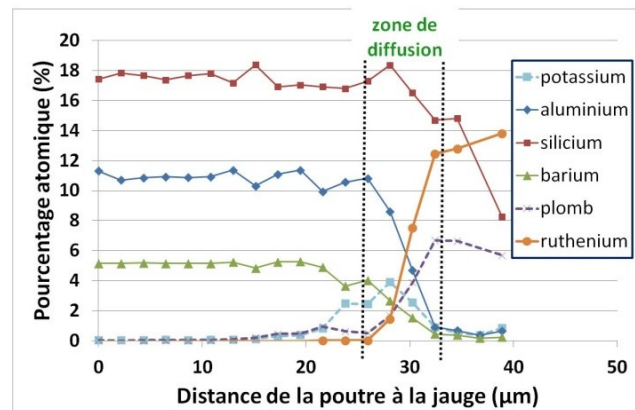


Figure 4.25 Profil de diffusion selon ligne de diffusion définie figure 4.24

## 4.5 Caractérisation mécanique / métrologique du capteur

### 4.5.1 Caractérisation mécanique (Module d'Young)

#### 4.5.1.1 Introduction

La gamme de forces détectables peut être modifiée en jouant sur la géométrie de la poutre, les propriétés piézorésistives de la jauge mais aussi par l'intermédiaire du module d'Young de la poutre en modifiant le matériau constitutif de celle-ci. La microstructure et, par conséquent, le procédé de fabrication influencent la valeur de E (que le matériau soit métallique, céramique ou polymère...). La mesure plutôt que l'estimation du module d'Young de la poutre est, de ce fait, nécessaire à l'évaluation de la sensibilité des capteurs

Pour la détermination du module d'Young, les méthodes classiques utilisées pour les couches minces et couches épaisses sont la micro/nanoindentation, les tests utilisant les ondes acoustiques de surface (tests SAW) ou les tests de flexion statiques ou dynamiques [22] [23] [24].



Pour le test de micro/nanoindentation, un contrôle de la force appliquée par l'indenteur et de la profondeur de pénétration correspondante sont effectués pendant la pénétration. Plusieurs paramètres élastiques et plastiques, tels que le module élastique peuvent être déduits de ce test. Ce test est assez simple à mettre en œuvre mais destructif et la caractérisation est effectuée à l'échelle locale du micro/nano-indenteur (hauteur généralement comprise entre 0,1µm et 10µm)

D'autre part, les tests SAW peuvent conduire au module d'Young, révélant, par ailleurs, les interfaces entre différents matériaux, la porosité et autres micro-défauts. Des ondes acoustiques de surfaces peuvent être introduites à la surface de l'échantillon à l'aide d'une courte impulsion laser. Le signal transduit à partir des ondes de surfaces est ensuite traité par transformation de Fourier résultant en un spectre de dispersion qui conduira à la détermination du module d'Young.

A cause de la rugosité de nos couches, et n'ayant pas les équipements associés aux techniques précédemment décrites, nous avons opté pour les techniques de tests en flexion statique et dynamique. Ces techniques présentant l'intérêt d'être non destructives nous pourrions comparer les valeurs obtenues pour l'une et l'autre en utilisant les mêmes structures.

Au cours de cette étude, outre la détermination du module d'Young de la poutre diélectrique, nous réaliserons également des mesures sur des poutres en or, afin de valider nos méthodes de mesure. La valeur du module d'Young de l'or utilisé en tant que matériau d'électrode pour la poutre PZT, est également utile pour les modèles présentés au chapitre précédent et c'est celle qui a été utilisée.

#### 4.5.1.2 Méthodes de mesure

Pour le test en flexion statique, une force  $F$  connue est appliquée à 0,5mm de l'extrémité de la poutre encastree de section  $S=wt$  et de longueur  $L$ . La déflexion  $\delta$  est ensuite mesurée (Figure 4.26). Connaissant ses dimensions, la déflexion de la micropoutre, déduite de la relation (4.29), permet de remonter au module d'Young :

$$\delta = \frac{6F}{Ewt^3} (L - 0,5 \cdot 10^{-3})^2 \left( \frac{2L + 0,5 \cdot 10^{-3}}{3} \right) \quad (4.41)$$

Il conviendra de vérifier l'hypothèse réalisée (formule (4.24)), qui stipule que la déflexion mesurée doit rester faible par rapport à la longueur de la micropoutre.

La force  $F$  est appliquée à 0,5mm de l'extrémité libre de la poutre grâce à des billes calibrées de brasure à base de SnAgCu (de 20mg à 430mg) de diamètre compris entre 500µm et

2mm. Les déflexions correspondantes sont mesurées avec un profilomètre optique *Altisurf 50* (gamme 3mm, résolution 0,5µm) (Figure 4.27). Les modules d'Young sont calculés à partir de courbes  $F(\delta)$  qui sont linéaires, les tests ayant été réalisés de manière à rester dans la zone élastique (Figure 4.29).

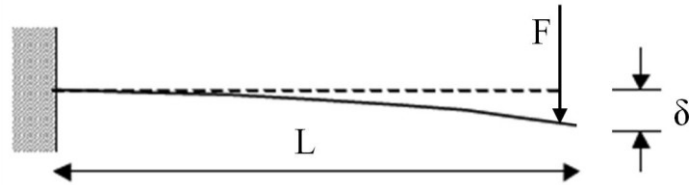


Figure 4.26 Déflexion d'une poutre encadrée sous l'action d'une force

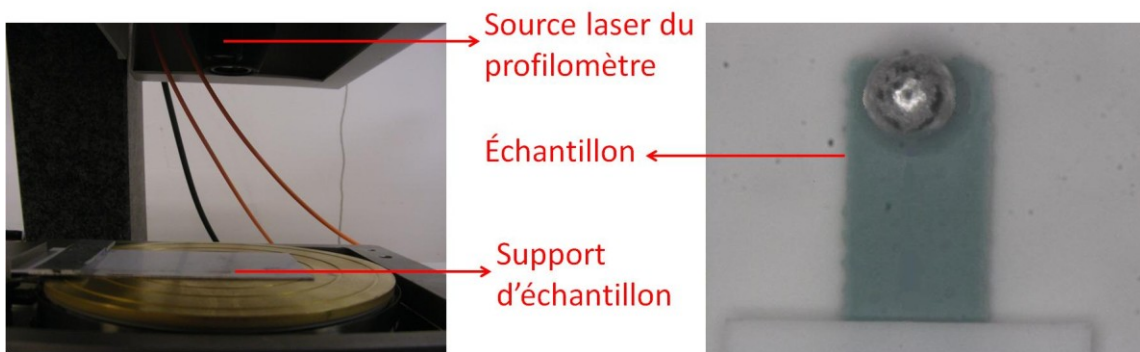


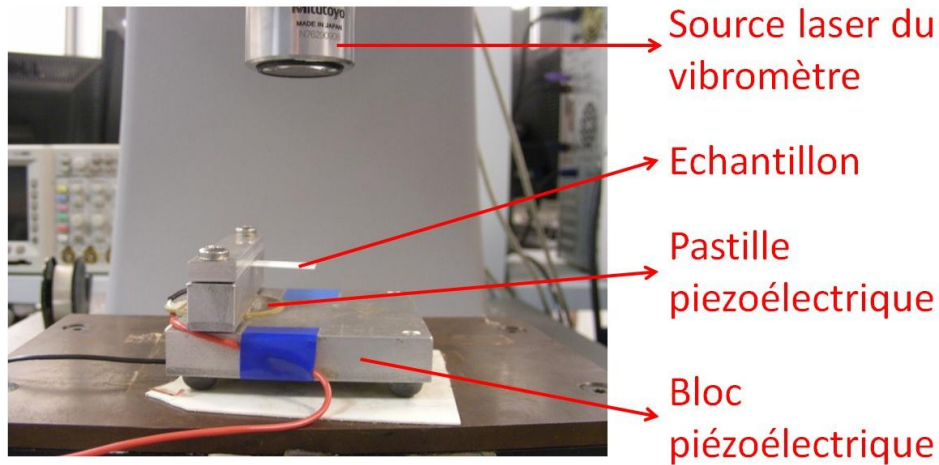
Figure 4.27 Dispositif expérimental du test en flexion statique

Pour le test en flexion dynamique, nous nous sommes focalisés sur la résonance de structures vibrantes dont la fréquence dépend, entre autres, du module d'Young du matériau constitutif de la structure vibrante (micropoutre ici). Pour ce test, il convient de mesurer le spectre mécanique d'une poutre, et en particulier la fréquence correspondant au premier mode de résonance en flexion. Celle-ci est liée au module d'Young à travers la relation [23] :

$$f_{res} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{Et^2}{0,96L^4\rho}} \quad (4.42)$$

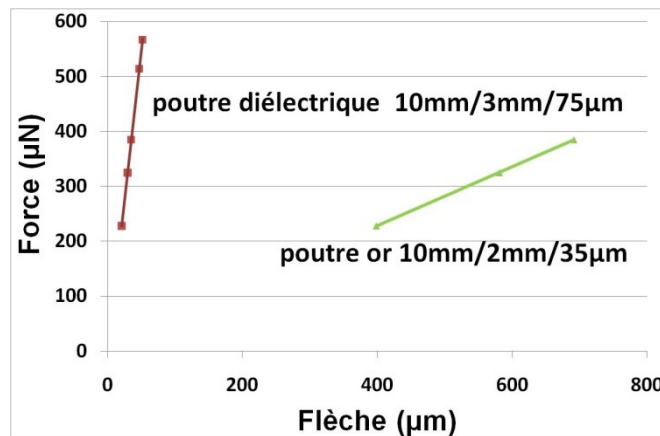
Où t est l'épaisseur de la poutre, L sa longueur et  $\rho$  est la masse volumique du matériau constituant la poutre.

Connaissant les dimensions et la densité de la poutre, il est ainsi possible, à partir de la fréquence de résonance, de calculer le module d'Young de la poutre. La fréquence de résonance est mesurée à l'aide du vibromètre *POLYTECH MSA 500* avec mise en résonance de la poutre grâce à un « bloc piézoélectrique » muni d'une pastille piézoélectrique qui est actionné par un signal sinusoïdal d'amplitude 9V (Figure 4.28).



**Figure 4.28 Dispositif expérimental du test en flexion dynamique**

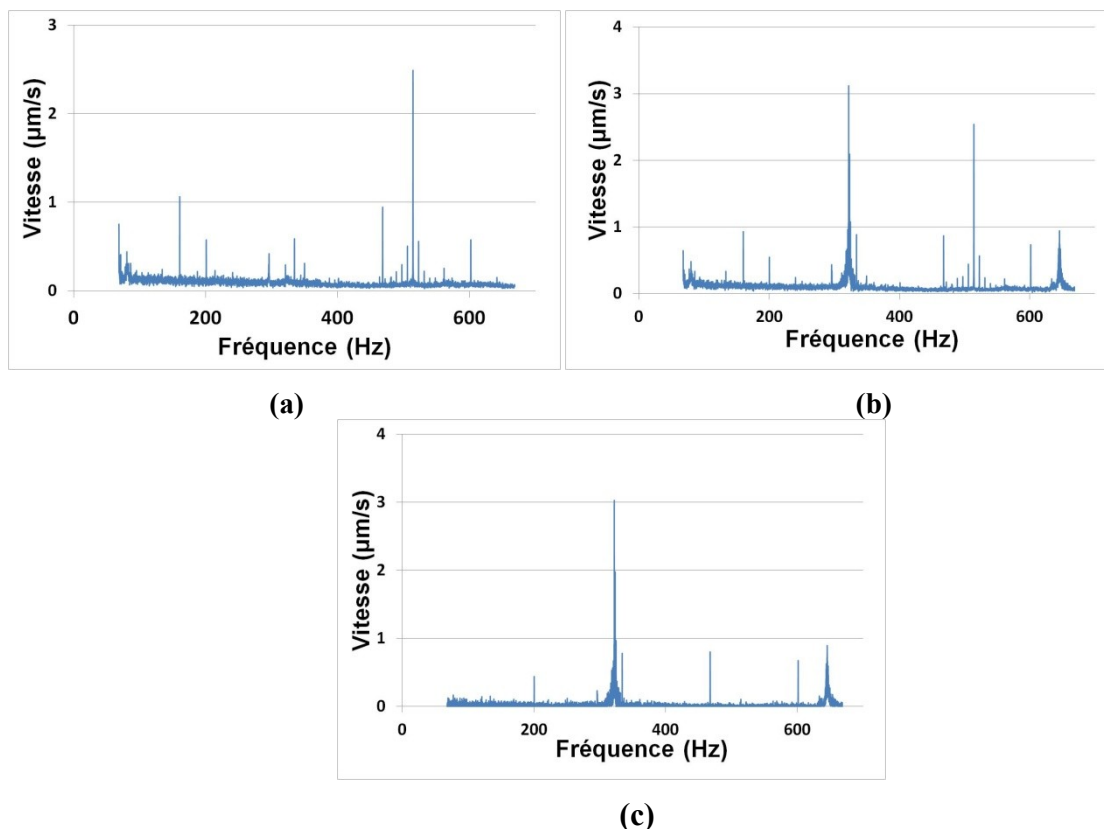
Pour cette mesure, le spectre mécanique de la poutre est dans un premier temps obtenu sans actionnement puis avec actionnement à l'aide du bloc piézoélectrique. Un nouveau spectre de vibration est ensuite calculé, par différence des deux signaux, afin de s'affranchir du bruit basse fréquence (Figure 4.30). A partir de ce nouveau spectre de vibration, la fréquence du premier mode de vibration en flexion peut être déterminée.



**Figure 4.29 Flèche d'une poutre sous l'action d'une force  $F$  ( $L/w/t$ ) – test statique**

Dans le cas des deux méthodes de mesure en flexion, les dimensions de la poutre doivent être connues précisément, de même que la masse volumique  $\rho$  dans le cas du test en flexion dynamique.

La longueur  $L$  et la largeur  $w$  de la poutre sont obtenues aisément grâce à l'utilisation du profilomètre optique *Altisurf 50* (gamme 300µm, résolution 0,1µm). L'épaisseur ne peut être mesurée de la même façon car la poutre est partiellement libérée du substrat. Elle a été mesurée avec un palmer (résolution 2µm).



**Figure 4.30 Détermination de la fréquence de résonance d'une poutre en or ( $6 \times 2 \times 0.043 \text{ mm}^3$ ) à partir des spectres mécaniques (a) sans actionnement (b) avec actionnement piézoélectrique (c) avec filtrage du bruit basse fréquence**

Pour des raisons de coût, nous n'avons pas effectué de mesure de masse volumique pour l'or mais nous l'avons estimé à partir d'une analyse d'image MEB, cette dernière montrant une faible porosité (Figure 4.31). Une valeur de  $18,5 \text{ g/cm}^3$  a été estimée (pour le matériau massif, on a une masse volumique de  $19,3 \text{ g/cm}^3$ ). Par contre, les couches diélectriques (Figure 4.31) étant de composition complexe et n'ayant aucune information sur la densité du matériau, nous avons effectué nous même la mesure. Les méthodes classiques utilisées pour les matériaux massifs (pycnomètres, densimètres...) ne sont pas adaptées pour les matériaux en couche épaisse. La méthode qui est utilisée consiste simplement à mesurer à la fois la masse des dépôts réalisés sur un substrat d'alumine, et leur volume. La masse a été mesurée avec une balance de précision. Le volume est déterminé à l'aide du profilomètre optique *Altisurf 50*, à partir du profil 3D des couches (Figure 4.32). Avec cette méthode, une masse volumique de  $2,8 \text{ g/cm}^3$  est obtenue pour la couche diélectrique.

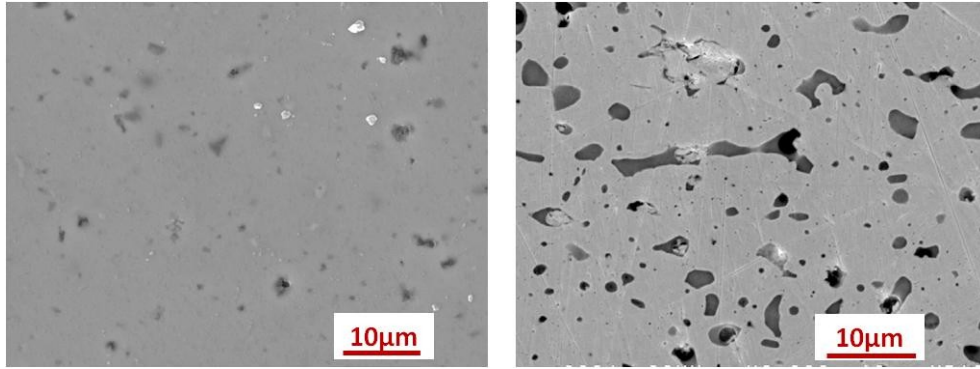


Figure 4.31 Images MEB de couche épaisse diélectrique (droite) et or (gauche)

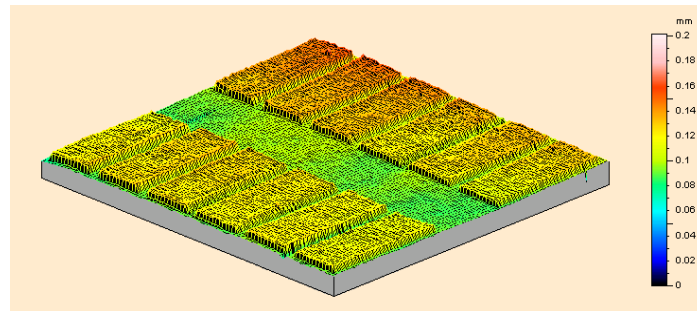


Figure 4.32 Profil 3D des couches diélectriques servant à la mesure de leur volume (la surface analysée est un carré de côté : 2 pouces)

#### 4.5.1.3 Résultats et discussion

Les résultats obtenus ont été compilés en tableau 4.8 pour le matériau diélectrique et 4.9 pour l'or. Ils synthétisent les résultats de modules d'Young extraits pour différentes dimensions de poutre. Le nombre d'échantillons testés pour chaque matériau et chaque dimension de poutre a également été stipulé.

TABLEAU 4.8  
MODULES D'YOUNG MESURES POUR DES POUTRES DIELECTRIQUES

	$L$ (mm)	10	15	10	12	15	<b>Moyenne <math>\pm \sigma</math></b>
	$w$ (mm)	2	2	3	3	3	
	$t$ ( $\mu\text{m}$ )	75	75	75	80	80	
<b>diélectrique</b>	<b><math>E_{\text{statique}}</math> (GPa)</b>	<b>35</b>	<b>30</b>	<b>36</b>	<b>37</b>	<b>37</b>	<b><math>35 \pm 5</math></b>
	<b><math>E_{\text{dynamique}}</math> (GPa)</b>	<b>35</b>	<b>33</b>	<b>37</b>	-	-	<b><math>35 \pm 2</math></b>
	<b>Nombre de poutres</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>3</b>	-

TABLEAU 4.9  
 MODULES D'YOUNG MESURES POUR DES POUTRES EN OR

	$L$ (mm)	6	8	10	<b>Moyenne</b> $\pm \sigma$
	$w$ (mm)	1	2	2	
	$t$ ( $\mu\text{m}$ )	43	45	44	
<b>or</b>	<b><math>E_{\text{statique}}</math> (GPa)</b>	-	<b>28</b>	<b>30</b>	<b><math>29 \pm 3</math></b>
	<b><math>E_{\text{dynamique}}</math> (GPa)</b>	<b>51</b>	<b>55</b>	<b>52</b>	<b><math>54 \pm 4</math></b>
	<b>Nombre de poutres</b>	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>-</b>

Les résultats concernant le diélectrique montrent que les modules d'Young obtenus par les deux méthodes sont assez proches. La dispersion obtenue avec les deux méthodes peut être reliée à l'incertitude sur la mesure de l'épaisseur des poutres. La plus forte dispersion obtenue dans le cas du test en flexion provient de l'incertitude liée au positionnement des billes calibrées. A noter qu'au cours des tests, l'expression (4.24) reste valable, les plus grandes déflexions obtenues ( $130\mu\text{m}$  pour une longueur de poutre de  $15\text{mm}$ ) représentant  $0,9\%$  de la longueur de la micropoutre.

Concernant les échantillons en or, les valeurs moyennes de module d'Young obtenues pour les deux types de tests sont toutes deux inférieures aux valeurs du module d'Young de l'or massif rencontré dans la littérature ( $82\text{GPa}$  [25]), ce qui s'explique par les procédés de fabrication et de frittage utilisés qui ne permettent pas d'atteindre les propriétés mécaniques obtenues par les méthodes classiques de mise en forme de métaux massifs. D'autre part, une grande différence est constatée entre les valeurs obtenues pour le test dynamique et le test statique. Cette différence s'explique principalement par les contraintes accumulées lors de la descente en température et dues au retrait consécutif au frittage des grains d'or. Ces mêmes contraintes provoquent une légère déformation plastique de la micropoutre d'or qui fait remonter celle-ci vers le haut (Figure 4.33). Les conditions d'encastrement sont alors modifiées. Or, celles-ci sont déterminantes dans le cas d'un test en flexion surtout lorsque les déflexions impliquées sont importantes comme dans le cas du test en flexion statique. De plus, les valeurs obtenues lors du test en flexion dynamique étant proches de celles trouvées lors de la thèse de C. Castille [26], ce sont ces valeurs qui ont été retenues et utilisées dans les chapitres précédents.

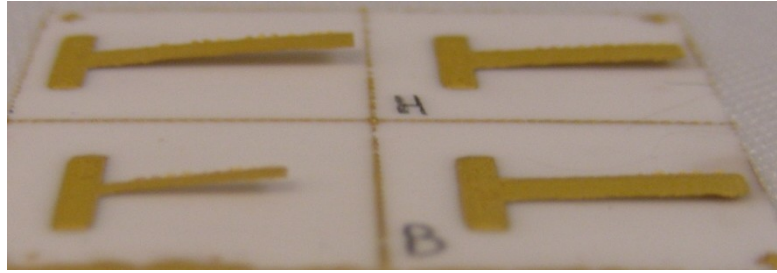


Figure 4.33 Photo des poutres d'or utilisées pour les tests en flexion

## 4.5.2 Caractérisation métrologique du capteur

Dans cette partie, les poutres testées possèdent les dimensions suivantes : longueur  $L$  entre 10mm et 15mm, largeur  $w$  variant entre 2mm et 3mm et épaisseur  $t$  voisine de  $75\mu\text{m}$ . La sensibilité et la linéarité du capteur de force, de même que la limite de détection ont été déterminées. La jauge de déformation a été caractérisée. Enfin, les performances du capteur ont enfin été comparées à celles de capteurs micropoutres fabriqués avec des technologies proches (LTTC, capteur poutre « papier ») et avec la technologie silicium.

### 4.5.2.1 Sensibilité et linéarité du capteur

Pour la détermination de la sensibilité du capteur tout comme pour la détermination du module d'Young en statique, une force  $F$  connue est appliquée en bout de poutre à une distance de 0,5mm de l'extrémité libre de celle-ci. La force est appliquée soit par l'intermédiaire de billes de brasure calibrées (de 20mg à 430mg) soit grâce au stylet d'un profilomètre mécanique *Tencor* (forces appliquées de 5mg à 100mg) (Figure 4.34). D'autre part, la résistance de la jauge a été mesurée à l'aide d'un profilomètre *Agilent 34411A*. La sensibilité de poutres de différentes dimensions est alors extraite de la courbe  $\Delta R/R = f(F)$  par régression linéaire comme le montre la figure 4.35.

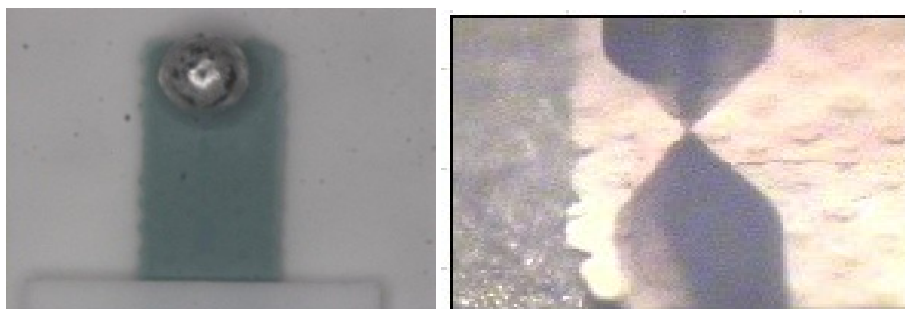


Figure 4.34 Application de la force soit avec des billes de brasure calibrées (gauche) soit avec le stylet d'un profilomètre (droite)

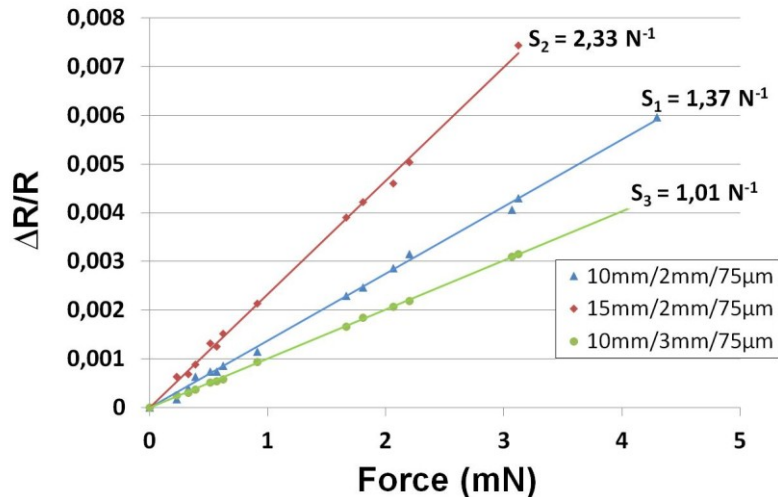


Figure 4.35 Sensibilité de micropoutres de différentes dimensions (Longueur / Largeur / Epaisseur)

Une deuxième mesure a été effectuée, à l'aide des billes calibrées, par application de forces croissantes (0,2mN à 4,3mN) puis décroissantes. Cette mesure a permis d'évaluer l'hystérésis sur la réponse du capteur ainsi que l'écart de linéarité sur la plage dynamique (définitions en annexe 6). Un exemple de courbe est donné figure 4.36. Le panel de poutres testées témoigne d'une hystérésis variant entre 0,6% à 3,3% de l'étendue de mesurage (valeur moyenne : 1,7%) ainsi que d'une erreur de linéarité variant de 1,1% à 6,6% de la plage dynamique (valeur moyenne 3,5%).

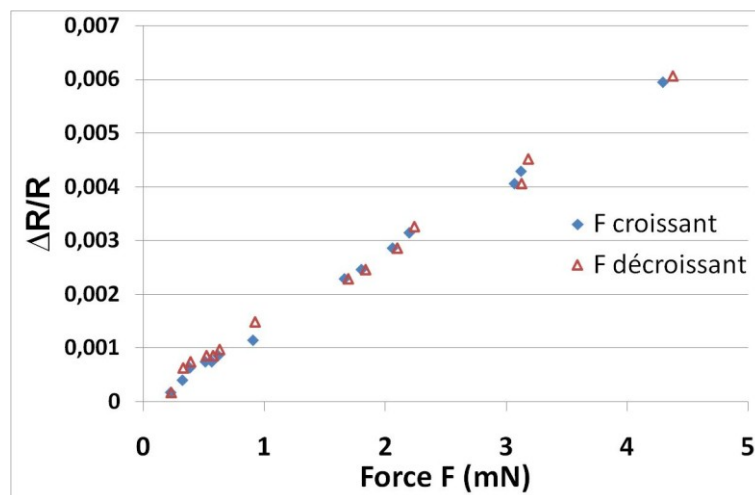
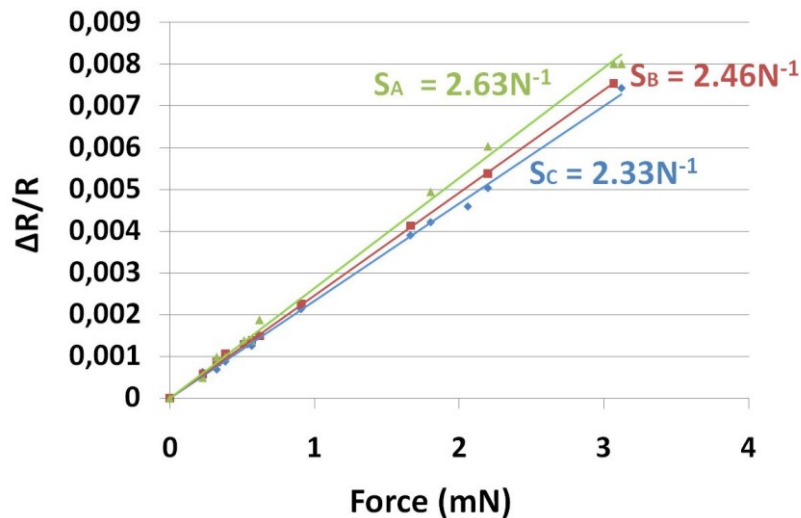


Figure 4.36 Exemple d'évaluation de l'hystérésis d'une micropoutre (10mm / 2mm / 75μm)

Les courbes de sensibilités sont données figure 4.37 pour trois poutres identiques de dimension  $15 \times 2 \times 0,075 \text{mm}^3$  et fabriquées dans les mêmes conditions afin d'évaluer la reproductibilité du procédé de fabrication. Les résultats montrent une valeur moyenne de sensibilité de  $2,47 \text{N}^{-1}$  avec des écarts relatifs inférieurs à 7%. Ces différences peuvent être attribuées au procédé de fabrication (écarts sur l'épaisseur), mais aussi à l'incertitude liée à la

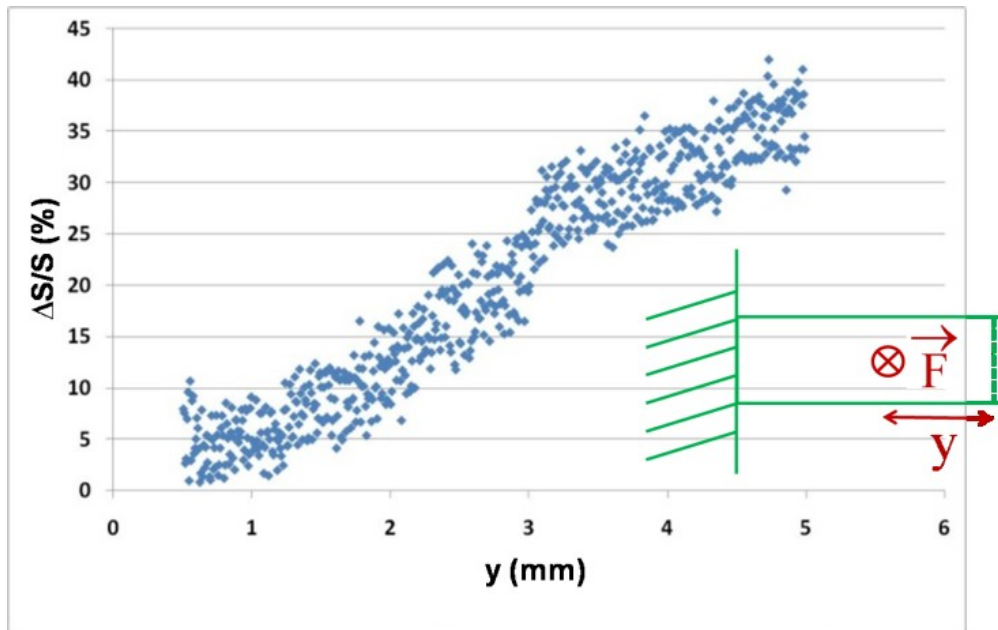


position du point d'application de la force même si la bonne linéarité des courbes suggère que l'erreur est essentiellement due au procédé de fabrication.



**Figure 4.37** Reproductibilité de fabrication de poutres de type P2 (15mm / 2mm / 75μm)

Dans le cas de l'application de la force grâce à des billes calibrées, la position du point d'application de la force est entachée d'une incertitude en raison du diamètre des billes. L'erreur commise sur la sensibilité en fonction de la position du point d'application de la force a donc été estimée à l'aide d'un profilomètre mécanique *Tencor*. Une force  $F=910\mu\text{N}$  a été appliquée sur une ligne allant d'un point situé à 5,5mm du bord de la poutre à un point situé à 0,5mm du bord de la poutre, le stylet se déplaçant à une vitesse de 50μm/s (Figure 4.38). La valeur de la résistance a été mesurée toutes les 20μs à l'aide d'un multimètre *Agilent 34411A* et du logiciel *Labview* pour l'acquisition des données. A partir de celles-ci, la sensibilité a pu être estimée en chacun des points de mesure et l'erreur relative commise sur la sensibilité de la poutre en fonction de la position du point d'application de la force déduite (Figure 4.38). Si l'on considère une incertitude sur le point d'application de la force de 0,5mm, l'erreur relative sur la sensibilité  $\Delta S/S$  est de 5% pour les poutres les plus longues (15x3x0,080mm<sup>3</sup>) et de 8% pour des poutres plus petites (11x3x0,075mm<sup>3</sup>).



**Figure 4.38 Erreur relative sur la sensibilité  $\Delta S/S$  (%) pour une poutre ( $L=15\text{mm}$ ,  $w=3\text{mm}$ ,  $t=75\mu\text{m}$ )**

L'ensemble des sensibilités obtenues à partir des tests avec billes calibrées et stylet a été compilé sur le tableau 4.10. L'incertitude sur la sensibilité, de même que la sensibilité, est obtenue graphiquement en considérant la moitié de la différence des pentes extrêmes des courbes  $\Delta R/R = f(F)$ .

TABLEAU 4.10  
SENSIBILITES MESUREES POUR DIFFERENTES DIMENSIONS DE MICROPOUTRES

$L / w / t$ (mm/mm/ $\mu\text{m}$ )	12/3/80 (P5)	10/3/75 (P3)	11/3/75 (P4)	15/3/80 (P6)	10/2/75 (P1)	15/2/75 (P2)
<i>Nbre de poutres testées</i>	2	2	2	2	2	3
$S$ (masse) ( $N^{-1}$ )	0.97 $\pm 0.03$	1.01 $\pm 0.03$	1.06 $\pm 0.08$	1.08 $\pm 0.04$	1.38 $\pm 0.10$	2.47 $\pm 0.13$
$S$ (stylet) ( $N^{-1}$ )	-	-	-	1.13 $\pm 0.05$	-	-

#### 4.5.2.2 Limite de détection et force maximale applicable

De façon générale, les forces minimales et maximales détectables sont liées à la géométrie, aux dimensions et aux matériaux de la micropoutre. Pour celles testées, la force minimale détectable se situe autour de  $100\mu\text{N}$ . Pour estimer cette dernière, des forces allant de  $50\mu\text{N}$  à  $200\mu\text{N}$  ont été appliquées en bout de poutre à l'aide du stylet. La mesure de la résistance durant ce test permet la détermination du rapport signal sur bruit qui atteint 50% pour des forces de l'ordre de  $100\mu\text{N}$  (un exemple est présenté en figure 4.39), ce qui nous permet d'évaluer la force minimale détectable aux alentours de cette valeur.

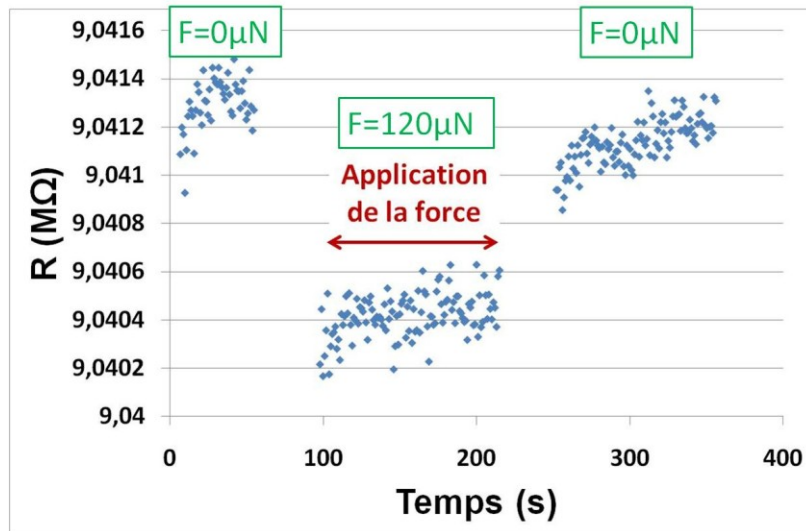


Figure 4.39 Mesure de la résistance durant l'application de la force  $F$  en bout de poutre

Pour les dimensions de micropoutres testées, la charge nominale a été évaluée afin d'estimer l'étendue de mesurage du capteur. Des billes calibrées de 23,2mg à 610mg (correspondant à des forces de 228 $\mu$ N à 5,98mN) ont été appliquées, toujours à 0,5mm du bout de la poutre et la variation de résistance consécutive mesurée. La plupart des poutres cassent sous l'action de billes ayant des masses comprises entre 500 et 600mg. Mais pour la totalité des poutres testées, une réponse élastique (valeur initiale de la résistance identique à la valeur finale) est obtenue pour des forces comprises entre 228 $\mu$ N et 4,29mN.

#### 4.5.2.3 Caractérisation de la jauge ( $G_F$ et $CTR$ )

Le coefficient en température ( $CTR$ ) de la jauge de déformation a été déterminé expérimentalement en plaçant le capteur de force dans une étuve dont la température  $T$  est contrôlée à l'aide d'une sonde de température de type Pt100 placée au plus près de l'échantillon.

Après une stabilisation en température de 30 minutes à 40°C, la température au voisinage du capteur est déterminée en même temps que la résistance de la jauge durant la phase de descente en température jusqu'à 20°C. La mesure de résistance est effectuée à intervalle régulier (1 ou 2 degrés) pour les deux capteurs de dimensions différentes testés. On définit  $\Delta T$  comme étant la différence entre la température  $T$  et la température atmosphérique  $T_0$ . De même, on définit  $R$  comme étant la résistance mesurée à la température  $T$  et  $R_0$  celle mesurée à la température  $T_0$ . La valeur de  $CTR$  est alors extraite de la courbe  $(1-R/R_0)=f(\Delta T)$  comme indiqué en figure 4.40.

La valeur de  $CTR$  attendue pour les couches épaisses (autour de -300ppm/°C) provient de données de tests du constructeur réalisées sur alumine. Le  $CTR$  mesuré expérimentalement

dans les deux cas est voisin de  $-500\text{ppm}/^\circ\text{C}$ , ce qui est supérieur en valeur absolue à ce qui est attendu mais reste bien inférieur aux valeurs obtenues pour des piézorésistances en silicium ( $-1500\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ). Les différences constatées avec les données du constructeur proviennent probablement des interactions avec la couche diélectrique.

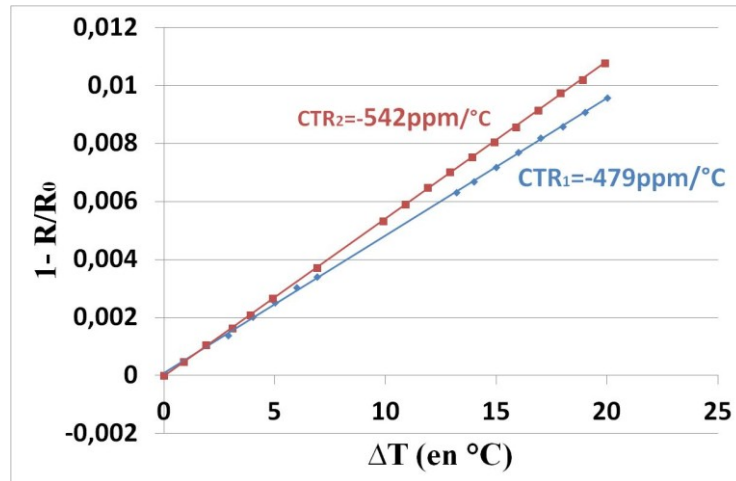


Figure 4.40 Evaluation du CTR de la jauge de déformation sur les poutres 1 (15mm/2mm/75mm) et 2 (10mm/2mm/75mm)

Pour rappel, la valeur du facteur de jauge effectif calculée, basée sur les valeurs de facteurs de jauges longitudinaux et transversaux fournis par le constructeur, est de  $K_j=12,6$ . A partir des courbes d'étalonnage  $\Delta R/R = f(\epsilon)$  (Figure 4.41), le facteur de jauge a pu être extrait graphiquement. Celui-ci est entaché d'une erreur importante en raison de l'erreur importante commise sur le calcul de  $\epsilon$  (erreur sur l'épaisseur et sur le module d'Young principalement). Les résultats obtenus pour les différentes poutres sont synthétisés sur le tableau 4.11. Ainsi, un facteur de jauge effectif moyen autour  $K_{jexp} = 12 \pm 5$ . Malgré une incertitude très élevée, il semble que la valeur extraite pour le facteur de jauge effectif soit compatible avec calculée sur la base des données fournies par le constructeur.

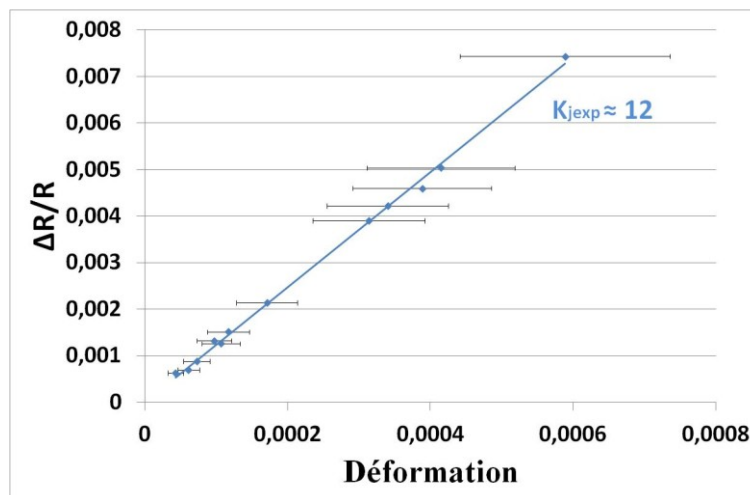


Figure 4.41 Evaluation du facteur de jauge effectif - poutre de dimensions : 15x2x0,075mm<sup>3</sup>

TABLEAU 4.11  
FACTEUR DE JAUGE EFFECTIF DETERMINE POUR DIFFERENTES DIMENSIONS DE MICROPOUTRES

$L / w / t$ (mm/mm/ $\mu$ m)	12/3/80 (P5)	10/3/75 (P3)	11/3/75 (P4)	15/3/80 (P6)	10/2/75 (P1)	15/2/75 (P2)
<i>Nbre de poutres testées</i>	2	2	2	2	2	3
$K_{jexp}$ (masse)	12 $\pm 4$	13 $\pm 5$	12 $\pm 4$	10 $\pm 4$	12 $\pm 4$	12 $\pm 4$
$K_{jexp}$ (stylet)	-	-	-	11 $\pm 4$	-	-

## 4.6 Comparaison avec les capteurs existants

Le tableau 4.12 permet de comparer les performances de nos capteurs à celles de capteurs commerciaux ou issus de travaux de recherche, tous les capteurs de force sélectionnés étant à base de micropoutres, à détection piézorésistive et de longueur millimétrique.

TABLEAU 4.12  
COMPARATIF AVEC DES MICROPOUTRES REALISEES AVEC D'AUTRES TECHNOLOGIES DE FABRICATION

	<i>Matériau de poutre et de jauge</i>	<i>Taille (mm<sup>3</sup>)</i>	<i>Rigidité (N.m<sup>-1</sup>)</i>	<i>« fréquence propre » (kHz)</i>	<i>Gamme de force (mN)</i>	<i>Résolution force (<math>\mu</math>N)</i>	<i>Sensibilité</i>	<i>Durée procédé</i>
<b>IMS</b>	Vitro-céramiques	10-15x 2-3x 0,075	2,2 - 11	0,2 - 0,4	0,1 - 4,5	< 50	2,5N <sup>-1</sup>	< 1/2 jour
<b>Paper-based MEMS sensor</b> [27]	Papier/ Encres carbone et argent	44,5x 7,7x 0,3	2	0,025	x - 16	~120	0,6N <sup>-1</sup>	< 1h
<b>LTCC sensor</b> [28] [29]	Céramique	15x 3x 0,13	70	0,6	10 - 100		0,037N <sup>-1</sup>	< 1/2 jour
<b>Alumina sensor</b> [28] [29]	Céramique	15x 3x 0,13	1150	1,7	200 - 2000		0,006N <sup>-1</sup>	< 1/2 jour
<b>Si MEMS sensor (AE-801, Kronex)</b> [27]	Si dopé	5x 1x 0,75	2000	12	x - 120	40	2,5V.N <sup>-1</sup>	> 1 jour
<b>Si R. Perez</b> [30]	Silicium	1-3x 350x 0,03-0,1	< 800	4,5 - 120	1 - 600	10	100V.N <sup>-1</sup> (35N <sup>-1</sup> )	> 1 jour

Les dimensions et les matériaux choisis (module d'Young relativement faible) pour réaliser nos micropoutres sérigraphiées à base de vitrocéramique induisent une rigidité parmi les plus faibles, ce qui permet aussi d'avoir une force minimale détectable faible. Une autre conséquence du choix des matériaux et des dimensions est la fréquence de résonance assez

faible et qui permet d'envisager la détection de force dans des modes basses fréquences ou statiques.

Avec le capteur IMS, la sensibilité et la résolution sont meilleures que celles obtenues pour les capteurs céramiques ou le capteur papier, tous réalisés avec des procédés alternatifs aux procédés silicium.

Enfin, un autre point important est la durée du process de fabrication connue pour être assez longue dans le cas des technologies silicium à cause des différentes étapes de lithographies et de gravure. Ici, la durée de mise en œuvre du procédé en laboratoire (donc sans automatisation des étapes de fabrication) est inférieure à la demi-journée pour notre capteur ainsi que pour les capteurs céramiques et papier alors qu'il est supérieur à la journée dans le cadre d'une production industrielle de micropoutres silicium.

## 4.7 Conclusion et perspectives

Cette étude a montré la faisabilité de capteurs de force à base de micropoutres sérigraphiées. Pour les matériaux de micropoutre choisis et les dimensions réalisés, des sensibilités allant de  $1$  à  $2,5\text{N}^{-1}$  ( $4,9$  à  $18,5\text{k}\Omega.\text{mN}^{-1}$ ) ont été déterminées. La gamme de forces mesurées s'étend de  $100\mu\text{N}$  à  $4,3\text{mN}$ . Les sensibilités de trois poutres ayant les mêmes dimensions ont été mesurées afin de s'assurer d'une bonne reproductibilité de fabrication ( $2,33\text{N}^{-1} < S < 2,63\text{N}^{-1}$ ), avec, cependant, des légères différences principalement dues à l'évaluation de l'épaisseur et la rugosité des couches.

Un comparatif avec d'autres technologies de fabrication de micropoutres a été réalisé. Il a, en outre, mis en évidence les meilleures sensibilités et résolutions des micropoutres sérigraphiées comparativement aux micropoutres en papier ou en céramiques de dimensions équivalentes. D'autre part, toujours pour des dimensions comparables de micropoutres, la faible rigidité des poutres diélectriques sérigraphiées permet la détection de forces inférieures à celles détectables avec les technologies silicium et céramiques.

La taille des micropoutres a été optimisée pour cette étude de faisabilité dans le but de détecter des forces dans la gamme du mN. La taille et la forme [31] [32] des micropoutres peuvent, cependant, être adaptées pour pouvoir détecter des plages de forces plus importantes ou atteindre des sensibilités plus grandes même si la technologie de sérigraphie impose certaines limites dimensionnelles : classiquement  $100\mu\text{m}$  pour la longueur et la largeur d'un motif et quelques microns pour l'épaisseur. Cette réduction de taille devrait permettre une meilleure intégration dans des microsystèmes existants. Au vu de la gamme de forces

déTECTABLES, une application dans le domaine de la robotique est envisageable, notamment pour la mesure de forces de préhension durant les manipulations de micro-objets pour MEB [23]. En effet, pour cette application où les micro-préhenseurs sont réalisés avec un procédé mettant en œuvre différents technologies de fabrication (ultrasons, photolithographie, LIGA), notre procédé de sérigraphie associé à l'utilisation à celui de la couche sacrificielle pourrait s'avérer être une alternative simple, bas coût.

## 4.8 Références

- [1] S. Tétin, B. Caillard, F. Ménil, H. Debéda, C. Lucat, C. Pellet, and I. Dufour. Modeling and performance of uncoated microcantilever-based chemical sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143:555-560, 2010.
- [2] H. Birol, M. Boers, T. Maeder, G. Corradini, and P. Ryser. Design and processing of low-range piezoresistive Itcc force sensors. *XXIX International Conference of IMAPS Poland Chapter, Koszalin-Darlowko*, 2005.
- [3] F. Gretillat, M.A. Gretillat, and N.F. de Rooij. Improved design of a silicon micromachined gyroscope with piezoresistive detection and electromagnetic excitation. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 8:243–250, 1999.
- [4] S. Sugiyama, M. Takigawa, and I. Igarashi. Integrated piezoresistive pressure sensor with both voltage and frequency output. *Sensors and Actuators A*, 4:113–120, 1983.
- [5] B.J. Kane, M.R. Cutkosky, and T.A. Kovacs. A traction stress sensor array for use in high-resolution robotic tactile imaging. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 9:425–434, 2000.
- [6] C. Hautamaki, S. Zurn, S.C. Mantell, and D.L. Polla. Experimental evaluation of mems strain sensors embedded in composites. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 8:272–279, 1999.
- [7] G. Asch. Les capteurs en instrumentation industrielle. *DUNOD*, pages 395–426 ; 8, 1999.
- [8] C. Liu. Foundation of mems. *Prentice Hall*, pages 207–210, 2006.
- [9] F.T. Geyling and J.J. Forst. Semiconductor strain transducers. *The Bell System Technical Journal*, 39:705–731, 1960.
- [10] J.D. Plummer, M.D. Deal, and P.B. Griffin. Silicon vlsi technology fundamentals, practice, and modeling. *Prentice Hall*, 2000.
- [11] J-M. Haussonne. Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique. 2002.

- [12] M. Tamborin, S. Piccinini, M. Prudenziati, and B. Morten. Piezoresistive properties of RuO<sub>2</sub>-based thick-film resistors: the effect of RuO<sub>2</sub> grain size. *Sensors and Actuators A*, 58:159-164, 1997.
- [13] M-H Lefort, V. Djafari, B. Jouffrey, and C. Savary. Thick film piezoresistive ink: Application to pressure sensors. *The International Journal of Microcircuits and Electronic Packaging*, 23:pp. 191–202, 2000.
- [14] M. Prudenziati. Thick film sensors, volume 1 (handbook of sensors and actuators). *Elsevier Sciences B.V*, pages 189–206, 1994.
- [15] J. Engel, J. Chen, and C. Liu. Polymer-based mems multi-modal sensory array. *Presented at 226th National Meeting of the American Chemical Society (ACS). New York, NY*, 2003.
- [16] M. Prudenziati. Thick film sensors and actuators 1. *ed. Elsevier Science BV, Amsterdam*, 1994.
- [17] S.P. Timoshenko. Résistance des matériaux, tome 1. page 132, 1968.
- [18] J-B. Bureau. *Conception, réalisation de microcapteurs de force à base de jauges piézorésistives pour la caractérisation mécanique d'assemblages cellulaires en milieu liquide*. PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille - UFR d'Electronique, 2006.
- [19] M.F. Ashby and D.R.H. Jones. Engineering materials II (3rd edition). *Elsevier*, page 464, 2008.
- [20] C.H. Cho. Characterization of young's modulus of silicon versus temperature using a “beam deflection” method with a four-point bending fixture. *Current Applied Physics*, Vol 9:pp. 538-545, 2009.
- [21] J.R. Mallon Jr A.J. Rastegar A.A. Barlian, W-T. Park and B.L. Pruitt. Review: Semiconductor piézoresistance for microsystems. *Proceedings of IEEE Inst Electr Electron Eng.*, 97:513-552, 2009.
- [22] G. Van Barel, W. De Ceuninck, and A. Witvrouw. The influence of geometrical imperfections in micromachined cantilevers on the extracted young's modulus using a simple model. *J. Micromech. Microeng*, 18:115027, 2008.
- [23] R. M. Digilov. Flexural vibration test of a cantilever beam with a force sensor: fast determination of young's modulus. *European Journal of Physics*, 29:589-597, 2008.
- [24] X. Xiao, X.M. Shan, Y. Kayaba, K. Kohmura, H. Tanaka, and T. Kikkawa. Young's modulus evaluation by saws for porous silica low-k film with cesium doping. *Microelectronic Engineering*, 88:666–670, 2011.



- [25] M.F. Ashby and D.R.H. Jones. Matériaux - 1. Propriétés, applications et conception (3ème édition). *DUNOD*, page 36, 2008.
- [26] C. Castille. Etude de mems piézoélectriques libérés et microstructurés par sérigraphie : application à la détection en milieu gazeux et en milieu liquide. *PhD Thesis, Université Bordeaux 1, (France)*, 2010.
- [27] X. Liu, M. Mwangi, X. Li, M. O'Brien, and G.M. Whitesides. Paper-based piézoresistive mems sensors. *Lab on a Chip*, 11:2189–2196, 2011.
- [28] H. Birol, T. Maeder, C. Jacq, G. Corradini, M. Boers, S. Straessler, and P. Ryser. Structuration and fabrication of sensors based on ltcc (low temperature co-fired ceramic) technology. *Key Engineering Materials*, 336 - 338:1849–1852, 2007.
- [29] H. Birol, T. Maeder, I. Nadzeyka, M. Boers, and P. Ryser. Fabrication of a millinewton force sensor using low temperature co-fired ceramic (ltcc) technology. *Sensors and Actuators A*, 134:334-338, 2007.
- [30] R. Perez, N. Chaillet, K. Domanski, P. Janus, and P. Grabiec. Fabrication, modeling and integration of a silicon technology for sensor in a piézoélectric micro-manipulator. *Sensors and actuators A : Physical*, Vol. 128:pp 367–375, 2006.
- [31] P.R. Wilkinson, W.S. Klug, B. Van Leer, and J.K. Gimzewski. Nanomechanical properties of piézoresistive cantilevers: Theory and experiment. *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, Issue 10, 2008.
- [32] J.A. Harley and T.W. Kenny. High-sensitivity piézoresistive cantilevers under 1000 angstroms thick. *Applied Physics Letters*, Vol. 75, Issue 2, 1999.

# Conclusion générale

Au cours de cette thèse nous avons conçu, fabriqué à l'aide de la technique de sérigraphie associée à technique de couche sacrificielle et caractérisé deux types de micropoutres à base de matériaux céramiques, dédiées à deux applications capteurs :

- une micropoutre à base de matériau piézoélectrique (PZT) intégrant l'actionnement et la détection grâce à des électrodes d'or. Cette poutre a été fonctionnalisée puis testée sous toluène après avoir optimisé les propriétés grâce au procédé de frittage
- une micropoutre à base de vitrocéramique intégrant une jauge piézorésistive pour la détection de force.

L'état de l'art concernant la fabrication de micropoutres a permis de détailler les techniques classiques de micro-usinage silicium jusqu'aux technologies alternatives au silicium, dont la technique de sérigraphie utilisée dans ce travail. La mise en forme de micropoutres polymères et céramiques avec la technique de sérigraphie associée à la méthode de la couche sacrificielle a déjà été démontrée, en particulier pour les micropoutres PZT. Afin d'améliorer leurs propriétés piézoélectriques et par voie de conséquence la densification des couches, un meilleur ajout de frittage de type eutectique (LBCu) associé à un pressage des couches avant l'optimisation du profil de traitement thermique ont été effectués. Ainsi, un coefficient piézoélectrique  $85 < -d_{31}(\text{pC/N}) < 100$  et un facteur de qualité entre 300 et 400 ont pu être obtenus, valeurs équivalentes ou meilleures que celles obtenues précédemment au Laboratoire avec fritte de verre et une cuisson à 850°C. Ces valeurs restent cependant inférieures à celles de PZT commerciales, céramisées à des températures très supérieures (>1200°C) et ne contenant pas d'aide au frittage. Les différents modes de vibration dans le plan 31-longitudinal et hors plan (flexion ou mode 33 en épaisseur) ont pu être identifiés, par mesure électrique ou par mesure mécanique au vibromètre. Des calculs analytiques ont permis d'extraire le module d'Young du PZT et de montrer une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et théoriques de la fréquence de résonance des modes en flexion et en épaisseur.

Les poutres ont ensuite été fonctionnalisées par dépôt d'une couche sensible polymère de PEUT de quelques dizaines microns d'épaisseur pour la détection du toluène. Une sensibilité relative de 0,047/ppm, avec une limite de détection LOD de 26ppm ont été obtenus avec le premier mode 31-longitudinal, valeurs du même ordre de grandeur que celles obtenues dans des travaux antérieurs. Le bruit élevé associé aux mesures électriques de nos poutres explique

en partie les LOD « relativement » élevées. Des résultats intéressants ont également été obtenus avec la poutre sans couche sensible sous d'autres gaz interférents. Par exemple pour l'éthanol où une sensibilité relative de 0,017/ppm, environ 3 fois plus faible que celle au toluène avec couche sensible, a été observée. Ces sensibilités des micropoutres sans couche montrent que les couches sérigraphiées constituant la poutre, l'or et le PZT ne sont pas « inertes » vis-à-vis du gaz en présence. La porosité de ces dernières peut entraîner une diminution et/ou une augmentation de la fréquence de résonance par effet superposé de l'effet de masse et du changement de rigidité de la couche.

Enfin, la faisabilité d'un capteur de force à base d'une micropoutre vitrocéramique intégrant une piézorésistance a été démontrée. Cette dernière présente des sensibilités comprises entre 1 à  $2,5\text{N}^{-1}$ . Un comparatif avec d'autres technologies de fabrication de micropoutres a mis en évidence les meilleures sensibilités et résolutions des micropoutres sérigraphiées comparativement aux micropoutres déposées sur papier ou en céramiques de dimensions équivalentes. D'autre part, toujours pour des dimensions comparables de micropoutres, la faible rigidité des poutres diélectriques sérigraphiées permet la détection de forces inférieures à celles détectables avec les technologies silicium et céramiques.

Sur la base de ces résultats, les perspectives sont multiples :

- les propriétés du matériau piézoélectrique peuvent être encore améliorées, en optimisant le frittage (quantité d'eutectique, taille de grains, température,...) mais aussi les conditions de polarisation. Des études sur des matériaux piézoélectriques plus « verts » exempts de plomb peuvent aussi être envisagées afin de répondre aux normes environnementales
- concernant les poutres piézoélectriques, une amélioration des limites de détection est envisagée, en optimisant la qualité du dépôt sensible et sa nature. Des travaux en cours utilisent des couches inorganiques et montrent des sensibilités de l'ordre du ppm. Une étude de l'influence du plot d'encastrement sur les propriétés piézoélectriques est également prévue. Enfin, une amélioration du rapport signal sur bruit peut permettre une diminution de la LOD
- concernant les capteurs de force, leur sensibilité peut aussi être augmentée en réalisant des couches plus fines et en intégrant deux ou quatre jauges piézoélectriques.

# Annexes

## Annexe 1 : Piézoélectricité / analyse microstructurale

### 1) Microstructure et symétrie des matériaux piézoélectriques

La piézoélectricité dans les céramiques doit être considérée dans un premier temps à l'échelle de la maille cristallographique. En effet, un matériau piézoélectrique doit obligatoirement être dépourvu de centre de symétrie. Ainsi, sur les 32 classes de symétrie, 21 sont dépourvues de centre de symétrie et parmi celles-ci 20 sont piézoélectriques.

D'autre part, une céramique piézoélectrique peut être pyroélectrique et ferroélectrique. Parmi, les 20 classes piézoélectriques, 10 sont pyroélectriques. Ces derniers matériaux présentent une polarisation spontanée et voient celle-ci varier en fonction de la température. Parmi les 10 classes de matériaux pyroélectriques, certaines possèdent une polarisation spontanée renversable par l'application d'un champ électrique d'intensité suffisante et de sens opposé à celui de la polarisation. Les matériaux répondant à ces critères sont dits ferroélectriques (figure 1).

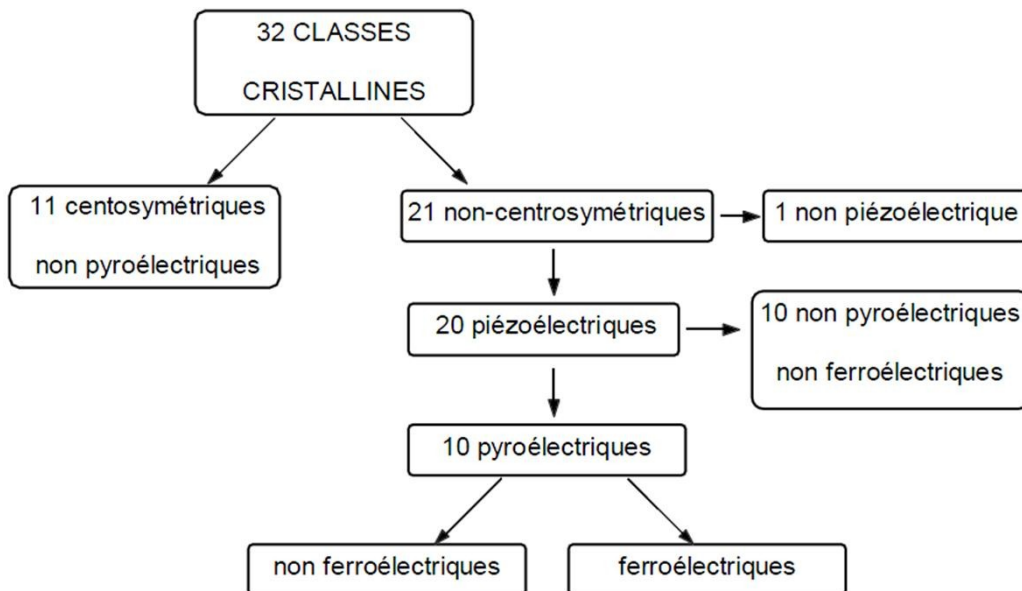


Figure 1 Classes de symétrie et piézoélectricité

Dans ce chapitre, la céramique utilisée en tant que matériau piézoélectrique est à base de PZT ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ). Ces matériaux possèdent une structure cristalline de type pérovskite

( $ABO_3$ ). Huit cations de plomb  $Pb^{2+}$  occupent les sommets de l'octaèdre, un cation de  $Ti^{4+}$  ou de  $Zr^{4+}$  est au centre de la maille alors que les anions d'oxygène occupent le centre des différentes faces (figure 2).

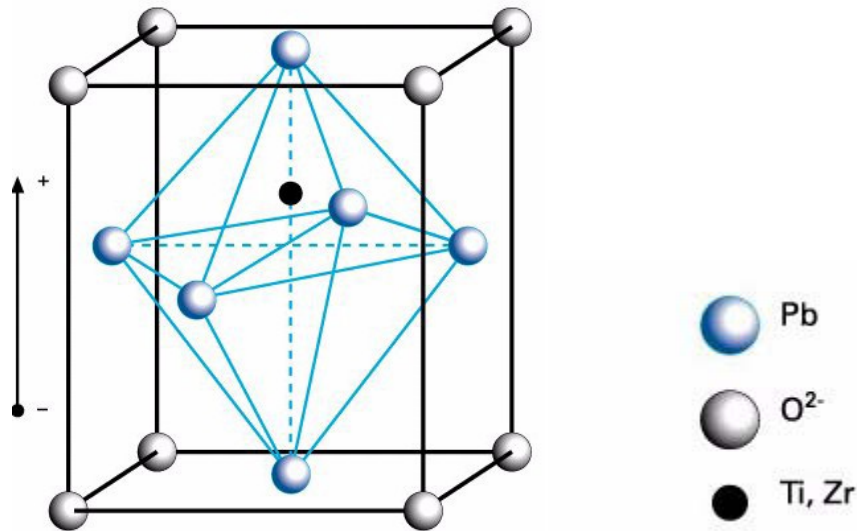
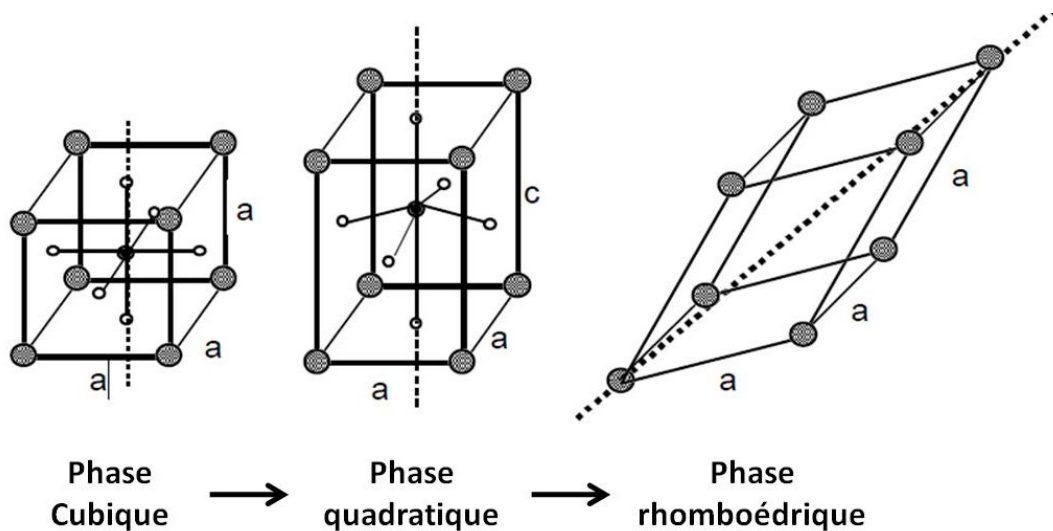


Figure 0 Maille élémentaire de PZT polarisée – atome central décalé vers le haut

## 2) Domaines ferroélectriques

La polarisation spontanée dans un cristal ferroélectrique (ou un grain dans le cas d'une céramique) est généralement nulle. En effet, après frittage d'une céramique ferroélectrique, pendant la phase de refroidissement, la maille élémentaire du PZT est cubique (phase paraélectrique) tant que la température de la céramique est supérieure à la température de Curie. Cette dernière est définie comme la température de transition entre une phase paraélectrique à une phase ferroélectrique. Pour le cas du passage à une maille quadratique, le passage sous la température de Curie, se traduit par une déformation de la maille selon une des 3 directions définies par les axes passant par les centres de deux faces opposées d'une maille. Un décalage de l'atome central est alors possible selon 6 orientations (2 par directions). Les dipôles ainsi formés ont alors équiprobabilité d'être selon les 6 différentes orientations. De même, la maille cubique pourra se déformer selon 4 directions (8 orientations) différentes pour former une maille rhomboédrique (Figure 3). Au sein d'un grain d'une céramique ferroélectrique, les domaines ferroélectriques regroupent des dipôles voisins ayant la même orientation.



**Figure 3 Déformation possible de la structure cubique d'une maille de PZT**

Ceux-ci se forment afin de minimiser l'énergie du champ de dépolarisation ainsi que celle de l'énergie élastique liée aux contraintes mécaniques dont est victime le matériau ferroélectrique lors du refroidissement et du passage d'une maille cubique à une phase moins symétrique (rhomboédrique ou quadratique – Figure 3). La polarisation spontanée du matériau ferroélectrique à la température de Curie provoque l'apparition de charges de surface et par conséquent, l'apparition d'un champ opposé au champ de polarisation ( $P_s$ ) appelé champ de dépolarisation ( $E_d$ ). Ce dernier est très grand, rendant l'état d'un domaine énergétiquement défavorable. La séparation d'un grain ou d'un cristal ferroélectrique en plusieurs domaines avec des directions de polarisation différentes permet de minimiser l'énergie électrostatique associée au champ de dépolarisation. Cependant, le champ de dépolarisation n'est souvent pas compensé complètement car les cristaux ferroélectriques montrent des propriétés pyroélectriques ou piézoélectriques très faibles voire nulles et nécessitent souvent une étape supplémentaire de polarisation pour avoir une polarisation rémanente non nulle et des propriétés piézoélectriques intéressantes.

La séparation du cristal (ou du grain) en domaines s'explique également par les contraintes mécaniques subies lors du refroidissement sous la température de Curie. En supposant que le cristal de PZT soit comprimé suivant la direction (100), lors du refroidissement, la minimisation de l'énergie élastique impliquera une déformation de la structure cubique perpendiculairement à la direction de la contrainte.

Il existe différents types de murs de domaines suivant le type de cristal ferroélectrique considéré. Les murs de domaines à  $180^\circ$  sont purement ferroélectriques car ils ne diffèrent que par l'orientation du vecteur polarisation. Les murs de domaines à  $90^\circ$  sont à la fois ferroélectriques et ferroélastiques car ils diffèrent à la fois dans l'orientation du vecteur

polarisation et du tenseur de déformation spontané (Figure 4). Pour la phase rhomboédrique, les directions de polarisation se développent le long des diagonales de la maille (direction (111)) avec des murs de domaines à  $180^\circ$ ,  $71^\circ$  et  $109^\circ$ .

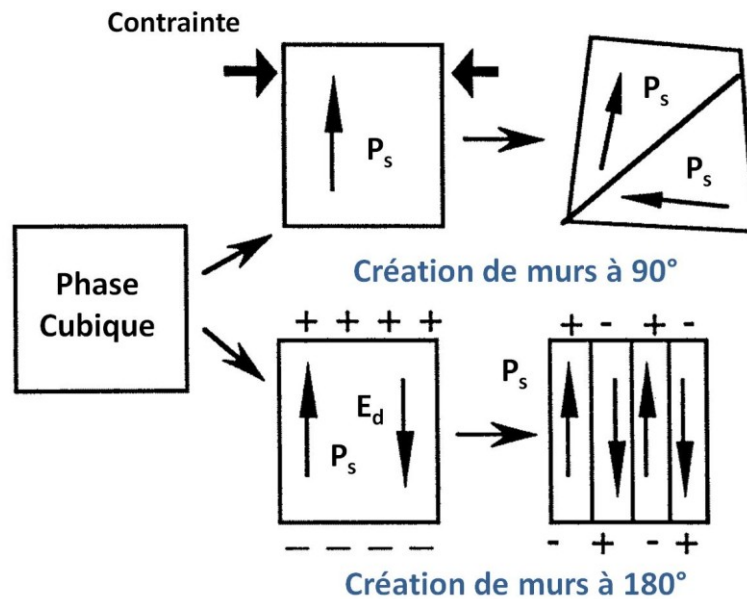


Figure 4 Création des murs de domaines à  $90^\circ$  et  $180^\circ$

### 3) Polarisation d'une céramique piézoélectrique

L'orientation des domaines, et par conséquent des dipôles, est aléatoire, de telle sorte que l'on ait une polarisation nette nulle dans chaque grain et globalement dans la céramique. Le matériau n'est alors ni pyroélectrique ni piézoélectrique. Les céramiques peuvent être rendues polaires en appliquant un champ électrique élevé, généralement à température élevée afin de faciliter la réorientation des domaines. Ce procédé ne peut pas réorienter les grains mais peut réorienter les domaines à l'intérieur de chaque grain dans la direction du champ de polarisation. Une céramique ferroélectrique polarisée montrera des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques même si les murs de domaines sont toujours présents et que les dipôles ne sont pas parfaitement orientés suivant la direction du champ de polarisation  $E$  grâce à sa polarisation rémanente qui caractérise l'état de polarisation de la céramique après retrait du champ de polarisation (figure 5). La polarisation rémanente maximale qui peut être atteinte dépend du nombre d'états possibles pour chaque domaine. Ainsi, pour une phase rhomboédrique avec 8 états possibles, on aura  $(P_r)_{max}=0,87P_s$  ( $P_s$  étant la polarisation à saturation). Cependant, la polarisation dans la céramique sera toujours inférieure à cette valeur car beaucoup de domaines ne peuvent pas être réorientés en raison d'un jeu complexe de contraintes et de champs intra-granulaire.

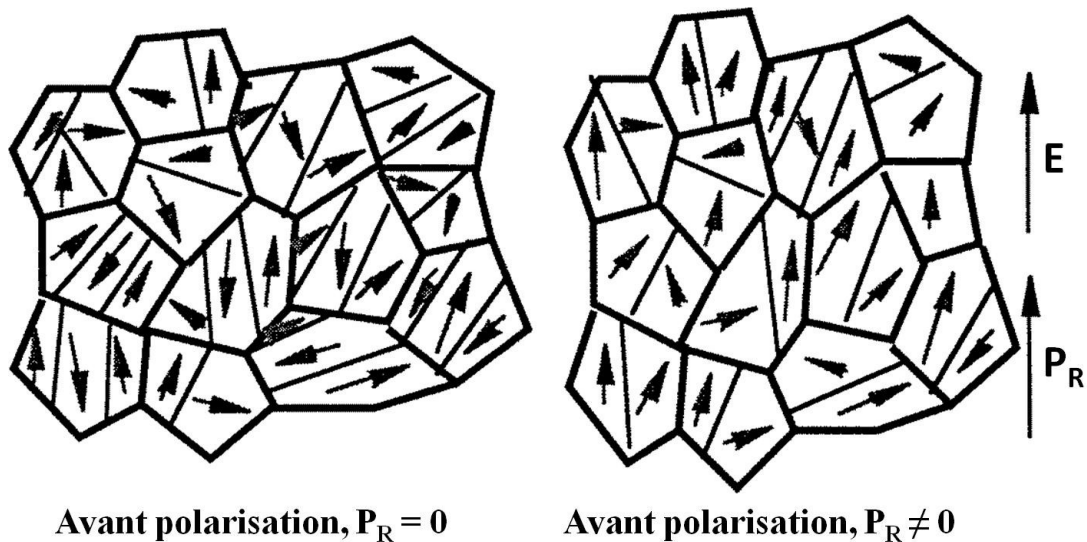


Figure 5 Céramique ferroélectrique avant polarisation (polarisation rémanente nulle) et après polarisation (polarisation non nulle)

#### 4) Cycle d'hystérésis ferroélectrique

La caractéristique principale des matériaux ferroélectriques est l'inversion de polarisation possible par changement du champ électrique. Une conséquence de l'inversion des murs de domaine dans les matériaux ferroélectriques est l'existence de la boucle d'hystérésis ferroélectrique. Cette dernière peut être observée expérimentalement par un circuit de Sawyer-Tower (Figure 6). Pour des faibles valeurs du champ électrique, la polarisation augmente linéairement avec l'amplitude du champ (segment AB). Pour de tels niveaux de champ, les domaines ne peuvent pas être déplacés. A partir du point B, les domaines commencent à s'aligner dans la direction du champ, augmentant rapidement la densité de charge. Au point C, tous les domaines sont alignés. Sur le segment CD, le matériau piézoélectrique se comporte de nouveau linéairement. Lorsque le champ commence à diminuer jusqu'à être annulé, certains domaines vont retourner à une position non alignée avec le champ, ce qui explique la baisse du niveau de polarisation. Cependant, lorsque le champ s'annule, la polarisation sera non nulle mais égale à la polarisation rémanente  $P_r$  (point E). La polarisation peut être inversée en imposant un champ d'amplitude importante et inverse de celui appliqué pour réaliser la polarisation (point G). Si le champ est, alors, annulé, la polarisation rémanente est de signe opposée à  $P_r$ . Si la boucle d'hystérésis est parfaitement symétrique, les polarisations rémanentes à champs positifs ( $P_r$ ) et négatifs ( $-P_r$ ) sont de normes égales et de signes opposés. Il en va de même pour le champ coercitif  $E_c$ .



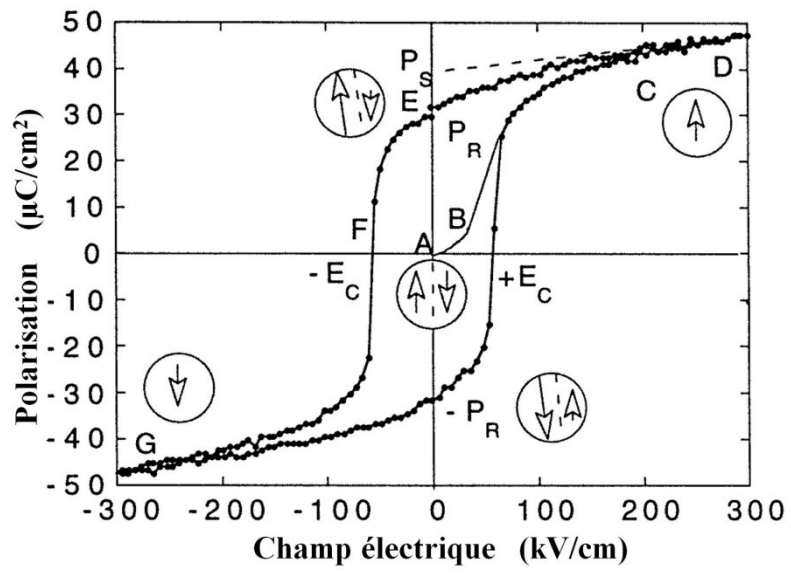


Figure 6 Cycle d'hystérésis ferroélectrique

## Annexe 2 : Encre or 8836



### Electro-Science Laboratories, Inc.

416 East Church Road • King of Prussia, PA 19406-2625, U.S.A  
610-272-8000 • Fax: 610-272-6759 • www.ElectroScience.com • Sales@ElectroScience.com

#### CERMET GOLD CONDUCTOR

**8836**  
**8836-A**

ESL 8836 and 8836-A mixed bonded thick film gold pastes are specially designed for thin printing. They produce a very smooth, dense film of 6 to 9 micrometers fired thickness. ESL 8836 is particularly well suited for automatic thermosonic wirebonding. While they have a wide firing range, a peak firing temperature of 850°C gives the best properties.

ESL 8836-A is an alloyed version of 8836. Its properties are similar to 8836, but it is designed for ultrasonic wire bonding using 25 micrometers diameter aluminum wire.

#### PASTE DATA

<b>RHEOLOGY:</b>	Thixotropic, screen printable paste
<b>VISCOSITY:</b> (Brookfield RVT, ABZ Spindle, 10 rpm, 25.5°C±0.5°C)	250±25 Pa·s
<b>BONDING MECHANISM:</b>	Mixed
<b>SHELF LIFE: (25°C)</b>	6 months

#### PROCESSING

<b>SCREEN MESH/EMULSION:</b>	325/25 µm
<b>LEVELING TIME: (25°C)</b>	5-10 minutes
<b>DRYING AT 125°C:</b>	10-15 minutes
<b>FIRING TEMPERATURE RANGE:</b>	850°C-930°C
<b>OPTIMUM:</b>	850°C
<b>TIME AT PEAK:</b>	10-12 minutes
<b>RATE OF ASCENT/DESCENT:</b>	60°C-100°C/minute
<b>SUBSTRATE OF CALIBRATION:</b>	96% alumina
<b>THINNER:</b>	ESL 413

8836/A 9711-E

#### ESL Affiliates

Japan: ESL-Nippon Company, Ltd. • Sukegawa Bldg. • 6<sup>th</sup> floor • 3-4 Yanagibashi 1-chome • Taito-ku • Tokyo 111, Japan • Tel: (011-81)-3-3864-8521 • Fax: (011-81)-3-3864-9270  
NipponSales@ESLNippon.com

China: Shanghai Agmet Electro-Science Laboratory Ltd. • Second Floor Bldg. 12A1 • #223 North Fe Te Road • Waigaoqiao Free Trade Zone • Shanghai, China  
Tel: (011-86)-21-5866-0497 • Fax: (011-86)-21-5866-0497 • ShanghaiSales@ShanghaiESL.com

Europe: Agmet, Ltd. • 8 Commercial Road • Reading, Berkshire, England RG2 0QZ • Tel: (011-44)-118-987-3139 • Fax: (011-44)-118-986-7331 • Sales@ESLEurope.co.uk

# Annexe 3 : Encre polymère conductrice 1901-S



## ESL ELECTROSCIENCE

CERAMIC TAPES &  
THICK-FILM MATERIALS

416 EAST CHURCH ROAD  
KING OF PRUSSIA, PA 19406-2625, U.S.A

T: 610-272-8000  
F: 610-272-6759

[www.electroscience.com](http://www.electroscience.com)

## POLYMER SILVER CONDUCTOR

## 1901-S

RoHS Compliant\*

Polymer Silver For Low Temperature Substrates

ESL 1901-S is a silver-filled, flexible resin material designed for use as a conductor on low-temperature substrates. This silver conductor may be used in the manufacture of four and five wire analogue resistive touch panels, for printed antennas in RFID applications and as conductors in flexible solar cells. After screen-printing and curing the silver film remains reasonably flexible and the resistance of the conductor remains constant over time. This versatile polymer has also been successfully used on other substrates such as cloth.

### PASTE DATA

<b>Rheology:</b>	Thixotropic, screen-printable paste
<b>Viscosity:</b> (Brookfield RVT, 1 rpm, No. 6 spindle, 25.5 ± 0.5 °C)	170 ± 10 Pa.s
<b>Shelf Life (at 5 - 25 °C):</b>	6 months

### PROCESSING

<b>Screen Mesh, Emulsion:</b>	200 or 325 S/S, 25 µm
<b>Curing Schedule:</b>	125°C / 10 min
<b>Substrate for Calibration:</b>	PVC plastic card
<b>Thinner:</b>	ESL 659

ESL Europe 1901-S 0706-F

#### ESL Affiliates

ESL Europe (Agmet Ltd) • 8 Commercial Road • Reading • Berkshire • England • RG2 0QZ • Tel: +44 (0) 118 918 2400 • Fax: +44 (0) 118 986 7331 • [Sales@ESLEurope.co.uk](mailto:Sales@ESLEurope.co.uk)

ESL Nippon • Sukegawa Bldg. • 6<sup>th</sup> floor • 3-4 Yanagibashi 1-chome • Taito-ku • Tokyo 111, Japan • Tel: +81-3-3864-8521 • Fax: +81-3-3864-9270 • [Sales@ESL-Nippon.co.jp](mailto:Sales@ESL-Nippon.co.jp)

ESL China • Room #1707, Tower A, City Center of Shanghai • 100 Zunyi Road • Shanghai, China 200051 • Tel: +86-21-6237-0336 and 0337 • Fax: +86-21-6237-0338  
[ESLChina@eslshanghai.net](mailto:ESLChina@eslshanghai.net)

See Caution and Disclaimer on other side.

# Annexe 4 : Encre résistive 3414



## Electro-Science Laboratories, Inc.

416 East Church Road • King of Prussia, PA 19406-2625, U.S.A  
610-272-8000 • Fax: 610-272-6759 • www.ElectroScience.com • Sales@ElectroScience.com

### CERMET RESISTOR

### 3414 Series

#### High Gauge Factor

ESL 3414 Series high gauge factor resistor pastes are specifically designed for piezo-resistive applications on alumina or other ceramic membranes or substrates.

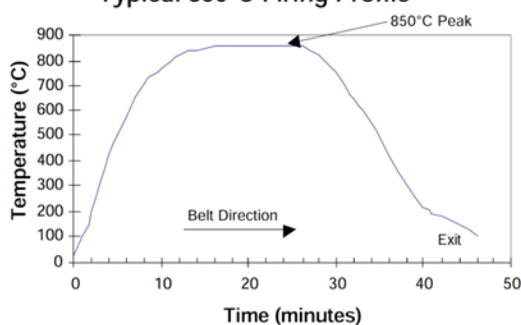
#### PASTE DATA:

VISCOSITY: (Brookfield RVT, ABZ spindle, 10 RPM, 25.5°C±0.5°C)	225±25 Pa•s
THINNER:	ESL 401
SHELF LIFE: (25°C)	6 months

#### PROCESSING:

SUBSTRATE OF CALIBRATION:	96% alumina
SCREEN MESH/EMULSION:	200 /12.5 µm
LEVELING AT ROOM TEMPERATURE:	5-10 minutes
DRYING AT 125°C:	10-12 minutes
FIRING PROFILE:	850°C for 10-12 minutes
FIRING ATMOSPHERE:	air

Typical 850°C Firing Profile



3414-A&B 0012-F

#### ESL Affiliates

Japan: ESL-Nippon Company, Ltd. • Sukegawa Bldg. • 6<sup>th</sup> floor • 3-4 Yanagibashi 1-chome • Taito-ku • Tokyo 111, Japan • Tel: (011-81)-3-3864-8521 • Fax: (011-81)-3-3864-9270  
NipponSales@ESLNippon.com

China: Shanghai Agmet Electro-Science Laboratory Ltd. • Second Floor Bldg. 12A1 • #223 North Fe Te Road • Waigaoqiao Free Trade Zone • Shanghai, China  
Tel: (011-86)-21-5866-0497 • Fax: (011-86)-21-5866-0497 • ShanghaiSales@ShanghaiESL.com

Europe: Agmet, Ltd. • 8 Commercial Road • Reading, Berkshire, England RG2 0QZ • Tel: (011-44)-118-987-3139 • Fax: (011-44)-118-986-7331 • Sales@ESLEurope.co.uk

See Caution and Disclaimer on other side.

# Annexe 5 : les encres diélectriques

## A) Encre 4702



### Electro-Science Laboratories, Inc.

416 East Church Road • King of Prussia, PA 19406-2625, U.S.A  
610-272-8000 • Fax: 610-272-6759 • www.ElectroScience.com • Sales@ElectroScience.com

#### OVERGLAZE COMPOSITION

**4702**

HOS Heaters on Steel™ • COS Circuits on Steel™ • TFOS Thick Film on Steel™

#### Overglaze Designed to Protect HOS Heaters on Steel™

ESL 4702 overglaze composition is designed to protect heaters printed onto ESL 4924 insulated stainless steel substrates and is also useful on other TFOS (Thick Film on Steel)™ applications. The 4702 is non-porous and its TCE closely matches that of ESL 4924. The 4702 will not adhere directly to stainless steel; so, it must be printed onto areas of the steel that have been coated with 4924. The shift in resistance value of ESL 29XXX resistors after overglazing with 4702 is < 5%.

#### PASTE DATA

<b>RHEOLOGY:</b>	Thixotropic, screen printable paste
<b>VISCOSITY:</b> (Brookfield RVT, ABZ Spindle, 10 rpm, 25.5°C±0.5°C)	250±25 Pa·s
<b>COLOR:</b>	Green / Semi-glossy
<b>SHELF LIFE:</b> (at 25°C)	6 months

#### PROCESSING

<b>SCREEN MESH/EMULSION:</b>	325/10 μm
<b>LEVELING TIME:</b> (at 25°C)	5-10 minutes
<b>DRYING AT 125°C:</b>	> 15 minutes
<b>FIRING TEMPERATURE RANGE:</b>	850°C-930°C
<b>OPTIMUM:</b>	850°C
<b>TIME AT PEAK:</b>	10 minutes
<b>RATE OF ASCENT/DESCENT:</b>	50°C-60°C/minute
<b>THINNER:</b>	ESL 401

4702 0002-B

#### ESL Affiliates

Japan: ESL-Nippon Company, Ltd. • Sukegawa Bldg. • 6<sup>th</sup> floor • 3-4 Yanagibashi 1-chome • Taito-ku • Tokyo 111, Japan • Tel: (011-81)-3-3864-8521 • Fax: (011-81)-3-3864-9270  
NipponSales@ESLNippon.com

China: Shanghai Agmet Electro-Science Laboratory Ltd. • Second Floor Bldg. 12A1 • #223 North Fe Te Road • Waigaoqiao Free Trade Zone • Shanghai, China  
Tel: (011-86)-21-5866-0497 • Fax: (011-86)-21-5866-0497 • ShanghaiSales@ShanghaiESL.com

Europe: Agmet, Ltd. • 8 Commercial Road • Reading, Berkshire, England RG2 0QZ • Tel: (011-44)-118-987-3139 • Fax: (011-44)-118-986-7331 • Sales@ESLEurope.co.uk

See Caution and Disclaimer on other side.

## B) Encre 4924



### ESL ELECTRO-SCIENCE

CERAMIC TAPES &  
THICK-FILM MATERIALS

416 EAST CHURCH ROAD  
KING OF PRUSSIA, PA 19406-2625 USA

T: 610.272.8000  
F: 610.272.6759

[www.electroscience.com](http://www.electroscience.com)

## INSULATING COMPOSITION

## 4924

HOS Heaters on Steel® • COS Circuits on Steel® • TFOS Thick Film on Steel®

### Cadmium, Lead, Nickel and Barium-Free\*

ESL 4924 is a dielectric composition designed to insulate unabraded, unoxidized, ferritic steels. The 4924 is non-porous and its TCE closely matches that of BS970/1449 Type 430-S17 or AISI Type 430 stainless steel. Three separately fired layers of 4924, having a total minimum thickness of 80 micrometers, provide excellent breakdown voltage between top conductive prints and the stainless steel base. It is essential that the stainless steel is only handled using protective gloves and that all printing is carried out in clean room conditions. With ESL 9695 or 9501-CH terminations and 29XXX Series resistors used as heating elements 4924 is recommended as an 850 °C firing overglaze. These materials are also useful in other TFOS (Thick Film on Steel)® applications.

#### PASTE DATA

<b>RHEOLOGY:</b>	Thixotropic, screen printable paste
<b>VISCOSITY:</b> (Brookfield RVT, ABZ Spindle, 10 rpm, 25.5°C ± 0.5°C)	120 ± 20 Pa·s
<b>COLOR:</b>	Dark blue
<b>SHELF LIFE:</b> (25 °C)	6 months

#### PROCESSING

<b>SCREEN MESH/EMULSION:</b>	165 S/S, 0.0 μm
<b>LEVELING TIME:</b>	5-10 minutes
<b>DRYING AT 125 °C:</b> (Depending upon substrate volume)	> 15 minutes
<b>FIRING TEMPERATURE:</b>	850 °C to 930 °C
<b>OPTIMUM:</b>	850 °C
<b>TIME AT PEAK:</b>	10 minutes

4924 0412-C

#### ESL Affiliates

ESL China • Rm#1707, Tower A • City Center of Shanghai • 100 Zunyi Road • Shanghai, China 200051 Tel: (011-86)-21-62370336 • Fax: (011-86)-21-62370338 • [eslchina@guomai.sh.cn](mailto:eslchina@guomai.sh.cn)

ESL Europe • 8 Commercial Road • Reading, Berkshire, England RG2 0QZ • Tel: (011-44)-118-918-2400 • Fax: (011-44)-118-986-7331 • [Sales@ESLEurope.co.uk](mailto:Sales@ESLEurope.co.uk)

ESL Nippon • Sukegawa Bldg • 6<sup>th</sup> floor • 3-4 Yanagibashi 1-chome • Taito-ku • Tokyo 111, Japan • Tel: (011-81)-3-3864-8521 • Fax: (011-81)-3-3864-9270 • [Sales@ESL-Nippon.co.jp](mailto:Sales@ESL-Nippon.co.jp)

See Caution and Disclaimer on other side.

## C) Encre 4916



### Electro-Science Laboratories, Inc.

416 East Church Road • King of Prussia, PA 19406-2625, U.S.A  
610-272-8000 • Fax: 610-272-6759 • www.ElectroScience.com • Sales@ElectroScience.com

#### INSULATING COMPOSITION

**4916**

**HOS Heaters on Steel™ • COS Circuits on Steel™ • TFOS Thick Film on Steel™**

#### FOR 304 TYPE AUSTENITIC STEEL

ESL 4916 is a dielectric composition designed to insulate unoxidized 304 type austenitic steels. Three separately fired layers of 4916, having a total minimum thickness of 80 micrometers, provide excellent breakdown voltage between top conductive prints and the stainless steel base. It is essential that the stainless steel is only handled using protective gloves and that all printing is carried out in clean room conditions. ESL 29XXX Series resistors are recommended for use as the heating elements with 9695 (Pd/Ag) terminations. The heater should be protected by using an additional layer of 4916.

#### PASTE DATA

<b>RHEOLOGY:</b>	Thixotropic, screen printable paste
<b>VISCOSITY:</b> (Brookfield RVT, ABZ Spindle, 10 rpm, 25.5°C±0.5°C)	125±25 Pa·s
<b>COLOR:</b>	Blue
<b>SHELF LIFE: (25°C)</b>	6 months

#### PROCESSING

<b>SCREEN MESH/EMULSION:</b>	165/0.0 μm
<b>LEVELING TIME:</b>	5-10 minutes
<b>DRYING AT 125°C:</b> (Depending upon substrate volume)	> 15 minutes
<b>FIRING TEMPERATURE:</b>	850°C

4916 0002-B

#### ESL Affiliates

Japan: ESL-Nippon Company, Ltd. • Sukegawa Bldg. • 6<sup>th</sup> floor • 3-4 Yanagibashi 1-chome • Taito-ku • Tokyo 111, Japan • Tel: (011-81)-3-3864-8521 • Fax: (011-81)-3-3864-9270  
NipponSales@ESLNippon.com

China: Shanghai Agmet Electro-Science Laboratory Ltd. • Second Floor Bldg. 12A1 • #223 North Fe Te Road • Waigaoqiao Free Trade Zone • Shanghai, China  
Tel: (011-86)-21-5866-0497 • Fax: (011-86)-21-5866-0497 • ShanghaiSales@ShanghaiESL.com

Europe: Agmet, Ltd. • 8 Commercial Road • Reading, Berkshire, England RG2 0OZ • Tel: (011-44)-118-987-3139 • Fax: (011-44)-118-986-7331 • Sales@ESLEurope.co.uk

See Caution and Disclaimer on other side.

## D) Composition des encres

Une analyse à la microsonde Castaing a été réalisée à l'ICMCB sur les couches sérigraphiées cuites. Ces analyses donnent les compositions suivantes :

diélectrique bleu 4924

Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]	Error [%]
Calcium	K-series	25.42	27.11	15.97	0.8
Silicon	K-series	21.20	22.61	19.00	0.9
Aluminium	K-series	10.80	11.52	10.08	0.5
Cobalt	K-series	0.84	0.89	0.36	0.1
Titanium	K-series	0.15	0.16	0.08	0.0
Chromium	K-series	0.21	0.22	0.10	0.0
Potassium	K-series	0.42	0.45	0.27	0.0
Iron	K-series	0.32	0.34	0.15	0.0
Sodium	K-series	0.14	0.14	0.15	0.0
Magnesium	K-series	0.16	0.17	0.16	0.0
Oxygen	K-series	34.11	36.38	53.68	24.9
Total:		93.76	100.00	100.00	

Dielectrique bleu 4916

Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]	Oxide	Oxid. C [wt.-%]
Titanium	K-series	6.46	6.75	3.11	TiO2	17.10
Barium	L-series	14.44	15.07	2.42	BaO	25.57
Magnesium	K-series	10.56	11.02	10.01	MgO	27.76
Zirconium	L-series	2.15	2.24	0.54	ZrO2	4.60
Aluminium	K-series	1.24	1.30	1.06	Al2O3	3.72
Calcium	K-series	1.00	1.04	0.58	CaO	2.22
Cobalt	K-series	0.64	0.67	0.25	CoO	1.30
Silicon	K-series	5.07	5.29	4.16	SiO2	17.19
Iron	K-series	0.02	0.02	0.01	FeO	0.04
Nickel	K-series	0.25	0.26	0.10	NiO	0.50
Oxygen	K-series	53.99	56.34	77.76	O	51.93
Total:		95.82	100.00	100.00		

Microcan\_diélectrique\_vert 4702

Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]	Error [%]
Calcium	K-series	1.07	1.01	0.67	0.1
Barium	L-series	24.08	22.58	4.42	1.1
Aluminium	K-series	8.62	8.09	8.05	0.4
Silicon	K-series	14.77	13.85	13.25	0.7
Bismuth	M-series	7.55	7.08	0.91	0.3
Titanium	K-series	3.28	3.08	1.73	0.2
Chromium	K-series	3.11	2.92	1.51	0.1
Oxygen	K-series	44.13	41.39	69.47	29.8
Total:		106.62	100.00	100.00	



## Annexe 6 : Définition des grandeurs métrologiques

Un étalonnage du capteur est nécessaire afin de pouvoir déterminer les grandeurs métrologiques propres du capteur. L'étalonnage est l'ensemble des opérations établissant, dans des conditions spécifiées, la relation entre le signal de sortie et la charge appliquée qui se définit comme la grandeur physique appliquée au capteur (aussi appelée *mesurande*). Dans le cas du capteur de force conçu, le mesurande est la force mécanique appliquée sur la micropoutre et la grandeur de sortie une résistance électrique de la jauge de déformation. Cette dernière assure, d'ailleurs, la transduction du signal mécanique d'entrée vers un signal électrique.

Il est important en métrologie de définir les valeurs du mesurande pour lesquelles les indications du capteur sont garanties, c'est-à-dire entachées d'une erreur inférieure à l'erreur maximale définie dans le cahier des charges. Cette plage de mesurandes est appelée étendue de mesurage. Pour un matériau en sollicitation mécanique, elle sera liée à sa zone d'élasticité. La limite supérieure de l'étendue de mesurage est la charge nominale. La réponse du capteur est linéaire en fonction de la charge (ou du moins conforme à la courbe d'étalonnage) et réversible jusqu'à cette force limite. Au-delà de cette limite existe une *zone de non-détérioration* où la réponse du capteur n'est plus conforme à celle définie par la courbe d'étalonnage. Cependant, les caractéristiques du capteur ne sont pas affectées de façon permanente et celui-ci retrouvera ses caractéristiques dès que la charge repassera sous sa valeur nominale. Au-delà de la charge de non-détérioration, les propriétés du capteur sont affectées de façon permanente.

L'étalonnage du capteur réalisé et la courbe d'étalonnage de ce dernier obtenue, plusieurs grandeurs peuvent en être extraites. L'écart de linéarité est défini comme l'écart maximum entre les valeurs de la charge données par la courbe d'étalonnage et la droite appelée meilleure droite obtenue par régression linéaire pour un même signal de sortie. Il s'exprime en pourcentage de l'étendue de mesurage et caractérise la capacité du capteur à délivrer en sortie un signal proportionnel à la grandeur d'entrée.

Outre la linéarité de la réponse de sortie, un même comportement en charge et en décharge sera attendu pour le capteur. L'erreur d'hystérésis est définie comme la moitié de l'écart maximum entre les signaux de sortie indiqués pour une même charge mais pour deux modes d'application différents : charge croissante à partir du zéro et charge décroissante à partir de la charge nominale.

Enfin, une grandeur primordiale pour un capteur est sa sensibilité. Celle-ci se définit comme le rapport de la variation du signal de sortie sur la variation correspondante de la grandeur à mesurer. De même, on définit la résolution comme la force pour laquelle le bruit associé au signal atteint 50% de la valeur de la variation de résistance résultant de l'application de cette force.