

**UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE****Microsystème fluide de détection de gaz pour l'environnement**THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

Faculté des Sciences et Techniques

Micro et nanoélectronique

présentée et soutenue publiquement par  
Virginie LAITHIER  
le 5 juin 2012***Directeurs de thèse :***

Khalifa AGUIR

Professeur, Université d'Aix-Marseille (France)

Marc BENDAHAN

Professeur, Université d'Aix-Marseille (France)

***Tutrice :***

Sandrine BERNARDINI

Maître de conférences, Université d'Aix-Marseille (France)

***ED 353 : Sciences pour l'ingénieur. Mécanique, physique, micro et nanoélectronique.*****JURY**

M. Franck BERGER,

Maître de conférences, HDR, Université de Franche-Comté (France)

M. Danick BRIAND,

Enseignant-chercheur Sénior, EPFL (Suisse)

M. Dominique REBIERE,

Professeur, Université de Bordeaux 1 (France)

M. Philippe MENINI,

Maître de conférences, HDR, Université Toulouse III-Paul Sabatier (France)



*« Savoir et croire ne sont pas antinomiques. La raison et la foi sont les deux fleuves qui forment la connaissance. »*

Jean Prieur, Les maîtres de la pensée positive.



## *Remerciements*

Je souhaite remercier vivement toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à mon travail de thèse. Que ce soit par leur implication professionnelle ou personnelle.

Ces travaux ont été effectués au sein de l'équipe Microcapteurs de l'IM2NP. Ils ont été financés grâce à une bourse région-entreprise : Région PACA et Seres Environnement. Je voudrais donc les remercier sincèrement pour leur confiance.

Je remercie M. Rachid Bouchakour, Directeur du laboratoire IM2NP UMR CNRS 7334, de m'avoir accueilli et de m'avoir permis de faire cette thèse. Je remercie plus spécialement mes Directeurs de thèse, Khalifa Aguir et Marc Bendahan, ainsi que ma tutrice, Sandrine Bernardini. Ils ont su me montrer la bonne voie pour avancer dans mes travaux de recherche tout en me laissant une grande autonomie. La transmission de leur expérience et de leur confiance tout au long de cette thèse m'ont vraiment beaucoup apportée.

J'adresse toute ma reconnaissance aux membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail de thèse.

Je tiens également à remercier Irina Graour et Pierre Perrier de l'IUSTI qui ont collaboré à ces travaux en réalisant les simulations microfluidiques qui étaient une des bases de la réussite du microsystème développé. Ils se sont montrés très disponibles pour m'aider à progresser sur mon sujet. Je n'oublie pas David Brutin qui m'a permis d'accéder à la caméra infrarouge.

Merci également aux scientifiques qui m'ont aidée à réaliser des expériences. Je pense notamment à Jacques Guérin qui m'a assistée pour le dépôt de mes couches métalliques et a toujours été de bons conseils. Je pense également à Alain Combes qui a, entre autres, monté les bancs expérimentaux que j'ai utilisé.

Je voudrais également exprimer ma gratitude envers les deux centrales technologiques qui m'ont accueillie pour mes travaux de salle blanche. Merci à Planete du CINaM (Marseille) et un merci spécial à Igor Ozerov et Fred Bedu pour leur aide et leur sympathie. Je remercie la centrale MIMENTO (FEMTO-ST, Besançon). Merci à M. Claude Jeannot et à ses ingénieurs ; Valérie Pétrini, Samuel Queste, Stanislas Clatot, Florent Bassignot, ainsi que tous les autres que j'aurais pu croisé pendant mes travaux. Leur assistance en salle blanche et leurs connaissances m'ont été d'une grande aide dans la réalisation de mon projet. Je pense aussi à l'équipe Opto-PV qui m'a permis d'avoir accès à leurs équipements et plus particulièrement à Jean-Jacques Simon et Damien pour sa sympathie.

Je suis reconnaissante envers toutes les équipes de l'IM2NP qui m'ont permis d'avoir accès à des appareillages indispensables à mes recherches (Frédéric Lalande). Je n'oublie pas non plus le centre CP2M pour avoir effectué les analyses de surface de mes échantillons.

J'aimerais remercier sincèrement le CIES qui m'a permis d'avoir une formation dans l'enseignement supérieur pendant trois ans. Merci aux professeurs qui ont participé avec entrain à la transmission de leur savoir. Je n'oublie surtout pas Dave Lollman qui m'a offert l'opportunité d'enseigner pendant près de 4 ans à ses côtés. Il a su me donner de précieux conseils lors de mes échanges avec les étudiants et m'a accordé rapidement sa confiance. De même, je présente mes remerciements à l'IUT qui m'a accordé ce poste de monitrice ainsi que Yves Estève et Jean-Luc Seguin. Cette expérience m'a beaucoup enrichie et me sera j'en suis sûre très utile tant sur le plan professionnel que personnel.

J'ai une pensée particulière pour tous mes collègues de l'équipe Microcapteurs qui ont été vraiment accueillants et sympathiques. Tous ont joué un rôle dans mon épanouissement au sein de l'équipe et ont été volontaires pour me donner un petit coup de pouce. Je tiens également à exprimer mes amitiés aux doctorants que j'ai côtoyés durant ces quelques années. J'ai apprécié leur joie de vivre, leur soutien et leur courage pour m'avoir supportée dans mes périodes de doute. Je voudrais adresser ce message plus spécialement à Lama, Amina, Hela ainsi qu'à Sophie. Merci.

Je n'oublierai pas de citer mes collègues du service informatique et de l'administration sans qui tout ceci n'aurait pas été possible.

Mes parents, ma famille et ma belle-famille ont également été d'un soutien incontestable et leur fierté me tient vraiment à cœur. Un grand merci aussi à mes amis qui ont suivi de loin toutes les étapes de cette thèse, ne cessant jamais de m'encourager.

Je ne manquerai évidemment pas de parler de mon mari que je remercie chaleureusement. Il a toujours été là pour m'écouter, pour me soutenir et m'apaiser. Il est aussi très bon conseiller et a toujours cru en moi du début jusqu'à la fin. Je pense aussi à ma petite Manon qui est née pendant cette mémorable période de ma vie et qui m'a donné encore plus de courage et d'envie à chacun de ses sourires. C'est en grande partie grâce à eux et à l'amour qu'ils me portent que j'ai pu accomplir ce travail et que je suis épanouie dans ma vie. Je leur dédie donc ma thèse en pensant à tous les grands moments que nous vivons encore ensemble.

## **SOMMAIRE**



## **CHAPITRE 1 : Contrôle de la qualité de l'air :**

### **De l'analyseur au microsysteme de detection .....19**

<b>I. L'analyse de l'air : pourquoi ?</b> .....	<b>21</b>
I.1 La pollution.....	21
I.1.1. Sources de pollution extérieure .....	21
I.1.2. Sources de pollution intérieure.....	22
I.1.3. Impacts urbains .....	23
I.1.4. Impacts industriels.....	23
I.2 Actions publiques.....	24
<b>II. L'analyse : Les analyseurs de laboratoires et les analyseurs mobiles.....</b>	<b>25</b>
II.1 Les bases de l'analyse .....	25
II.2 Les méthodes de prélèvement.....	26
II.3 Chromatographie .....	27
II.4 Spectroscopie infrarouge.....	29
II.5 La spectroscopie UV.....	31
II.6 La chimiluminescence.....	32
II.7 Avantages et inconvénients .....	33
<b>III. La détection : Les microcapteurs de gaz.....</b>	<b>35</b>
III.1 Avantages des microcapteurs de gaz.....	35
III.2 Les microcapteurs à base d'oxydes métalliques .....	36
<b>IV. Vers le microanalyseur intégré.....</b>	<b>37</b>
IV.1 Microsystemes fluidiques d'analyse en phase liquide (bio, VOC dissouts).....	38
IV.2 Microcolonnes chromatographiques .....	39
IV.3 Préconcentrateurs et microsystemes d'échantillonnage .....	41
IV.4 Microsysteme fluide de séparation de gaz par diffusion thermique.....	43
<b>V. Notre projet.....</b>	<b>45</b>
V.1 Description du microsysteme .....	45
V.2 Déroulement de l'étude .....	47

## **CHAPITRE 2 : Conception du microsysteme de detection :**

### **Etude des dimensions et des matériaux .....49**

#### **A. Choix des dimensions du microcanal : Simulations microfluidiques .....53**

##### **I. Thermal creep.....53**

##### **II. Etude microfluidique.....55**

II.1 Paramètres de simulation.....	56
II.1.1. Nombres adimensionnels utilisés en microfluidique .....	56
II.1.2. Régime d'écoulement du flux et conditions limites.....	57
II.2 Définition du modèle .....	58

##### **III. Résolution numérique.....59**

III.1 Choix des dimensions du microcanal.....	59
III.2 Influence de la forme .....	61
III.3 Influence de la rugosité .....	62

#### **B. Choix des matériaux : Simulations thermiques dans le microsysteme.....65**

##### **I. Généralités sur les transferts thermiques .....65**

I.1 La conduction .....	65
I.2 La convection.....	65
I.3 Le rayonnement .....	66

<b>II. Simulation du support .....</b>	<b>67</b>
II.1 Principe de la simulation .....	67
II.1.1. Création géométrique.....	67
II.1.2. Paramétrage des matériaux .....	69
II.1.3. Le silicium .....	70
II.1.4. Le Pyrex.....	70
II.1.5. Le platine .....	72
II.2 Les propriétés et conditions limites .....	73
II.2.1. La conduction.....	73
II.2.2. La convection.....	73
II.2.3. Le rayonnement.....	75
II.3 Le maillage .....	75
II.3.1. Premier maillage : maillage standard.....	76
II.3.2. Deuxième maillage : maillage tampon.....	76
II.4 Utilisation du couplage thermoélectrique.....	77
<b>III. Résultats des simulations.....</b>	<b>78</b>
III.1 Résultats sur le support .....	78
III.1.1. Cas du silicium.....	78
III.1.2. Cas du Pyrex .....	80
III.1.3. Etude de l'influence de l'épaisseur.....	81
III.1.4. Etude de la puissance d'alimentation.....	81
III.1.5. Influence de la méthode de simulation du chauffage.....	83
III.2 Simulations sur le microsysteme complet : intégration du microcanal .....	85
III.2.1. Cas du silicium.....	86
III.2.2. Cas du pyrex .....	88
<b>IV. Adaptation du modèle microfluidique .....</b>	<b>89</b>
<b>V. Conclusion.....</b>	<b>89</b>
<b><i>CHAPITRE 3 : Réalisation du microsysteme de détection .....</i></b>	<b><i>91</i></b>
<b>I. Réalisation des micro-capteurs : dépôt des couches minces.....</b>	<b>93</b>
I.1 La pulvérisation cathodique.....	93
I.2 Procédé de réalisation des microcapteurs .....	95
I.2.1. Les masques .....	95
I.2.2. Réalisation des électrodes de mesures et chauffage en Pt.....	95
I.2.3. Dépôt de la couche sensible de WO <sub>3</sub> .....	97
<b>II. Réalisation du couvercle.....</b>	<b>99</b>
II.1 Réalisation du couvercle en silicium.....	99
II.1.1. Gravure des fenêtres d'accès et du microcanal.....	99
II.1.2. Etapes de gravure du couvercle .....	101
II.2 Réalisation du couvercle en Pyrex .....	103
II.2.1. Gravure des fenêtres .....	104
II.2.2. Gravure du microcanal.....	105
<b>III. Assemblage du microsysteme .....</b>	<b>107</b>
III.1 Assemblage couvercle silicium et support .....	107
III.2 Assemblage couvercle Pyrex et support.....	113
<b>IV. Conclusion.....</b>	<b>115</b>
<b><i>CHAPITRE 4 : Caractérisation thermique du microsysteme .....</i></b>	<b><i>117</i></b>
<b>I. Calibration du microchauffage .....</b>	<b>119</b>
I.1 Mesures de la résistance en fonction de la température .....	119
I.2 Variation de la puissance électrique en fonction de la température du microchauffage ....	121
I.3 Etude de la reproductibilité du système de chauffage .....	122
I.4 Détermination de la conductivité thermique du platine en couche mince.....	123

<b>II. Mesures du gradient thermique le long du support .....</b>	<b>125</b>
II.1 Mesures indirectes via la résistance le long du microcanal (sans couvercle) .....	125
II.2 Mesures par caméra infrarouges le long du microcanal (sans couvercle) .....	127
II.3 Validation des résultats de mesure du gradient thermique .....	128
<b>III. Mesures thermiques dans le microcanal du dispositif complet : support + couvercle .....</b>	<b>131</b>
<b>IV. Adaptation des modèles thermiques et microfluidiques.....</b>	<b>133</b>
IV.1 Optimisation des simulations thermiques.....	133
IV.2 Calculs de débits massiques .....	135
<b>V. Conclusion.....</b>	<b>136</b>
<b>CHAPITRE 5 : Caractérisation sous ammoniac .....</b>	<b>137</b>
<b>I. Principe de fonctionnement des microcapteurs de gaz à base d'oxyde métallique ..</b>	<b>139</b>
I.1 Les oxydes métalliques semiconducteurs.....	139
I.2 Phénomènes de surface .....	140
I.3 Adsorption de l'oxygène .....	141
I.4 Influence de la température .....	142
I.5 Le trioxyde de tungstène comme capteur d'ammoniac .....	143
I.5.1. Le matériau sensible.....	143
I.5.2. Le gaz cible.....	143
<b>II. Performances de détection du microcapteur .....</b>	<b>144</b>
II.1 Montage expérimental.....	144
II.2 Etude de la température de détection .....	145
II.3 Description du signal de détection .....	148
II.4 Influence de la concentration.....	149
II.5 Etude de la reproductibilité .....	151
<b>III. Etude du microsystème de détection Pyrex-silicium .....</b>	<b>151</b>
III.1 Positionnement de la buse .....	152
III.2 Tests préliminaires de détection dans microsystème Pyrex-silicium.....	152
III.3 Tests de détection dans l'enceinte.....	153
III.4 Tests de détection dans la cellule de test .....	154
III.4.1. Description de la cellule de test.....	154
III.4.2. Tests de détection .....	155
<b>IV. Etude du microsystème de détection Pyrex-Pyrex .....</b>	<b>156</b>
IV.1 Stabilité de la résistance de la couche sensible.....	156
IV.2 Tests de détection dans l'enceinte.....	156
IV.3 Tests de détection dans la cellule.....	157
<b>V. Conclusion.....</b>	<b>158</b>
<b>Annexe.....</b>	<b>167</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>171</b>
<b>Liste des abréviations.....</b>	<b>179</b>



# **INTRODUCTION GENERALE**



De nos jours, la recherche dans le domaine des capteurs de gaz prend une place de plus en plus importante. Dans une époque où l'on est confronté à des pollutions agressives, induisant de graves conséquences sur l'environnement comme sur la santé, les capteurs de gaz représentent un outil incontournable. La pollution est devenue un sujet de priorité.

Le gouvernement fixe des réglementations de plus en plus strictes et développe, avec l'appui de divers organismes, des méthodes statistiques d'analyse de l'air que nous respirons, en espérant contrôler ainsi la pollution et agir pour sa réduction.

Les sources d'émissions peuvent être diverses. Les émissions dans l'atmosphère sont bien souvent liées à l'activité humaine. Les zones industrielles, urbaines et mêmes rurales sont exposées à des émissions de gaz toxiques ou explosifs. Le domaine industriel est bien souvent visé. Les industries pétrolières, pharmaceutiques, textiles et bien d'autres sont concernées. D'autres sources nous touchant plus directement sont également à déplorer. Le transport que ce soit par les airs ou par les routes en est un bon exemple. Nombreux sont les gaz, issus de cette pollution, détectés en fort taux dans les atmosphères urbaines. On pourrait citer l'ozone et le monoxyde de carbone qui sont les gaz les plus connus et dont la concentration élevée mène à des dangers conséquents. La pollution intérieure est également à prendre en considération. Le mobilier, les peintures et les systèmes de chauffage sont autant de sources de pollution qui peuvent créer des intoxications accidentelles ou sur le long terme.

La prévention consiste donc à limiter ces émissions. Cela passe par une réglementation sévère pour les industriels, une modification des systèmes automobiles et une responsabilisation de la population. Mais au-delà du principe de limitation des gaz polluants, une surveillance doit être apportée afin de vérifier régulièrement les concentrations en gaz pouvant causer des dommages irréversibles par des explosions ou des intoxications. Pour cela il existe des méthodes d'analyse en laboratoire ou en station mais aussi des capteurs de gaz capables d'analyser les concentrations de gaz cibles sur les sites à risques. La plupart de ces techniques contrôlent de façon ponctuelle et statistique les concentrations en gaz afin de contrôler les pics de pollution au cours de l'année ou d'assurer la sécurité quotidienne. D'autres méthodes de détection consistent par contre à détecter la présence d'un taux trop élevé d'un certain gaz afin de mettre en place une alerte pour les personnes exposées à un danger immédiat.

La tendance actuelle est alors de développer des méthodes permettant d'obtenir une analyse en continu des concentrations de différents gaz cibles afin d'avoir un contrôle absolu des risques éventuels. Afin de limiter le volume, le coût et la consommation électrique de ces dispositifs, la recherche s'oriente vers la création de systèmes miniaturisés. Les capteurs de gaz à base d'oxydes métalliques en font partie et ont démontré de bonnes performances dans le domaine. Les premiers microcapteurs de gaz conçus ont été développés par Taguchi en 1962 puis commercialisés en 1968 [1]. Ce sont des microcapteurs de gaz à base de dioxyde d'étain sensibles et capables de détecter de nombreux gaz. Ce qui donne une indication sur leur manque de sélectivité. De nombreux matériaux sont utilisés comme éléments sensibles dans ces microcapteurs, et sont améliorés tous les jours par du dopage [2, 3, 4, 5, 6], de la nanostructuration [7, 8, 9, 10] ou de l'association en matrices de capteurs [11, 12, 13]. Néanmoins, on tend de plus en plus à développer des systèmes d'analyse à proprement parler. C'est-à-dire des systèmes comportant un capteur mais également un actionneur tel une pompe pour recueillir l'échantillon, une partie de préconcentration [14, 15], une partie de séparation

des composés à détecter [16 serrano, 17 zampolli, 18 sanchez, 19 ye ] et une partie traitement du signal électrique résultant de la détection.

Dans ce contexte, nous avons choisi de nous intéresser à ce concept de microsysteme d'analyse. Nous avons fabriqué et étudié un système microfluidique de détection de gaz offrant un échantillonnage de l'air à analyser grâce à un pompage thermique. L'idée consiste à utiliser un microcapteur de gaz à base de trioxyde de tungstène et à l'insérer dans un microcanal, au niveau de l'une de ses deux extrémités. Pour une détection efficace le microcapteur de gaz à base d'oxyde semiconducteur nécessite d'être chauffé. Or, cette chaleur peut également être utilisée pour le pompage du gaz. En effet il existe un phénomène appelé *thermal creep* qui génère, sous certaines conditions, un flux gazeux le long d'un microcanal de l'extrémité la plus froide du canal vers l'extrémité la plus chaude (dans notre cas là où se trouve le microcapteur de gaz).

Cette idée est née d'une collaboration entre l'IM2NP qui m'a accueillie durant ma thèse et l'IUSTI, situés tous deux à Marseille.

Plusieurs étapes jalonnent mon travail de thèse. La première étape est de définir les critères permettant la création du flux de gaz recherché. Pour cela des outils de simulations microfluidiques et thermiques sont utilisés. Puis les étapes technologiques de réalisation du microsysteme sont définies d'après les contraintes identifiées précédemment. Suite à sa réalisation le microsysteme est caractérisé thermiquement et électriquement. Et enfin une étude des performances de détection du microcapteur de gaz utilisé et du microsysteme est menée.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit un bilan sur les sources de pollution actuelles sera fait. Les effets et les actions entreprises à leur encontre y seront développés. Seront également abordées, les principales méthodes d'analyse en laboratoire liées au contrôle de la pollution, leurs avantages et leurs inconvénients. Enfin, un état de l'art des multiples microsystemes d'analyses développés récemment dans le domaine sera synthétisé faisant le point sur les recherches actuelles et sur les problèmes qu'elles soulèvent. Ces différentes parties introduisent le contexte de notre projet de microsysteme fluidique de détection de gaz dont les premiers détails de son principe de fonctionnement seront exposés.

Le second chapitre a pour objectif de présenter l'étude théorique réalisée autour de notre microsysteme avant sa réalisation technologique. Le phénomène de *thermal creep*, qui est la clé du fonctionnement du dispositif, sera tout d'abord introduit. Son principe de fonctionnement et les conditions permettant la création d'un flux de gaz seront notamment abordés. Il met en évidence notamment la nécessité de travailler avec un microcanal de faible profondeur ainsi que le besoin d'avoir un gradient thermique le long de ce microcanal. Il s'en suivra des explications sur la méthode de calcul microfluidique permettant de déterminer et de valider les conditions les plus favorables à la création du flux gazeux. Les simulations thermiques également entreprises lors de cette partie de l'étude seront présentées. Un point sur le principe du logiciel de simulation utilisé sera fait puis les étapes de simulation et les résultats obtenus seront commentés. Ces derniers permettent de définir les dimensions du microcanal à utiliser ainsi que les matériaux les plus adaptés à la création d'un gradient thermique et donc du pompage thermique. La faisabilité technologique sera également discutée. Deux types de microsystemes seront par la suite réalisés.

Les étapes technologiques de la réalisation des microsystèmes seront présentées dans le chapitre 3. Les trois étapes principales sont la réalisation des microcapteurs munis d'un chauffage intégré, la gravure du microcanal et enfin l'assemblage des deux parties pour finaliser le microsystème. Le détail des procédés y sera exposé. Les contraintes subies lors de ces étapes de réalisation seront également discutées et nous tenterons de les minimiser par des solutions technologiques.

Le chapitre 4 a pour but de présenter les étapes nécessaires à la démonstration expérimentale de l'existence d'un gradient thermique au sein des microsystèmes réalisés. Nous y développerons les aspects thermiques liés à notre microsystème. Dans une première partie nous étudierons la calibration du dispositif de chauffage intégré des microcapteurs. Dans la seconde partie la caractérisation thermoélectrique de ce chauffage sera présentée. Enfin la caractérisation thermique du microsystème entier sera résumée dans la dernière partie.

Un cinquième chapitre est ensuite développé. Les performances de détection des microcapteurs utilisés et des microsystèmes entiers (microcapteur + couvercle) y seront étudiées en présence d'ammoniac. Une introduction sur les microcapteurs de gaz à base d'oxydes métalliques sera tout d'abord présentée. L'étude des performances de détection des microcapteurs pour la détection d'ammoniac sera ensuite exposée. L'influence de la température, de la concentration et de la répétition d'expositions sera notamment étudiée. Pour finir, nous mettrons en évidence les performances des deux types de microsystèmes. Dans cette dernière partie, différentes conditions de tests seront mises en place pour l'interprétation du fonctionnement du microsystème.

Enfin, une conclusion générale fera la synthèse de mes travaux. Les perspectives envisagées seront également exposées.



## **CHAPITRE 1 :**

### **Contrôle de la qualité de l'air :** *De l'analyseur au microsysteme de detection*



## **I. L'analyse de l'air : pourquoi ?**

De nos jours, la qualité de l'air est une préoccupation majeure. En effet, elle est affectée par diverses pollutions qui peuvent engendrer des problèmes à petite mais aussi bien souvent à grande échelle. La pollution la plus étudiée est la pollution dite « extérieure ». Les sources à l'origine de celle-ci sont très diverses et difficiles à contrôler. La pollution intérieure existe également et a des effets graves insoupçonnés. Les industriels et les organismes publics [20] deviennent alors de plus en plus soucieux du contrôle de la qualité de l'air sur les sites à risques comme sur les zones urbaines.

### **I.1 La pollution**

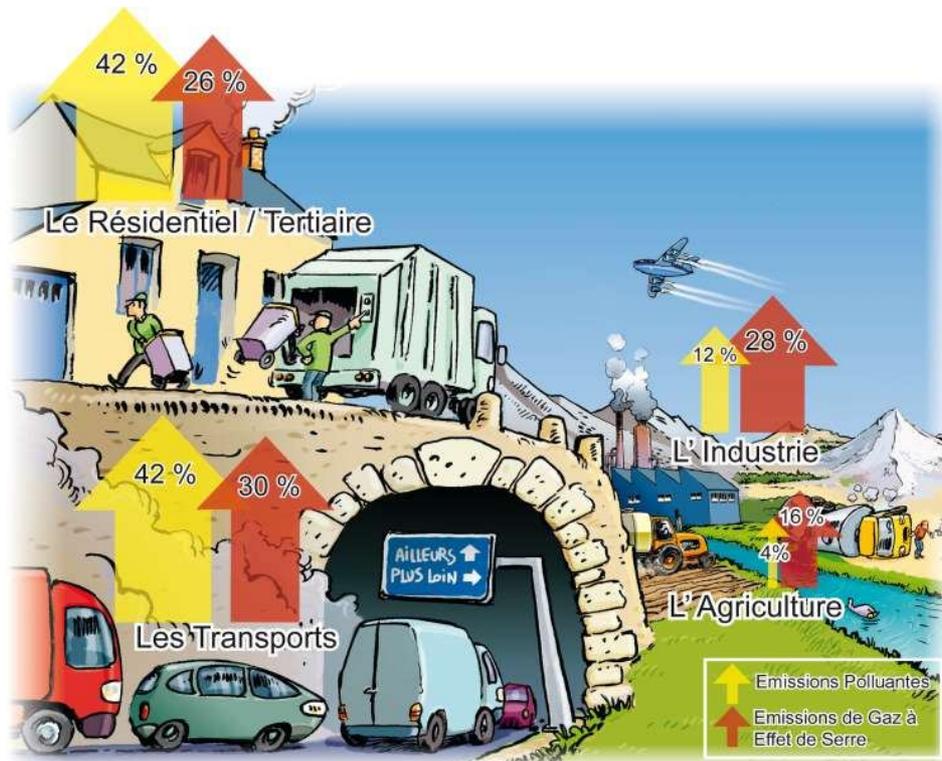
#### **I.1.1. Sources de pollution extérieure**

Les sources de pollution extérieure sont très diverses. Elles sont issues des activités humaines et peuvent également provenir de la nature (activités volcaniques, zones humides, érosion des sols etc.). Dans les zones habitées, la consommation d'énergie de l'Homme est à l'origine de la majeure partie de la pollution que ce soit pour le chauffage, le transport ou tout autre besoin. Voici les principales sources de pollution que l'on peut répertorier [21] :

- Les systèmes thermiques d'énergie : Sont pris en compte dans cette catégorie les grandes centrales thermiques mais également les systèmes de chauffage des particuliers. Ce sont les gaz de combustion qui sont dans ce cas à l'origine de la pollution. On retrouve principalement parmi ces gaz le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) et certains composés organiques volatils (COV). Les  $\text{NO}_x$  et les COV réagissent également ensemble pour former l'ozone ( $\text{O}_3$ ).
- L'activité industrielle : Les activités industrielles sont très variées et conduisent à différentes pollutions. Les solvants utilisés en imprimeries et teintureries sont propices à des pollutions de l'air mais aussi de l'eau. Les usines chimiques et pétrochimiques peuvent être, entre autres, à l'origine d'émissions de composés organiques très dangereux comme le benzène ou le xylène.
- Les moyens de transport : Le transport routier est très connu pour ses effets néfastes sur la qualité de l'air, notamment dans les agglomérations et en périphérie. Le transport aérien joue également un rôle non négligeable par la combustion de grandes quantités de kérosène. Les gaz polluants répertoriés sont alors le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote et certains COV.
- Le traitement des déchets : Le traitement des déchets ménagers et industriels peut être une source de pollution par l'émission par exemple d'acide chlorhydrique. Cette source de pollution n'est pas parmi les plus importantes.
- Activités agricoles : L'agriculture nécessite de nos jours l'utilisation de pesticides et de fertilisants. Ils engendrent une pollution des sols, des eaux mais aussi de l'air.

L'épandage de lisier pose également problème car ils contiennent des nitrates. On notera principalement une pollution par émission d'ammoniac provenant des différents composés nitrés.

Pour résumer, les différentes sources et leurs proportions sont exposées sur la figure 1.



**Figure 1 : Schéma général de processus de pollution [21].**

### I.1.2. Sources de pollution intérieure

Les sources de pollution de l'air intérieur sont souvent non suspectées. Mais il est important de considérer le fait que l'on passe près de 85% de notre temps en environnement clos et que cela présente des impacts sur notre santé. Voici quelques-unes des sources de pollution [22] :

- L'accumulation d'agents polluants extérieurs : On retrouve leur présence dans les maisons mais surtout dans les habitacles automobiles.
- Les activités humaines : L'utilisation d'appareils électroménagers, le chauffage, le tabagisme, les aérosols de désodorisants sont autant de sources.
- Les matériaux : Les matériaux de construction, mobilier, matières plastiques des habitacles automobiles émettent des gaz toxiques.
- Et enfin les paramètres climatiques : La température de la pièce, le taux d'humidité, la ventilation influencent les concentrations de ces polluants.

Les gaz toxiques alors retrouvés dans l'air intérieur sont très divers. On retrouve très souvent des COV tels que l'éthanol, le propane, l'acétone... On pourra rajouter la présence accidentelle de fort taux de CO ou de butane dus à un mauvais entretien des systèmes de chauffage ou d'électroménager.

Les pollutions intérieures comme extérieures sont à considérer. Les sources de pollution extérieure sont souvent responsables de la pollution intérieure. Des zones de pollution sont identifiables. Il y a la pollution dite urbaine puis la pollution industrielle. Les impacts pour chacune d'elles seront différents.

### I.1.3. Impacts urbains

Dans le cas de la pollution en zone urbaine les impacts peuvent être tant sur la santé que sur le climat [20].

L'effet de serre est un phénomène grave car il empêche les rayonnements provenant du Soleil qui sont réfléchis d'être renvoyés en formant une couche absorbante qui induit un réchauffement de la Terre induisant notamment des changements climatiques.

La concentration de gaz à effet de serre provenant entre autres des zones urbanisées fragilise la couche d'ozone. Parmi ces gaz on retrouve la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone qui existent déjà naturellement dans l'atmosphère et dont la concentration a augmenté au fil des ans ; puis le méthane, le protoxyde d'azote et l'ozone [23]. La vapeur d'eau ne peut être considérée comme une source d'inquiétude car elle ne contribue pas de manière significative à l'augmentation de l'effet de serre et ne s'accumule pas dans l'air. Par contre, la formation d'ozone est favorisée par la chaleur et le réchauffement climatique ce qui tend d'autant plus à augmenter sa concentration créant ainsi une croissance des pathologies liées à la vie en agglomération.

Les gaz détectés dans ces zones sont également des gaz irritants pour les voies respiratoires, les yeux et pouvant entraîner le développement de cancers [24]. Leurs conséquences sur la santé des populations en agglomérations peuvent être très importantes notamment pour les personnes les plus sensibles tels que les enfants, les asthmatiques, les grands fumeurs et les personnes âgées.

Les principaux gaz indicateurs dans ces zones sont le SO<sub>2</sub> et les NO<sub>x</sub>.

### I.1.4. Impacts industriels

La pollution des sites industriels est bien plus complexe. Les risques d'accidents génèrent des conséquences pouvant être gravissimes sur les hommes mais aussi sur l'écosystème.

En termes d'hygiène et sécurité la présence de gaz dangereux induit des risques d'intoxication pouvant être très graves pour l'Homme. Les concentrations doivent alors être surveillées de façon précise et régulière afin de limiter la mise en danger des personnes et des

biens. La pollution des sites a également un impact fort sur l'écosystème. Les effets nocifs sur les végétaux et les animaux peuvent avoir des conséquences dramatiques.

Pour toutes ces raisons le contrôle de la qualité de l'air doit être pris au sérieux et doit se conformer à une réglementation de plus en plus stricte.

Pour gérer ces risques, les industriels doivent tout d'abord les identifier, les contrôler puis enfin les limiter.

Les différents points essentiels à évaluer sont les suivants [25] :

- La probabilité d'effets nocifs et de dommages
- La gravité des dommages potentiels identifiés
- Leur impact sur les travailleurs, les animaux, la flore, les populations...
- L'étendue du risque d'exposition ; c'est-à-dire le nombre de personnes, la surface, le territoire...
- La durée d'exposition
- La persistance des effets nocifs et leur possible augmentation dans le temps
- Et les effets « systémiques ».

Ces points étant évalués, des solutions sont recherchées et appliquées pour limiter ces risques et leurs effets.

## I.2 Actions publiques

Plusieurs ministères se sont regroupés afin d'assurer la surveillance de la qualité de l'air. On y trouve le Ministère de l'écologie, le Ministère du développement durable, ainsi que le Ministère des transports et du logement.

La surveillance de la qualité de l'air engage de nombreux organismes (tels que la DRIRE/DREAD, l'ADEME, la DRE,...), mais aussi les collectivités territoriales et les industriels eux-mêmes [20].

Les actions entreprises dépendent de normes qui sont fixées par la loi. Ces normes impliquent plusieurs notions :

- Objectif de qualité : un niveau à atteindre à long terme et à maintenir (sauf lorsque cela n'est pas réalisable par des mesures proportionnées) afin d'assurer une protection efficace de la santé humaine et de l'environnement dans son ensemble.
- Valeur cible : un niveau à atteindre, dans la mesure du possible, dans un délai donné, et fixé afin d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé humaine ou l'environnement dans son ensemble.
- Valeur limite : un niveau à atteindre dans un délai donné et à ne pas dépasser, et fixé sur la base des connaissances scientifiques afin d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé humaine ou sur l'environnement dans son ensemble.

- Seuil d'information et de recommandation : un niveau au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé humaine de groupes particulièrement sensibles au sein de la population et qui rend nécessaire l'émission d'informations immédiates et adéquates à destination de ces groupes et des recommandations pour réduire certaines émissions.
- Seuil d'alerte : un niveau au-delà duquel une exposition de courte durée présente un risque pour la santé de l'ensemble de la population ou de dégradation de l'environnement, justifiant l'intervention de mesures d'urgence.

Chaque année un bilan de la qualité de l'air est émis par le Ministère du développement durable. Il est établi en collaboration avec l'INERIS et l'ADEME. Les données permettant d'établir ce bilan sont issues d'études provenant de l'AASQA [20].

En résumé, les sources de pollution sont très diverses et peuvent avoir des répercussions dangereuses sur notre santé et l'équilibre de notre planète. Les études menées par les responsables industriels et par les ministères en charge du contrôle de la qualité de l'air sont lourdes car les réglementations se veulent de plus en plus strictes. Les méthodes d'analyse utilisées doivent donc répondre à un besoin fort et plus exigeant.

Le paragraphe suivant présente quelques détails sur les techniques d'analyse les plus couramment utilisées dans les laboratoires ainsi que les centres de surveillance de la qualité de l'air.

## **II. L'analyse : Les analyseurs de laboratoires et les analyseurs mobiles**

Afin de surveiller au mieux la qualité de l'air les laboratoires utilisent un appareillage bien spécifique.

Parmi ces laboratoires on retrouvera les laboratoires industriels qui surveillent la qualité des conditions de travail ainsi que les risques de pollution environnementales, les laboratoires indépendants qui proposent ces services aux professionnels et les organismes publics soucieux de la qualité de l'air sur le territoire.

Les méthodes utilisées doivent correspondre aux conditions environnementales dans lesquelles on souhaite faire l'analyse mais aussi aux besoins. A la base de ces techniques, ils existent plusieurs critères.

### II.1 Les bases de l'analyse

Les critères les plus importants dans l'analyse sont la sensibilité de l'appareil utilisé, la sélectivité de la méthode, la reproductibilité de la mesure obtenue et la rapidité.

La sensibilité est définie par la capacité de l'appareil à pouvoir détecter et mesurer de petites variations. Il existe une limite de sensibilité inférieure en deçà de laquelle la fiabilité de la mesure n'est plus valable, la concentration n'étant plus mesurable ; et une limite

supérieure au-delà de laquelle l'appareil peut présenter une saturation et donc perdre en précision.

La sélectivité est caractérisée par le fait de pouvoir distinguer un gaz d'un autre lors de l'analyse, deux gaz pouvant parfois être détectables en même temps et dans des conditions similaires. On pourra donc dire d'une méthode d'analyse qu'elle est sélective si il est possible de différencier des gaz dans un mélange et en faire l'analyse séparément ou si on peut occulter la présence de gaz interférents afin d'analyser un seul gaz cible.

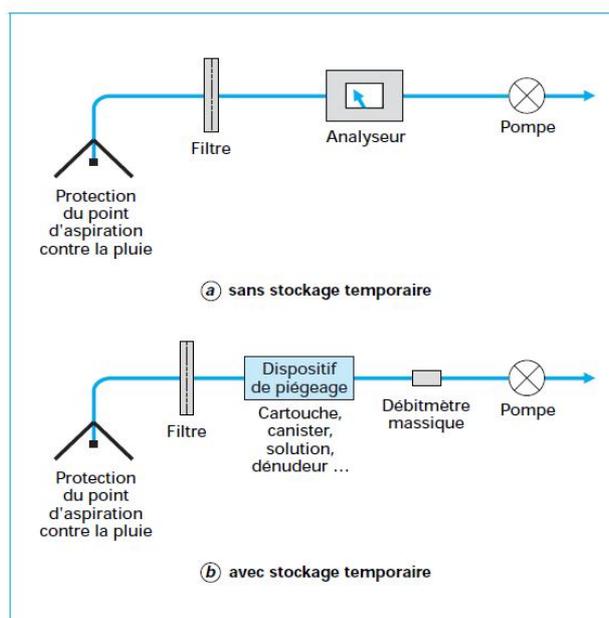
La reproductibilité d'une méthode est évaluée par sa capacité à donner un même résultat pour un même gaz à la même concentration, pour plusieurs mesures successives, ou pour des mesures étalées dans le temps.

Enfin, la rapidité d'une analyse sera définie comme le temps que met un appareil pour donner un résultat. Dans le cas de polluants à long terme, des mesures doivent être effectuées régulièrement de telle manière à obtenir une moyenne de la concentration sur une échelle de temps représentative. Dans le cas de polluants dont les effets sont quasi-immédiats, la mesure devra être réalisée rapidement afin d'avoir un résultat dans la minute qui suit l'acquisition.

## II.2 Les méthodes de prélèvement

Outre les méthodes de types détections directes et distribuées, la plupart des méthodes nécessitent un prélèvement d'échantillon. Un échantillonnage de l'air est donc réalisé avant analyse. Ceci induit quelques inconvénients car l'échantillonnage ne sera réalisé que pour la faible zone où se situe le bout du tube de prélèvement ce qui exclut une analyse d'une zone spatiale élargie [26]. Or il est important pour avoir une vision réaliste de pouvoir sonder un maximum d'espace. L'avantage du prélèvement est par contre de pouvoir traiter l'échantillon recueilli comme bon nous semble et avec la méthode d'analyse désirée. Par contre, un prélèvement est fragile et peut être altéré pendant son transport.

Le prélèvement de l'air à analyser peut être réalisé de manière ponctuelle ou sur une plage de temps plus large [27]. L'échantillon ainsi recueilli nécessitera ou non un stockage temporaire. Sans stockage, il sera alors analysé sur place ce qui limite les incidents de transport mais donne des contraintes pour l'installation de l'appareil d'analyse sur site. Avec stockage, il sera possible de le déplacer et de l'analyser en laboratoire [26]. La figure 2 montre l'installation nécessaire pour une analyse avec ou sans stockage temporaire. Les contraintes d'une analyse après stockage sont évidentes. Le cheminement de l'échantillon jusqu'au moment de son analyse la rend plus longue, plus complexe et moins fiable.



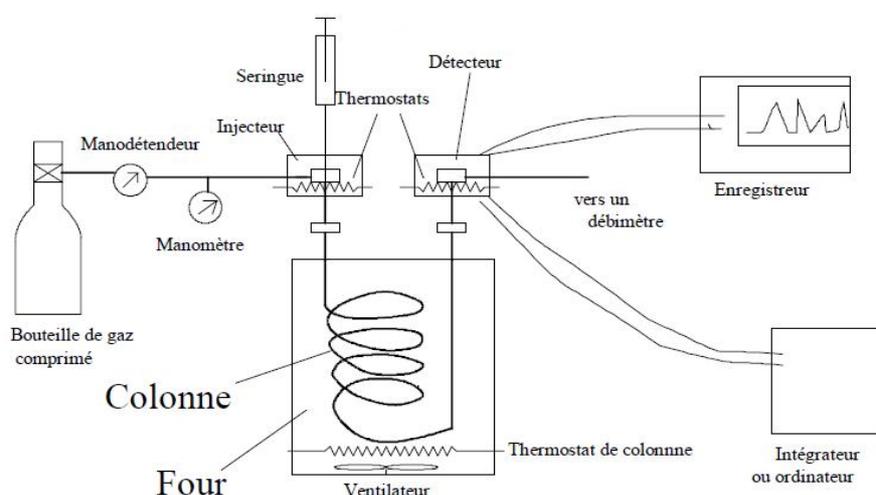
***Figure 2 : Schéma du principe d'analyse par prélèvement sans et avec stockage temporaire [26].***

Les méthodes d'analyse utilisées après prélèvement dépendent donc du composé polluant à analyser, de la précision désirée, mais aussi de son environnement. Les principales méthodes d'analyses utilisées sont la chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide (en fonction du principe d'échantillonnage), la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie UV et la chimiluminescence.

### II.3 Chromatographie

Le principe de base de la chromatographie reste le même que ce soit en phase gazeuse ou en phase liquide. Cela dépend surtout de la nature de l'échantillon à analyser.

L'échantillon à analyser est injecté dans une colonne chromatographique installée au sein d'un four qui permet de réguler la température de celle-ci. L'échantillon parcourt alors la colonne grâce à une phase mobile (liquide ou gaz vecteur) jusqu'à un détecteur qui variera selon les gaz cibles (fig. 3).



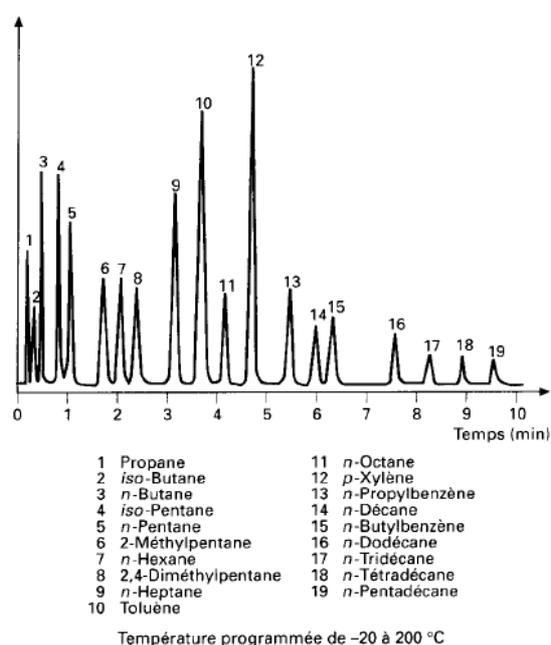
**Figure 3 : Photographie d'un chromatographe en phase gazeuse et schéma de son principe de fonctionnement [28].**

La colonne chromatographique peut être remplie de granulés poreux ou être recouverte d'un matériau en film mince. On appelle ces colonnes respectivement des colonnes remplies ou capillaires.

Les différents composés du mélange à analyser présentent des affinités propres avec la phase stationnaire de la colonne utilisée et la phase mobile. Ces affinités peuvent être de plusieurs ordres. Les phénomènes mis en jeu lors de la séparation des composés sont variés (phénomènes diélectriques, stériques...) et dépendent de l'échantillon analysé. Pour pouvoir séparer ces composés et les détecter de manière efficace, le mode d'injection, la température du four (fixe ou variable), le type de colonne chromatographique et le détecteur sont autant de paramètres importants [29].

Les détails ne seront pas exposés ici car trop longs et sans intérêt direct avec notre étude.

Ce qu'il faut retenir du principe c'est que certains composés ayant des affinités moins fortes sortiront de la colonne plus rapidement alors que d'autres sortiront plus tard. On peut ainsi, grâce au détecteur, mesurer un signal décomposé au cours du temps permettant d'analyser les molécules séparément. Le résultat de l'analyse se présente sous forme d'un chromatogramme exprimant une intensité en fonction du temps. Celui-ci est composé de pics correspondant à chaque composé séparé au cours du temps de parcours de la colonne chromatographique comme on peut le voir sur la figure 4 où chaque pic est associé à une molécule précise. La qualité de l'analyse repose sur la distinction de ces pics du sommet jusqu'à la base. En effet, la concentration de chaque composé sera déterminée à partir de l'aire de chacun, ils doivent donc être totalement distincts les uns des autres.



**Figure 4 : Exemple de chromatogramme en phase gazeuse d'un mélange de COV [29].**

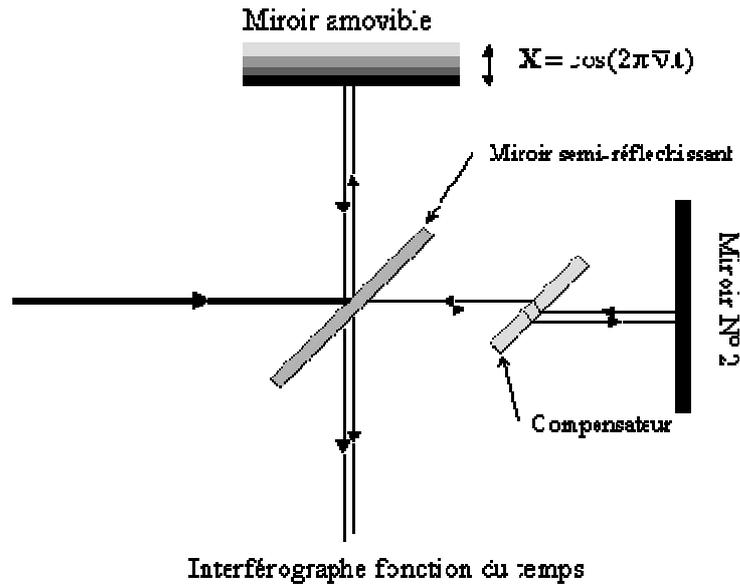
Cette méthode est très sensible et très sélective et offre de larges possibilités pour l'analyse de nombreux composés. Elle est aussi complexe et nécessite donc une bonne expérience. Par contre la période de mesure peut aller jusqu'à 2h selon l'échantillon analysé, ce qui exclut son utilisation pour les polluants à effet de court terme.

#### II.4 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie ou spectrométrie infrarouge est basée sur le fait que chaque liaison moléculaire vibre à une fréquence spécifique.

Le principe de l'analyse consiste à placer l'échantillon à analyser dans une cuve disposée à l'intérieur du spectromètre. Un faisceau de lumière infrarouge est alors envoyé à sur la cuve. Ce faisceau peut être de type monochromatique avec une modification de sa longueur d'onde au cours du temps de l'analyse ou bien de type polychromatique. Les détails du principe de fonctionnement sont précisés sur le schéma de la figure 5.

L'analyse peut être faite en absorbance ou en transmittance.



**Figure 5 : Principe de fonctionnement de la spectroscopie Infra-Rouge par Transformée de Fourier [30].**

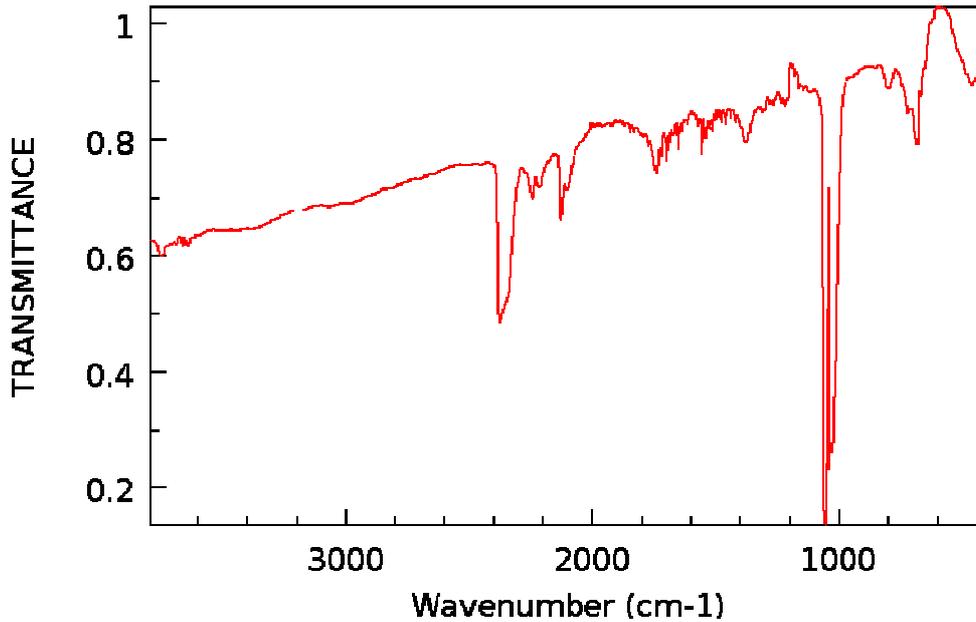
L'analyse de la lumière transmise permet de mettre en évidence la partie d'énergie absorbée pour chaque longueur d'onde considérée (entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas de l'IR moyen). Le spectre obtenu représente alors les longueurs d'ondes spécifiques de l'échantillon avec des pics ou des bandes d'adsorption plus ou moins larges et intenses.

Ces longueurs d'ondes sont reliées aux fréquences de vibration spécifiques de liaisons moléculaires. Ces liaisons moléculaires sont ensuite associées à une molécule de gaz en particulier.

L'amplitude des bandes et pics d'absorption permet de mesurer la concentration du gaz identifié.

Les spectres résultants peuvent être très complexes dans le cas de molécules à plusieurs liaisons.

La spectroscopie infrarouge est utilisée notamment pour l'analyse de l'ozone, dont le spectre est présenté figure 6 et du monoxyde de carbone [31].



*Figure 6 : Spectre Infrarouge de l'analyse d'ozone [32].*

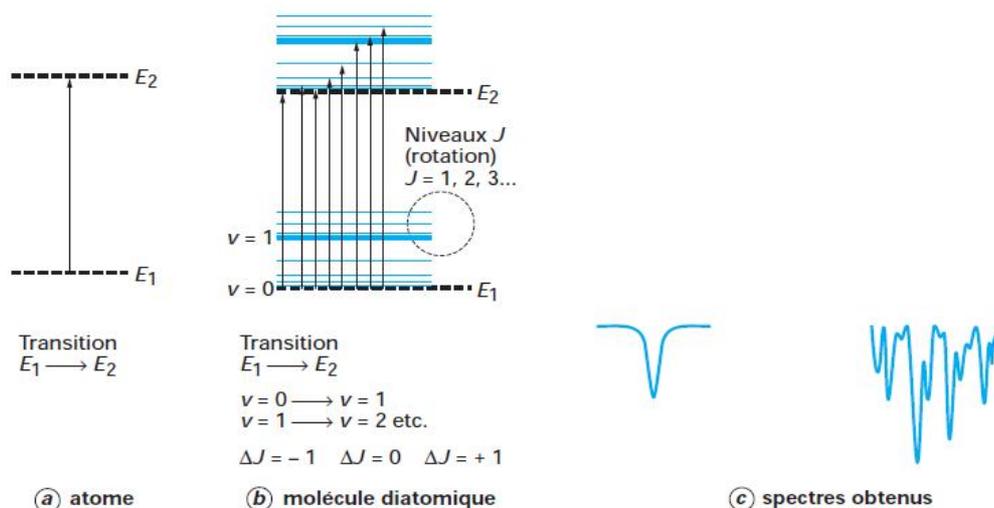
Les autres méthodes d'analyse les plus répandues sont la spectroscopie UV et la chimiluminescence. Ces méthodes sont plus spécifiques à l'analyse de gaz oxydants.

## II.5 La spectroscopie UV

Dans le cadre du contrôle de la qualité de l'air, la spectroscopie UV est utilisée pour la mesure de concentration de dioxyde de soufre et de l'ozone. Son principe de fonctionnement reste proche de celui de la spectroscopie IR. Elle est basée sur les phénomènes de transitions électroniques des liaisons moléculaires des composés analysés dans le domaine de 190 nm à 800 nm ce qui correspond au domaine UV-visible [31].

Les molécules de gaz à analyser sont à l'origine dans leur état électronique et vibrationnel fondamental. Lorsqu'elles vont rencontrer le faisceau, elles vont absorber des photons et changer leur état comme on peut le voir dans l'exemple figure 7. La mesure des quantités de photons adsorbés pour chaque longueur d'onde nous renseigne alors sur les différentes transitions qui se sont opérées et donc sur la nature ainsi que la concentration des molécules de gaz en présence.

Le nombre de transitions possibles pour une molécule diatomique est important ce qui rend le spectre compliqué. Il le sera donc d'autant plus que la molécule aura d'atomes.



***Figure 7 : Transition électronique résultante de l'analyse par faisceau UV-visible [31].***

C'est une méthode qui donne moins d'informations que la spectroscopie IR et qui est plus utilisée pour des analyses quantitatives.

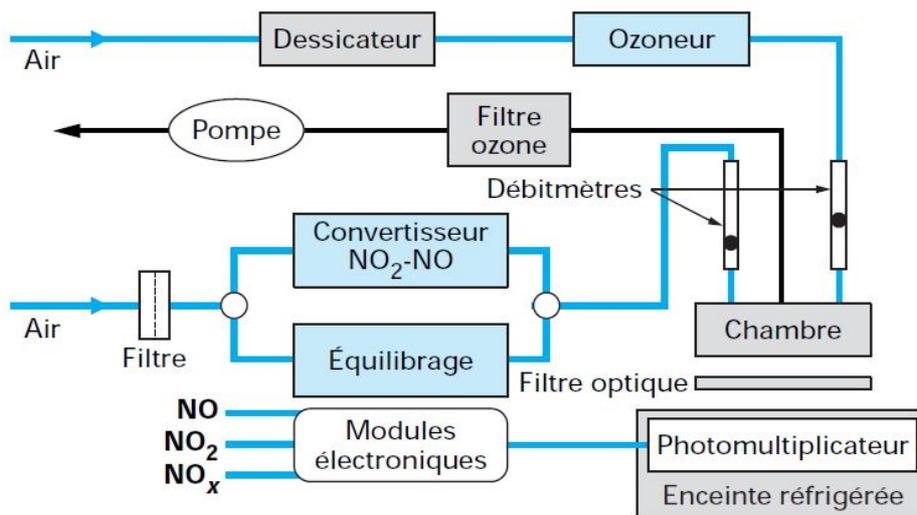
## II.6 La chimiluminescence

La chimiluminescence est souvent utilisée pour l'analyse des oxydes d'azote. Cette méthode consiste à mesurer la quantité de photons émise lors d'une réaction chimique (souvent de type oxydation). Pour créer cette réaction qui aura lieu avec le gaz à analyser, on injecte de l'ozone [31]. Cette technique était d'ailleurs très utilisée pour l'analyse d'ozone avant l'arrivée de la spectroscopie UV.

La réaction mise en jeu est présentée équation 2 et 3 [31].



Les composés formés durant le mélange sont excités puis émettent des photons lors de leur retour à l'état fondamental. Dans le cas du monoxyde d'azote (NO) la détection est directe. Par contre pour mesurer la concentration en dioxyde d'azote il est nécessaire de passer par une étape de réduction en NO. Ce type d'analyse peut facilement être réalisée en milieu urbain car on y rencontre que peu d'interférents susceptibles de fausser la mesure. Ce qui n'est pas le cas en milieu rural où les alcènes et d'autres composés azotés sont omniprésents et où les concentrations en oxydes azotés sont plus faibles [31]. Il faut alors utiliser un dispositif plus complexe et adapté ce qui n'est le cas des analyseurs de  $\text{NO}_x$  classiques tel que le montre la figure 8.



***Figure 8 : Analyseur de NO-NO<sub>2</sub> en milieu urbain [31].***

C'est une méthode pouvant être utilisée sur site de détection mais qui peut présenter de nombreux désavantages lorsqu'il y a des interférents. Elle n'est pas totalement sélective.

## II.7 Avantages et inconvénients

Toutes ces méthodes sont très avantageuses car elles permettent d'obtenir une analyse qualitative et quantitative de gaz.

Elles offrent, également pour la plupart, une grande sélectivité. Surtout en ce qui concerne la chromatographie très utilisée pour l'analyse de mélanges et la spectroscopie IR.

Ces méthodes sont fiables et présentent une grande sensibilité avec des systèmes puissants et spécifiques aux gaz ciblés.

Un tableau récapitulatif fait la synthèse sur ces divers points (tableau 1).

**Tableau 1 : Tableau récapitulatif des méthodes d'analyse de la qualité de l'air classiques de laboratoire.**

<b>Technique d'analyse</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>	<b>Gaz détectés couramment pour la qualité de l'air</b>
<b>Chromatographie</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● très sélective,</li> <li>● très sensible,</li> <li>● adaptable à la plupart des gaz</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● volumineuse,</li> <li>● énergivore,</li> <li>● très chère,</li> <li>● compliquée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● COV,</li> <li>● alcools,</li> <li>● composés aminés</li> <li>● composés soufrés,</li> <li>● siloxanes</li> </ul>
<b>Spectroscopie infra rouge</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● sélective,</li> <li>● très sensible,</li> <li>● rapide,</li> <li>● simple,</li> <li>● analyse en station</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● chère,</li> <li>● risque d'interférences avec H<sub>2</sub>O</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● ozone,</li> <li>● monoxyde de carbone</li> </ul>
<b>Spectroscopie UV</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● sensible,</li> <li>● rapide,</li> <li>● simple,</li> <li>● analyse en station</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● chère,</li> <li>● peu sélective</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● dioxyde de soufre,</li> <li>● ozone</li> </ul>
<b>Chimiluminescence</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● très sélective,</li> <li>● rapide,</li> <li>● analyse en continu possible,</li> <li>● très sensible,</li> <li>● pas de limite supérieure</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● chère,</li> <li>● sélective seulement aux NO<sub>x</sub></li> <li>● difficile à adapter en milieu rural</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● oxydes azotés</li> </ul>

Ces appareils d'analyse ont donc tout leur intérêt dans les laboratoires nécessitant une grande précision d'analyse et une fiabilité en termes de statistiques. On peut néanmoins identifier des inconvénients qui ne sont pas négligeables.

Les appareils décrits précédemment sont souvent volumineux. Leur technologie et leur précision font qu'ils sont chers et forts consommateurs d'énergie. Ils sont également parfois lents si l'on considère une analyse avec un suivi en temps réel.

Une cartographie est souvent peu envisageable avec ce type d'appareil. Le principe de prélèvement étant long et pas toujours simple à réaliser. Cela pose également problème dans le cas d'analyses dans des structures plus modestes, de faible taille, de faible économie et utilisées par des particuliers dans les maisons, les habitacles de voiture, les lieux publics...

Des solutions doivent alors être envisagées afin de répondre à des besoins de plus en plus exigeants émanant des industriels soucieux de la sécurité et de leur économie et des particuliers qui veulent se sentir en sécurité.

### **III. La détection : Les microcapteurs de gaz**

La recherche s'investit de plus en plus dans l'objectif de concevoir de nouveaux systèmes capables d'analyser l'air avec des coûts et des qualités d'analyse inégalés. Pour cela les dimensions sont de plus en plus diminuées. On parle alors de microsystèmes d'analyse.

On abordera tout d'abord dans ce paragraphe les microcapteurs de gaz qui sont à la base de ces microsystèmes. Ces dispositifs présentent des avantages indéniables par rapport à des systèmes de détection de laboratoire ou de station et permettent de répondre à de nouveaux besoins en termes de détection gazeuse pour l'environnement.

#### III.1 Avantages des microcapteurs de gaz

Ces dispositifs réunissent un grand nombre d'avantages :

- Ils sont petits. Cela permet de les transporter et de les manier avec plus de facilité.
- Ils sont peu chers. Du fait notamment de leur petite taille, ce qui permet de les réaliser à l'aide de techniques de fabrication de masse.
- Ils consomment peu d'énergie. Cette faible consommation étant encore améliorée de jour en jour.
- Ils sont sensibles. En effet, malgré leur petite taille ils disposent d'une grande surface active pour un faible volume de matériau sensible.
- Ils sont stables dans le temps. On peut évaluer leur durée de vie à plusieurs années pour certains. On peut aussi préciser que les techniques utilisées pour leur mise-en-œuvre sont également très bien maîtrisées et permettent d'obtenir un système fiable avec des productions à la chaîne possibles pour les microcapteurs commercialisés.
- Ils sont rapides. Les interactions avec le ou les gaz à détecter sont récupérées par transduction électronique. Les temps de réaction peuvent être inférieurs à la seconde.

Ils existent de nombreuses familles de capteurs de gaz et de vapeurs. Afin d'avoir un aperçu de leur intérêt pour différentes applications et de pouvoir le comparer, ils ont été classés dans le tableau suivant (tab. 2). On constate que les microcapteurs à base d'oxyde métalliques présentent de bonnes performances dans la majorité des paramètres analysés. Et ils sont classés parmi les meilleurs.

**Tableau 2 : Synthèse des performances d'analyse de plusieurs familles de capteurs [1].**

<i>Paramètres</i>	<i>Famille de capteurs</i>					
	<i>Semiconducteur MOX</i>	<i>Combustion catalytique</i>	<i>Electrochimique</i>	<i>Conductivité thermique</i>	<i>Absorption infrarouges</i>	<i>PID</i>
<i>Sensibilité</i>	++	+	+	--	++	++
<i>Précision</i>	+	+	+	+	+++	++
<i>Sélectivité</i>	-	--	+	--	++	-
<i>Temps de réponse</i>	++	+	-	+	-	+
<i>Stabilité</i>	+	+	--	+	+	+
<i>Solidité</i>	+	+	-	+	++	+
<i>Entretien</i>	++	++	+	+	-	-
<i>Coût</i>	++	++	+	+	-	-
<i>Intégration dans un système portable</i>	++	+	-	+	--	++

MOX : à base d'oxyde métallique  
 PID : détecteur à photoionisation

### III.2 Les microcapteurs à base d'oxydes métalliques

Les microcapteurs à base d'oxyde métallique représentent une des grandes familles de microcapteurs de gaz. Leur principe de fonctionnement de ces capteurs repose sur la variation de la résistivité du matériau sensible, à savoir de l'oxyde métallique généralement semiconducteur, en présence d'un gaz polluant.

L'oxyde est déposé sur un substrat puis stabilisé par recuit. Il peut être utilisé à température ambiante ou chauffé selon le matériau. La résistance du matériau est tout d'abord mesurée sous air sec puis lorsque le gaz cible arrive en surface de l'oxyde il s'adsorbe en surface modifiant la conductivité du matériau et donc la résistance de la couche. Ces variations sont mesurées grâce à des électrodes métalliques.

Ce sont ces microcapteurs qui nous ont intéressés pour la réalisation de notre microsystème.

Les avantages de ces dispositifs sont divers. Ces microcapteurs sont petits (<mm<sup>2</sup>), facilement intégrables et réalisables avec des méthodes classiques de la microélectronique. Leur coût est donc faible. Ils présentent également une grande sensibilité. Des avancées sont réalisées régulièrement dans ce domaine grâce par exemple à l'utilisation de nanofils [34] ou nanotiges [35]. Néanmoins, ils demeurent quelques inconvénients.

Ces microcapteurs ont la capacité de réagir à plusieurs gaz, ce qui peut paraître très intéressant d'un certain côté mais qui pose le problème de la sélectivité. Plusieurs solutions sont mises en œuvre. L'utilisation de matrices de capteurs [10, 11 12], de filtres [36, 37], du dopage [2, 3, 4], de systèmes séparateurs de gaz [16, 38] ; les possibilités proposées dans la littérature sont nombreuses pour lever ce verrou.

Rajoutons que généralement les capteurs sont d'abord testés en laboratoire, c'est-à-dire dans une atmosphère aux paramètres maîtrisés ; pression, débit, température, concentration, autant de paramètres qui varient en situation réelle. Or, ces dispositifs sont sensibles aux variations environnementales ce qui peut modifier la réponse et donc fausser la mesure. Il devient alors difficile d'obtenir une réponse fiable quelque soit l'environnement et donc un système reproductif. D'où l'intérêt de créer parfois un échantillonnage du gaz à analyser. Pour cela la plupart des analyseurs nécessitent l'utilisation d'une pompe.

Pour palier à ces différents inconvénients portant sur la sélectivité, la sensibilité et l'environnement des microcapteurs, de nouveaux microsystèmes d'analyse sont développés. Le paragraphe qui suit expose une partie représentative de la recherche actuelle sur ce point.

#### **IV. Vers le microanalyseur intégré**

Comme il a été évoqué précédemment, le besoin de miniaturisation des appareils d'analyse se fait fortement ressentir. Les microcapteurs qui peuvent être utilisés dans cet optique nécessitent d'être intégrés à un microsystème capable de s'adapter au contexte de l'analyse visée. Ces microsystèmes existent déjà pour certaines applications dont quelques-unes seront évoquées dans ce paragraphe. Plusieurs intérêts sont remarqués.

Tout d'abord, grâce à ce type de dispositifs, il est possible de s'affranchir des méthodes d'échantillonnage traditionnelles qui nécessitent un prélèvement et qui peuvent donc entraîner une perte ou une transformation des gaz à analyser notamment lors de leur transport.

Les analyses sont réalisées en temps réel contrairement aux méthodes de laboratoire d'analyse dont le temps de prélèvement est éloigné du temps de l'analyse donc dans certains cas non représentatives.

Ces dispositifs répondent aux besoins de réaliser une cartographie proche des sites sensibles d'émission. Des appareils miniatures peuvent d'ailleurs être placés à des endroits fixes pour avoir une surveillance permanente des taux de gaz dangereux (ex : explosifs, gaz toxiques...). Ils peuvent également être placés à des endroits difficiles d'accès.

Enfin, dans le cadre médical, il est également possible de contrôler les taux d'indicateurs de disfonctionnement ou maladie et en conséquence d'adapter le traitement rapidement. Et tout cela avec des méthodes non-invasives.

Pour que ces microdispositifs novateurs soient efficaces on rappelle les cinq points clés à respecter : la stabilité, la sensibilité, la sélectivité, la rapidité et le faible coût. Les

microsystèmes qui vont être présentés dans ce paragraphe répondent à plusieurs de ces besoins grâce à l'intégration de nouvelles fonctions aux microsystèmes de détection de base.

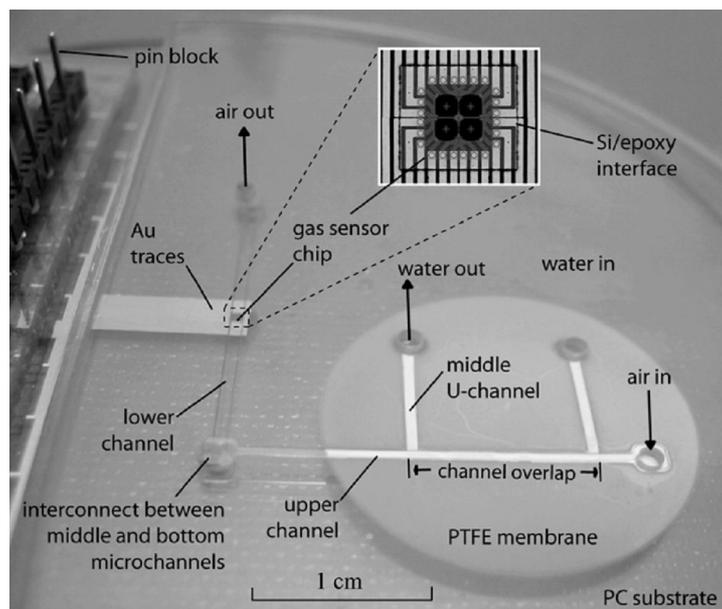
#### IV.1 Microsystèmes fluidiques d'analyse en phase liquide (bio, VOC dissouts)

De nombreuses équipes de recherche s'attèlent à développer de nouveaux microsystèmes capables de détecter des composés organiques volatiles dans l'eau [38]. Soit parce qu'ils désirent vérifier la qualité de l'eau soit car l'air pollué à analyser est dissous dans de l'eau pour des raisons pratiques.

Pour ce type d'analyse de gaz dans l'eau, il est nécessaire d'avoir d'abord une pompe pour récolter l'échantillon, un collecteur microfluidique, et éventuellement un microréacteur en amont du microdétecteur [39 ohira 2008, 40 becker 2001]. Les microcapteurs ou microdétecteurs utilisés le plus couramment en phase liquide sont les détecteurs à fluorescence, les capteurs conductimétriques et les détecteurs d'absorbance (colorimétrie) [39]. Ils permettent l'analyse de polluants de l'air par *chimie humide* tels que l'ammoniac, le dioxyde de soufre, le chlore, les alcools, l'acétone, l'ozone et le dioxyde de carbone [39, 41]. Il est également possible d'utiliser un microcapteur résistifs [39, 42]. Dans ce cas les gaz sont récoltés puis filtrés à travers une membrane perméable aux gaz.

Zhu et al ont développé un système microfluidique de détection de composés organiques volatiles contenus dans l'eau [43]. Pour cela ils utilisent une matrice de microcapteurs à base de dioxyde d'étain intégré à un substrat microfluidique en polycarbonate.

Le principe du microsystème d'analyse est d'extraire le solvant à analyser de l'eau.



**Figure 10 : Photographie du microsystème de détection de COV dans l'eau [43].**

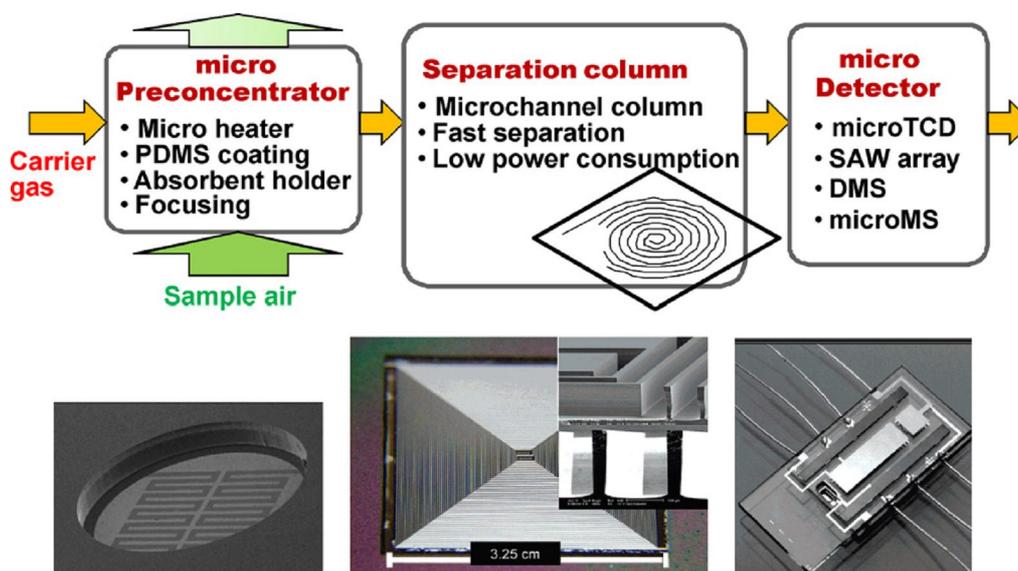
De la vapeur d'eau est délivrée en continu dans la partie U du microcanal qui apparaît en blanc sur la figure 10, puis sera retenue au niveau de la limite de la membrane en

polytetrafluoroethylene. Cette membrane permet de retenir la partie aqueuse de la solution et de laisser passer le reste dans la partie haute du microcanal. Le solvant contenu dans l'eau est alors poussé à travers la membrane pour se retrouver en phase gazeuse. Il est ensuite guidé vers les microcapteurs grâce à un flux continu d'air sec. Les expérimentations réalisées sur ce dispositif ont montré dans un premier temps une influence du débit de gaz sur la stabilité des mesures de détection. Ceci pouvant s'expliquer par la modification de la température du capteur au passage du flux en fonction du débit et également par la modification des échanges en surface du microcapteur. Ils ont d'ailleurs démontré l'intérêt d'utiliser un fort débit d'air pour améliorer la sensibilité de la détection.

Cette méthode permet d'extraire le gaz à détecter qui est dilué dans l'eau tout en restant dans des conditions contrôlées et optimisées ce qui permet d'obtenir un système stable et efficace. En effet, le débit du flux de gaz arrivant en surface du capteur est contrôlé, la température du capteur est fixée et l'analyse se fait en continu. Enfin, une bonne sensibilité du système a été démontrée pour le toluène, le méthanol et le 1,2-dichloroethane.

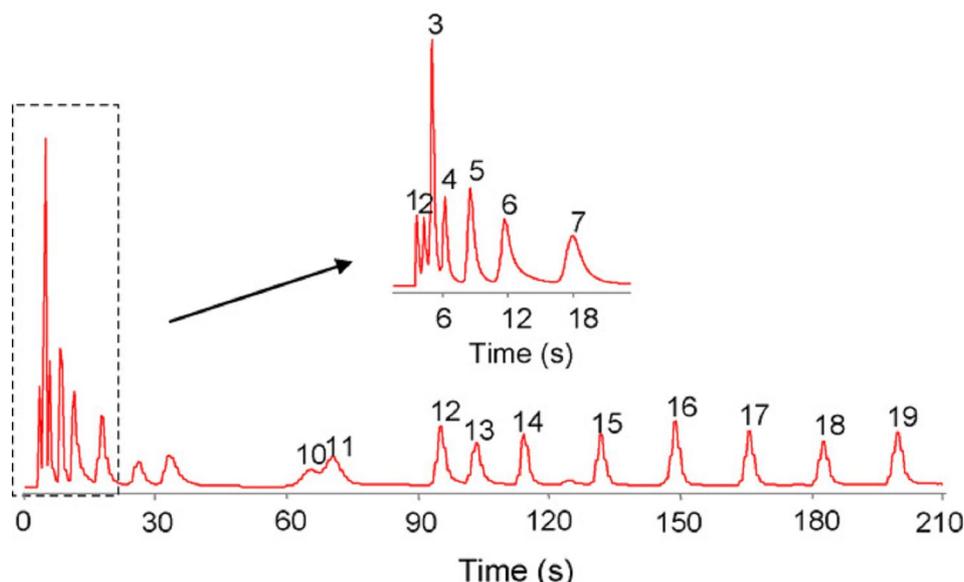
#### IV.2 Microcolonnes chromatographiques

La chromatographie en phase gazeuse est l'une des méthodes les plus efficaces développées dans le domaine des microsystèmes d'analyse de gaz. La fabrication de microcolonnes chromatographiques permet en effet d'obtenir une bonne sélectivité. La première microcolonne chromatographique fut développée il y environ 30 ans par des chercheurs de Californie [44 Jerman 1981]. Cette microcolonne fut alliée à un détecteur de conductivité thermique. Elle fut réalisée à partir d'un wafer de silicium recouvert d'un wafer de Pyrex scellé par soudure anodique. Puis de nouvelles technologies ont été mises en place, intégrant à la microcolonne un préconcentrateur, puis un système de pompage ou d'injection. La figure 11 décrit de façon claire cette nouvelle génération de microsystèmes. Le type de détecteur utilisé pour ce type de dispositif varie. Les microcapteurs à base d'oxydes métalliques sont très usités.



**Figure 11 : Schéma général du fonctionnement d'un microsysteme d'analyse basé sur l'utilisation d'une microcolonne chromatographique [39].**

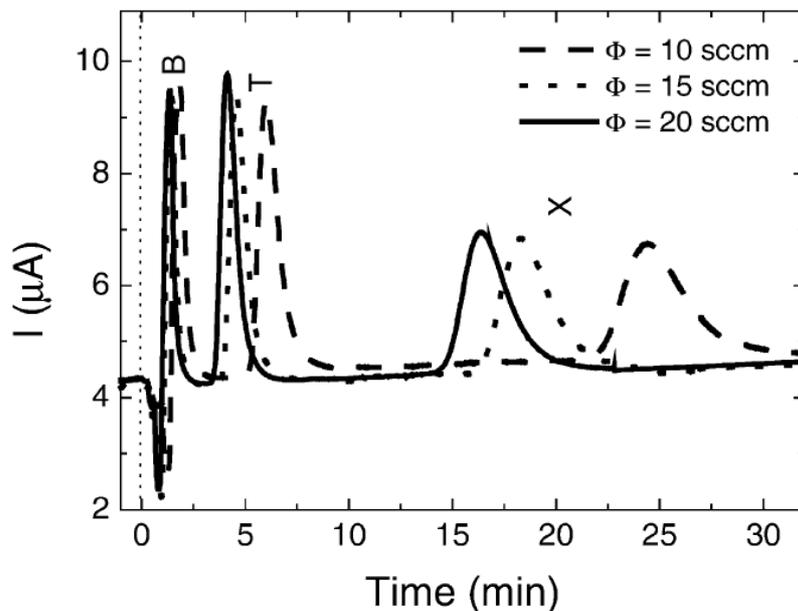
*Serrano et al.* sont des références dans le domaine des microcolonnes chromatographiques [16]. Leurs microcolonnes en Si-verre sont de section rectangulaire et de longueur variable. Les phases stationnaires déposées par une méthode statique (PDMS et PTFPMS) sont pré ou post traitées afin d'améliorer la résolution des pics chromatographiques obtenus ainsi que le temps de rétention des composés analysés. Les résultats de leurs recherches démontrent la possibilité de séparer un mélange de 19 composés dont six classes de groupes fonctionnels différentes (alcools, cétones, aromatiques...) en moins de quatre minutes (fig. 12).



**Figure 12 : Séparation par programme de température d'un mélange de 19 composés pour une microcolonne de 0,5 m avec dépôt de PDMS prétraité au HDMS. 1, acétone ; 2, benzène ; 3, 2-propanol ; 4, n-heptane ; 5, toluène ; 6, 2-pentanol ; 7, m-xylène ; 8, n-nonane ; 9, 2-chlorotoluène ; 10, n-décane ; 11, D-limonène ; 12, n-undécane ; 13, 1,2,4-trichlorobenzène ; 14, n-dodécane ; 15, n-tridécane ; 16, n-tétradécane ; 17, n-pentadécane ; 18, n-hexadécane ; 19, n-heptadécane [16].**

Ce type de microcolonnes peut être adapté à des microcapteurs de gaz [17, 45 jin, 18 sanchez].

*Zampolli et al.* ont fabriqué un microsystème comportant une microcolonne chromatographique remplie et un capteur à base d'oxyde d'étain [17]. Un système de pompage a également été intégré au dispositif dans le but de véhiculer le gaz à travers la microcolonne. Ce système est composé d'une minipompe commerciale associée à plusieurs microcanaux fluidiques ainsi qu'une minivalve et un filtre de charbon actif. Afin de démontrer et de perfectionner leur dispositif ils ont dû tester diverses géométries de colonnes, puis ils ont comparé différentes phases stationnaires. Et enfin ils ont optimisé le débit du gaz vecteur qui est l'un des paramètres phares pour la séparation de composés en chromatographie gazeuse. Ils ont alors pu démontrer l'efficacité de leur microsystème pour la séparation de trois COV importants, le benzène, le toluène et le m-xylène (BTX). La figure 13 démontre l'obtention de pics distincts et de faible largeur, permettant une analyse qualitative et quantitative de ce mélange. Ils ont finalement prouvé la possibilité d'obtenir un microsystème d'analyse de COV portable et économique.



**Figure 13 : Chromatogramme de séparation de BTX pour une colonne remplie pour différents débit de gaz vecteur [17].**

On rencontre également des microsystemes chromatographiques plus évolués. Ceux-ci associent en plus un préconcentrateur, un programme de température de la colonne séparative et une matrice de capteurs [39]. Ils sont alors capables de différencier 11 COV à la fois avec des limites de détection inférieures au ppbv et en quelques dizaines de secondes.

D'autres types de microsystemes sont également développés dans le but de séparer les gaz en amont de la détection.

#### IV.3 Préconcentrateurs et microsystemes d'échantillonnage

Les préconcentrateurs ont pour objectif d'augmenter la concentration d'un échantillon et de le purifier afin de l'analyser de façon plus sensible, parfois à l'état de trace. Il peut par exemple trouver son intérêt dans le cas de la détection d'explosifs [45].

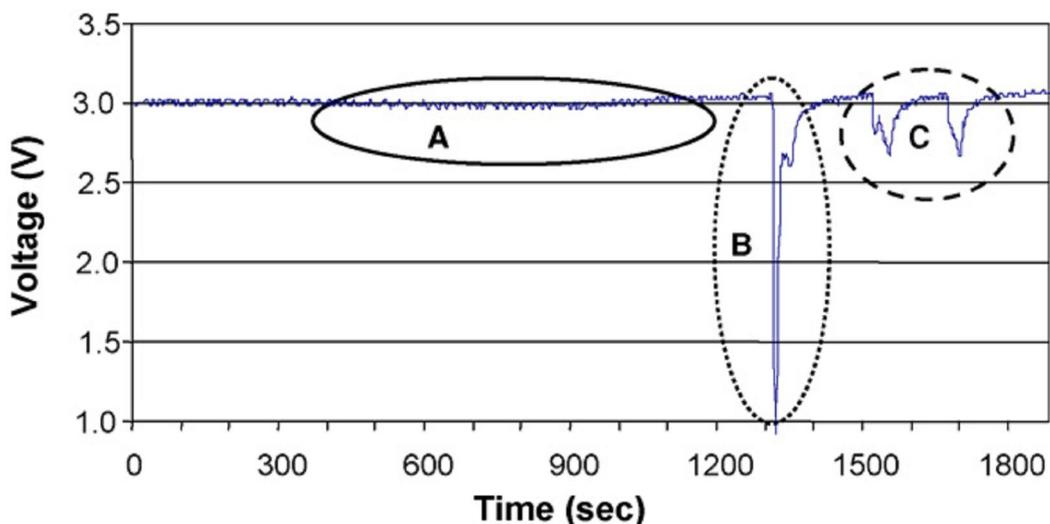
Le design du préconcentrateur, son chauffage et son adsorbant sont autant de points importants pour son efficacité. Il doit également s'adapter à l'application visée.

De nombreux préconcentrateurs sont présentés dans l'article de reviewing de Voiesculescu *et al.* [45]. Les nouveaux préconcentrateurs visent à limiter les effets de volumes morts ainsi que le temps nécessaire pour procéder à la désorption du polluant. Plusieurs types de matériaux peuvent servir d'adsorbant. Cet adsorbant doit avoir une bonne capacité d'adsorption mais doit également être sélectif afin d'isoler le polluant à détecter des autres interférents possibles. Les performances d'un préconcentrateur sont notamment démontrées par son facteur de concentration qui représente la concentration désorbée après capture par rapport à la concentration initiale dans l'échantillon.

Ce type de dispositif peut très bien être adapté aux capteurs à base d'oxyde métallique. Ivanov *et al.* [14] ont mis en place un préconcentrateur afin de pouvoir détecter du benzène d'une concentration de l'ordre du ppb. En effet ce composé ne doit pas être présent avec une

concentration environnementale supérieure à 15 ppb en 2007. Valeur limite qui est devenue encore plus stricte depuis 2010 à raison de 1,6 ppb [14, 46]. Ce préconcentrateur est fabriqué à partir de la technologie silicium. Un chauffage en polysilicium est placé sur une grille de membranes suspendues. La grille est ensuite remplie avec du carbone absorbant Carbograph et Carbopack X pour enfin être fermée par deux wafers de verre sur chacune des faces. Plusieurs types de poudres de carbone ont été testés. La détection est réalisée grâce à des matrices de capteurs à base d'oxyde d'étain et d'oxyde de tungstène.

Le meilleur facteur de concentration obtenu est de 40 et a permis la détection du benzène de l'ordre du ppb. La réponse typiquement obtenue pour la détection du benzène via le préconcentrateur plein est présentée figure 14. La zone A correspond à l'injection de 150 ppb de benzène dans le préconcentrateur et rien n'est détecté. Puis la zone B correspond à la phase de désorption du benzène par impulsion de température dans le préconcentrateur. Et enfin, les derniers résidus adsorbés sont largués grâce à deux dernières impulsions thermiques.



***Figure 14 : Réponse obtenue pour la détection de benzène par un capteur [14].***

D'autres travaux récents ont démontrés un facteur de 60 pour le même type de dispositif en utilisant du silicium poreux [15].

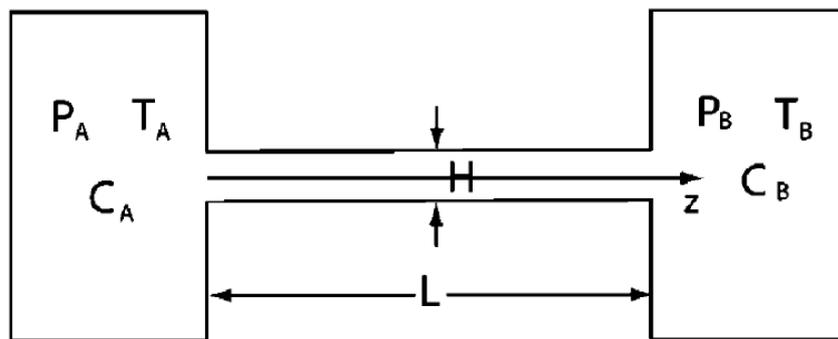
D'autres types de systèmes de préconcentration sont développés comme les centrifugeuses de gaz [13]. Le but est le même que pour le préconcentrateur mais permet également une séparation des constituants de l'échantillon analysé.

Ces systèmes ont pour objectif de créer un échantillonnage du gaz à analyser avant détection. L'avantage de ce type de dispositifs est qu'il permet un contrôle du gaz à analyser en amont du capteur de gaz. Il nécessite par contre l'utilisation d'un système de pompage lourd et énergivore avec des débits importants de l'ordre de 100 ml/min. Des systèmes de pompes microfluidiques simples et économiques auraient donc tout leur intérêt pour la détection de gaz. L'un des rares articles sur le sujet propose le pompage par diffusion thermique [19].

#### IV.4 Microsystème fluide de séparation de gaz par diffusion thermique

Ye *et al.* choisissent d'étudier dans leur article le phénomène de séparation de gaz par diffusion thermique [19]. Cette étude théorique a pour but de démontrer l'application de cet effet afin de remplacer les pompes imposantes utilisées par exemple pour les microsystèmes chromatographiques. L'intérêt est de pouvoir intégrer un système petit et pratique permettant la séparation de gaz.

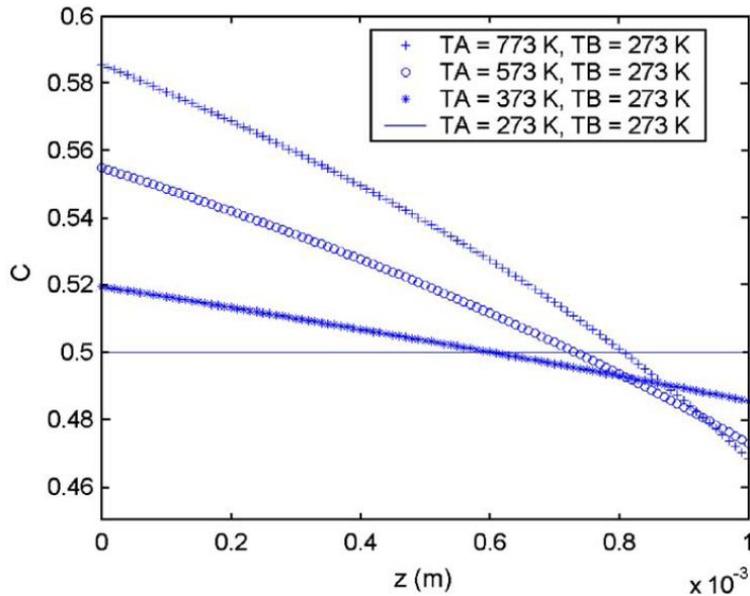
Lorsqu'un gradient thermique existe dans un mélange gazeux il apparaît que la diffusion des différentes espèces gazeuses induit une différence de vitesse de déplacement des différentes molécules créant ainsi une vitesse de diffusion résultante non nulle et donc un gradient de concentration à l'intérieur du mélange. Ce phénomène peut être utilisé pour le pompage et la séparation de gaz. Leurs travaux de recherche portent sur un microcanal connecté à deux réservoirs de gaz, A et B (fig. 15) le long duquel on applique un gradient thermique. Le gradient de concentration moléculaire et les effets de séparations sont relevés.



***Figure 15 : Schéma du modèle théorique étudié.***

La hauteur H est choisie comme étant très inférieure à la longueur L. Les calculs ont été effectués à partir des équations de transport de Boltzmann.

La résolution du problème pour un microcanal long de 1 mm permet d'obtenir dans un premier temps les profils de concentrations de deux gaz dans un mélange, à savoir l'hélium et le xénon. Le gradient thermique est défini comme étant linéaire. La pression est atmosphérique et la concentration moléculaire initiale  $C^0$  en gaz est de 0,5 ( $C_i = n_i / \sum_{j=0}^{j=k} n_j$ ). En appliquant différents écarts de température ils calculent l'écart de concentration dans chacun des réservoirs et donc la capacité du système modélisé à séparer ces gaz (fig. 16). On constate sur la figure 16 l'intérêt d'utiliser un plus grand gradient thermique pour obtenir un meilleur taux de séparation.



**Figure 16 : Profils de concentration de He dans un mélange de He-Xe pour différents gradients thermiques.**

L'augmentation du taux de gaz lourd par rapport au plus léger dans le mélange binaire ainsi que le gradient de température par microns améliorent le pourcentage de séparation du système. De plus, lorsque la hauteur du microcanal croît, la séparation croît également. Ceci s'explique par la réduction du nombre de Knudsen. Ce nombre correspond au rapport de la hauteur du canal sur le libre parcours moyen des molécules et régit le régime du flux gazeux. Le ratio entre la hauteur et la largeur de la section du canal ont également un effet bien que plus modéré. Il a été constaté qu'un ratio plus petit améliorerait la séparation des gaz.

Ces travaux de recherche ont mis en évidence la possibilité de créer un flux de gaz à l'intérieur d'un microcanal pour une hauteur suffisante de l'ordre de 733 nm et un ratio H/W de l'ordre de 0,1 sur 1 mm de longueur. Il a également été démontré théoriquement la possibilité de créer une séparation des gaz dans un mélange sachant que les proportions et les écarts de masses molaires avaient un impact important sur sa qualité.

Un autre phénomène permet d'obtenir ce type de flux (du côté froid vers le côté chaud). C'est le *thermal creep* ou transpiration thermique. Comme dans le cas présenté il nécessite un microcanal dont les dimensions seront plus ou moins favorables à la création d'un pompage. C'est ce phénomène qui sera utilisé pour la conception de notre microsystème de détection. Plus d'informations seront données dans le chapitre 2.

Nous avons pu voir dans ces paragraphes l'engouement pour la création de nouveaux microsystèmes d'analyse qui soient miniaturisés, de faible coût et économes en énergie. Le but ultime étant de réaliser un microsystème portatif qui soit sensible, sélectif mais aussi stable, grâce à un échantillonnage du gaz à analyser.

## V. Notre projet

Le but de notre projet est d'apporter une voie d'amélioration aux nouvelles technologies développées par la réalisation d'un microsystème indépendant d'un système de pompage externe encombrant et cher.

L'objectif est de fabriquer un microsystème de détection muni d'un pompage intégré. Ce pompage permet de créer un échantillonnage du gaz à analyser et de protéger le capteur des effets environnementaux perturbants, tels que par exemple les variations de flux, et les variations de température, en stabilisant le flux de gaz avant analyse. Pour cela l'idée a été de mettre à profit l'effet de pompage thermique obtenu par *thermal creep*.

Le microsystème imaginé est composé d'un microcapteur de gaz inséré à l'extrémité d'un microcanal usiné. Ce microcapteur est composé d'une couche sensible de trioxyde de tungstène ( $WO_3$ ) ainsi que d'un chauffage par piste de platine. L'intérêt de ce chauffage, en plus de chauffer la couche de détection, est d'induire un gradient thermique à l'intérieur du microcanal qui va permettre la création du phénomène de pompage.

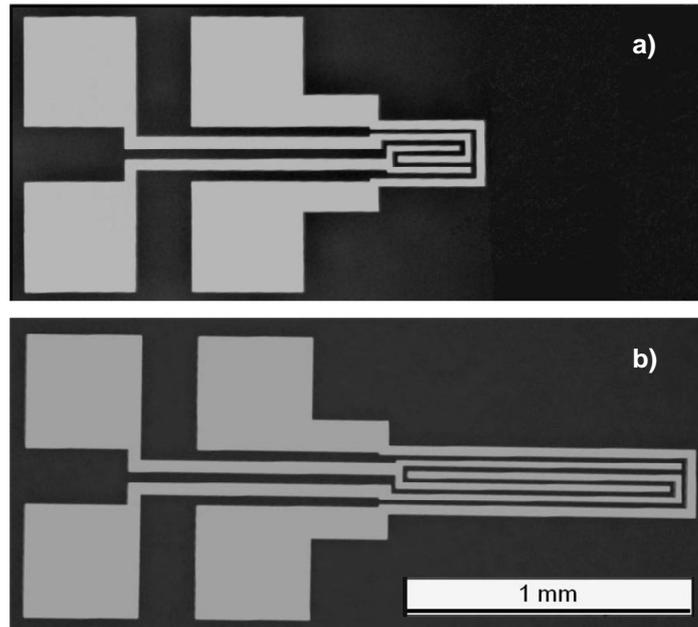
Par la suite ce microsystème pourra avoir un rôle sélectif que nous aborderons dans les perspectives de développement.

### V.1 Description du microsystème

Le microsystème développé et étudié au cours de cette thèse est basé sur l'utilisation d'un microcapteur de gaz à base de trioxyde de tungstène. Il a déjà fait l'objet de nombreuses études au laboratoire IM2NP qui ont permis d'améliorer les conditions de dépôt et la géométrie. Ses performances en termes de détection d'ozone ont notamment déjà été démontrées [47, 48].

Ce microcapteur est muni d'une piste de platine de 100 nm d'épaisseur et d'une couche de  $WO_3$  de 80 nm d'épaisseur.

Deux géométries ont été utilisées dans ces travaux. Une géométrie courte avec deux pistes entrelacées (fig. 17a) et une géométrie similaire mais plus longue (fig. 17b). La longueur de la piste chauffante dépendra alors de la géométrie choisie.



**Figure 17 : Image microscope des différentes géométries d'électrodes : a) géométrie courte, b) géométrie longue.**

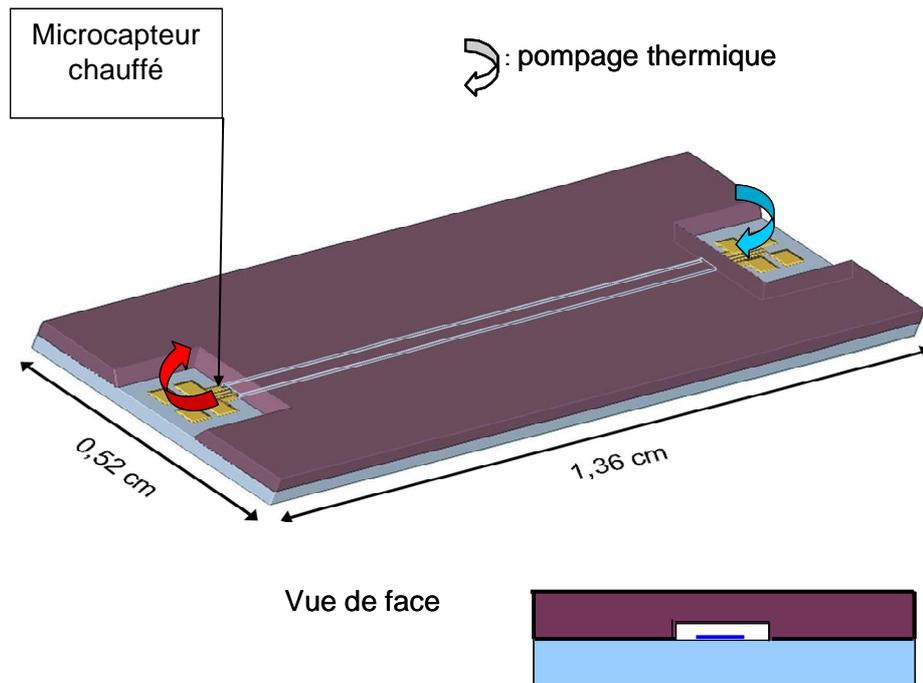
Le chauffage a pour but premier de chauffer la couche sensible qui nécessite d'être à une température bien déterminée afin de pouvoir optimiser les performances du microcapteur face au gaz à détecter.

Ce microcapteur est inséré dans un microcanal. Le microcanal doit permettre la création d'un pompage par effet thermique appelé *thermal creep*. Pour générer cet effet un gradient thermique est nécessaire le long du microcanal. Le chauffage du microcapteur va alors pouvoir jouer un rôle de pompe en même temps qu'il permettra la détection du polluant. Cette double utilisation est intéressante d'un point de vue pratique mais également économique notamment pour la consommation d'énergie.

Le pompage créé induit un flux de gaz du point le plus froid au point le plus chaud qui sera en l'occurrence le microcapteur comme cela est indiqué sur la figure 18. La partie sensible du microcapteur n'est pas visible car elle est insérée dans l'ouverture du microcanal. Le flux induit sera stabilisé le long du microcanal et possédera donc un débit et une température constants lors de son arrivée sur le microcapteur.

Le choix des dimensions est très important pour le bon fonctionnement du microsystème. Il s'est fait suite à une étude microfluidique théorique du microsystème.

Quant aux matériaux utilisés, ils ont été choisis en fonction du gradient thermique le plus favorable à la création du phénomène de pompage. Plusieurs matériaux ont été envisagés.



**Figure 18 : Représentation du microsystème de détection en fonctionnement.**

## V.2 Déroulement de l'étude

Dans un premier temps il a fallu définir les dimensions les plus favorables au bon fonctionnement du pompage. Les dimensions du microcanal ont un impact direct sur la création du phénomène de transpiration thermique. La hauteur est notamment un des point clé. Pour ce faire une étude théorique a été menée à l'IUSTI Marseille.

Après avoir obtenu ces premiers résultats il a fallu déterminer les matériaux les plus adéquats à la création du gradient thermique mais également à la fabrication technologique du dispositif. Des simulations thermiques ont donc été entreprises à l'aide de Comsol Multiphysics permettant d'obtenir en premier lieu des résultats comparatifs entre différents matériaux et différentes épaisseurs de substrat. Ce travail est présenté dans le chapitre 2.

Suite à ces résultats une première série de microcapteurs a été réalisée en salle blanche. Puis une série de microsystèmes complets (microcapteur + couvercle microcanal).

Ils ont ensuite été caractérisés. Des caractérisations électriques puis thermiques ont permis d'analyser le comportement du microchauffage. Des mesures de la température le long du microcanal ont été réalisées pour mettre en évidence la présence d'un gradient thermique nécessaire à la création du pompage.

Une étude des performances des microcapteurs ainsi que des microsystèmes a été mise en place pour la détection de l'ammoniac. Pour finir, les conditions expérimentales ont été adaptées afin de démontrer l'existence du pompage thermique au sein des microsystèmes.



## **CHAPITRE 2 :**

### **Conception du microsysteme de detection :** *Etude des dimensions et des matériaux*



Le principe de fonctionnement du microsysteme fluide à réaliser est basé sur un phénomène appelé communément *thermal creep* ou transpiration thermique. Rappelons tout d'abord que ce phénomène sera le moteur du microécoulement gazeux dans le canal.

La mise en route de ce phénomène de pompage et son optimisation dépendent de nombreux paramètres à déterminer. Les dimensions et la température le long du microcanal sont les principaux.

Dans une première partie nous introduirons le phénomène de *thermal creep* ainsi que les calculs microfluidiques menés en collaboration avec l'Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels (IUSTI) à Marseille. Ces calculs ont permis notamment de déterminer les dimensions du microcanal.

Nous présenterons dans la seconde partie les simulations thermiques réalisées au cours de ma thèse. Ces simulations m'ont permis de choisir les matériaux et les conditions les plus favorables à la création du pompage par transpiration thermique.



## A. Choix des dimensions du microcanal : *Simulations microfluidiques*

### I. Thermal creep

Le phénomène de *thermal creep*, ou transpiration thermique, a été découvert par Reynolds en 1878 [49]. Il est défini par l'apparition d'un flux gazeux dans un microcanal via un gradient thermique tangentiel le long des parois. On parlera de microcanal lorsqu'au moins une de ses dimensions est comprise entre  $1\mu\text{m}$  et  $100\mu\text{m}$ .

Pour décrire ce phénomène il faut se placer dans le cas suivant, d'après l'approche théorique détaillée basée sur le livre de G. Em Karniadakis et A. Beskok [49] :

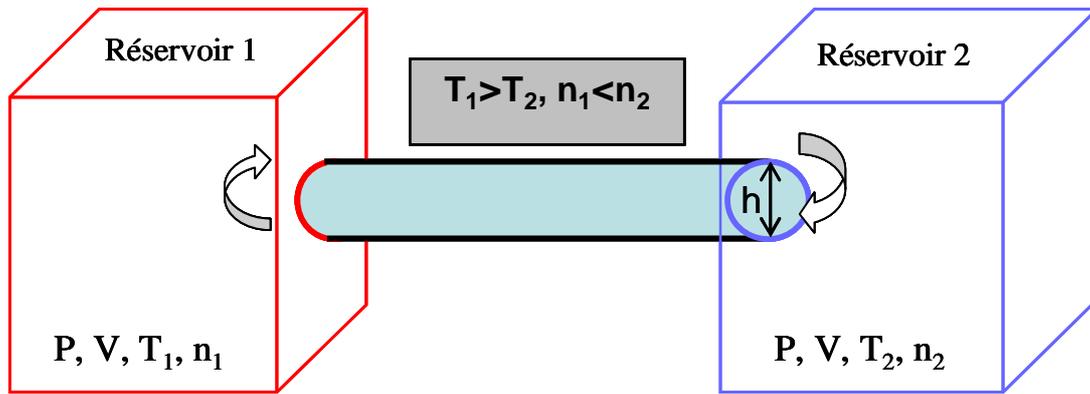
On considère deux réservoirs (1 et 2) de mêmes dimensions reliés par un capillaire de diamètre  $h$  (fig. 19). Cette grandeur correspond à la dimension caractéristique de notre microcanal.

Ces réservoirs sont composés du même gaz, leurs pressions et leurs volumes sont égaux mais leurs nombres de moles de gaz et leurs températures sont différents. Le fait que la température de part et d'autre du capillaire soit différente va alors induire l'apparition d'un flux du réservoir *froid* vers le réservoir *chaud* (fig. 19).

Pour que cela soit possible le diamètre du capillaire doit être inférieur ou de l'ordre du libre parcours moyen des molécules le traversant. Le libre parcours moyen est noté  $\lambda$  et correspond à la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions intermoléculaires dans un référentiel local lié au mouvement macroscopique. Pour simplifier le problème  $h$  est donc fixée comme étant très inférieure à  $\lambda$ .

Dans ces conditions le flux aura un régime dit moléculaire libre, les interactions des molécules  $z$  entre elles seront donc négligeables par rapport aux collisions avec les parois.

Pour cette démonstration on considérera également que les parois du microcanal sont spéculaires et donc non diffusives.



**Figure 19: Schéma représentatif du phénomène de transpiration thermique.**

On définit :

$$P_1 = P_2 = P, V_1 = V_2 = V, T_1 > T_2 \text{ et } n_1 < n_2. \quad (5)$$

Partant de la loi des gaz parfaits on peut écrire :

$$P_1 V_1 = PV = n_1 RT_1 \quad \text{et} \quad P_2 V_2 = PV = n_2 RT_2 \quad (6)$$

Sachant que la densité molaire est égale au nombre de moles sur le volume:

$$P = \rho_1 RT_1 \quad \text{et} \quad P = \rho_2 RT_2 \quad (7)$$

$$\Rightarrow \rho_1 = \frac{P}{RT_1} \quad \text{et} \quad \rho_2 = \frac{P}{RT_2}$$

$$\Rightarrow \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{RT_2}{RT_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

Puis, on prend en compte le fait que la température du gaz est proportionnelle à sa vitesse moléculaire au carré, c'est à dire :

$$T \propto \bar{c}^2 \quad (8)$$

Et que le flux moléculaire s'écrit :

$$mn_i \bar{c}_i \quad (9)$$

avec  $m$  la masse moléculaire et  $c$  la valeur quadratique de la vitesse moléculaire.

Alors, d'après les conditions fixées au départ :

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2}. \quad (10)$$

Finalement, en associant les équations de 7 à 10, on en déduit:

$$\frac{mn_1\bar{c}_1}{mn_2\bar{c}_2} = \frac{n_1}{n_2} \times \frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2} \alpha \frac{\rho_1}{\rho_2} \times \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} = \frac{T_2}{T_1} \times \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \quad (11)$$

Dans ces conditions, on constate donc qu'une différence de température va générer un flux moléculaire que l'on peut associer plus largement à un flux gazeux du point *froid* vers le point *chaud* dans un microcanal.

Pour que ce phénomène persiste dans le temps, la pression de chaque réservoir doit rester la même. Or, si l'on considère deux réservoirs de volumes finis, il arrivera un moment où l'écart de pression entre ces deux réservoirs sera suffisamment grand pour induire un flux inverse induisant le retour à l'équilibre [49] ; ce qui annulerait l'effet du *thermal creep*.

De ce fait pour la modélisation les deux réservoirs doivent être considérés comme infinis. Cette hypothèse est cohérente avec les conditions expérimentales avec des réservoirs correspondant soit à la chambre de mesure sous gaz (5 L minimum) soit au milieu extérieur (donc dimension infinie par rapport au microsystème).

En résumé, le phénomène de transpiration thermique a été défini ainsi que ses conditions de fonctionnement. Il en résulte que pour créer un flux gazeux à partir du *thermal creep* il est nécessaire de se placer dans le cas de deux réservoirs assez grands, de pression, de volume et de nature de composition équivalente. Puis un gradient thermique doit être appliqué afin de créer un déséquilibre thermodynamique.

Ce déséquilibre entrainera l'apparition d'un flux de gaz du milieu *froid* vers le *chaud* (pompe thermique) uniquement si la hauteur du microcanal est inférieure ou de l'ordre du libre parcours moyen des molécules de gaz concernées.

Ces conditions sont indispensables mais non suffisantes. Il sera nécessaire de prendre également en considération les dimensions de l'ensemble du microcanal ainsi que sa géométrie.

## **II. Etude microfluidique**

Ce paragraphe a pour objectif de définir les paramètres géométriques et les dimensions pour le bon fonctionnement du système microfluidique conçu. Pour cela une étude a été réalisée en collaboration avec l'IUSTI (Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels).

La méthode de simulation sera présentée afin de fixer les points essentiels de la résolution du problème microfluidique. La forme et la rugosité des parois peuvent influencer le flux de gaz à l'intérieur du microcanal. Aussi une étude bibliographique sera exposée afin de faire le point sur les travaux entrepris sur le sujet.

## II.1 Paramètres de simulation

La base de la modélisation microfluidique gazeuse et les paramètres utilisés pour réaliser la modélisation du système sont présentés dans ce paragraphe. Ces paramètres permettent de choisir le modèle analytique s'approchant des conditions réelles de création du flux gazeux dans le microcanal.

### II.1.1. Nombres adimensionnels utilisés en microfluidique

Le gaz traversant un microcanal est caractérisé notamment par son taux de raréfaction ( $\delta$ ). Pour quantifier celui-ci on utilise un nombre adimensionnel appelé le nombre de Knudsen ( $Kn$ ). Il est défini par le rapport du libre parcours moyen des molécules de gaz ( $\lambda$ ) sur sa longueur caractéristique ( $L$ ) (eq. 12). Plus ce nombre est petit, moins le gaz est raréfié, comme le définit la relation avec le taux de raréfaction (eq. 13) et plus le régime est continu. De ce fait le problème microfluidique devient moins complexe. Un nombre de Knudsen compris entre  $10^{-3}$  et  $10^{-1}$  correspond au régime glissant et couvre la gamme des gaz peu et légèrement raréfiés [50, 51].

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \quad (12)$$

[49]

$$\delta = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{1}{Kn} \quad (13)$$

[52]

Les nombres adimensionnels de Mach et de Reynolds sont très usités dans la microfluidique gazeuse. Le nombre de Reynolds caractérise le rapport des forces d'inertie sur la viscosité du gaz. Dans le domaine microfluidique, il est petit. Le nombre de Mach est le rapport de la vitesse locale du fluide sur la vitesse du son dans ce même fluide. Le nombre de Knudsen est également relié à ces nombres par la relation 14.

$$Kn = k_\lambda \sqrt{\gamma} \frac{Ma}{Re} \quad (14)$$

$\gamma$  correspond au rapport des capacités thermiques massiques du gaz. Le coefficient  $k_\lambda$  est le coefficient lié au modèle d'interaction moléculaire. Dans notre cas, il a été choisi égal à  $A(w)$  qui est une variable dépendante du modèle utilisé et dont la valeur varie en fonction du

gaz considéré [53]. Le tableau 3 répertorie les différents paramètres utilisés pour la résolution numérique dans le cas de différents gaz.

**Tableau 3 : Constantes physiques des gaz en conditions standards [53].**

<b>Paramètres</b>	<b>He</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>Air</b>
<b>Viscosité (10<sup>-5</sup> Pa.s)</b>	1,865	1,656	1,709
<b>Indice de viscosité w</b>	0,66	0,74	0,76
<b>Constante des gaz spécifique (R) (J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>	2077	297	287
<b>A(w)</b>	1,112	1,034	1,014
<b>Rapport <math>\gamma</math></b>	1,67	1,4	1,4

### II.1.2. Régime d'écoulement du flux et conditions limites

Le régime d'écoulement glissant est souvent utilisé en théorie microfluidique et offre des modèles simples. Dans ce cas les équations de Navier-Stokes sont applicables. Ce sont des équations aux dérivées partielles non-linéaires qui décrivent le mouvement des fluides non newtoniens (visqueux) dans l'approximation des milieux continus c'est-à-dire qu'elles permettent de modéliser l'écoulement comme un continuum. Ces équations introduisent les notions de frottement au niveau moléculaire qui induisent une dissipation de chaleur à l'échelle microscopique. L'utilisation du modèle basé sur ces équations nécessite de prendre également en compte des conditions limites bien spécifiques. En effet, lorsque l'on utilise une longueur caractéristique proche de la valeur du libre parcours moyen des molécules des effets tels qu'un saut de température et un glissement de la vitesse à la paroi sont remarqués dans le régime concerné. Plusieurs travaux de recherches ont d'ailleurs démontrés que l'analyse en continu ne permettait pas d'obtenir la résolution du problème de tels ordres de grandeurs de dimensions [54]. Il est alors nécessaire de prendre en compte de telles perturbations.

C'est Maxwell qui, en 1879, définit les premières conditions aux limites qui traduisent un glissement de la vitesse le long des parois (U). L'effet de *thermal creep* est alors mis en évidence à travers ces équations par l'apparition d'un facteur de variation de température, découlant du second terme de l'équation 15.

Smoluchowski quant à lui introduit le terme de saut de température aux parois en 1898 (eq. 16).

D'après Colin, ce type de modèle est approprié pour des nombres de Knudsen inférieurs à 10<sup>-1</sup> [55].

$$U_t - U_p = \frac{2 - \sigma_v}{\sigma_v} Kn \frac{\partial U_t}{\partial n} + \frac{3}{2\pi} \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{Kn^2 Re}{Ec} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (15)$$

$$T - T_p = \frac{2 - \sigma_T}{\sigma_T} \frac{2\gamma}{\gamma + 1} \frac{Kn}{Pr} \frac{\partial T}{\partial n} \quad (16)$$

p : indice relatif à la paroi

n : direction normale à la paroi sortante

t : indice relatif à la direction tangentielle

$\gamma$  : rapport des capacités thermiques massiques

$\sigma_v$  : coefficient d'accommodation pour la quantité de mouvement tangentielle

$\sigma_T$  : coefficient d'accommodation pour l'énergie thermique

Les nombres de Prandtl (Pr), Reynolds (Re) et Eckert (Ec) intervenant dans les équations 15 et 16 ont une influence lorsque T varie comme c'est le cas dans notre sujet. Les coefficients d'accommodations quant à eux reflètent les interactions des molécules à la paroi.

Aussi si  $\sigma_v=0$  la réflexion est purement spéculaire et il n'y a aucune diffusion à la paroi et si  $\sigma_T=0$  la température de la molécule reste inchangée après contact avec la paroi. Ces coefficients d'accommodations ont fait l'objet d'une recherche pour notre étude afin de définir une loi de réflexion menant à l'établissement de nouvelles expressions décrivant le saut pariétal de température et le glissement de vitesse dans le modèle.

La méthode analytique de calcul développée et utilisée à l'IUSTI pour nos travaux est décrite en détail dans un article de nos partenaires datant de 2008 [53].

## II.2 Définition du modèle

Le microcanal étudié est considéré comme de section rectangulaire large et relie deux réservoirs. La longueur caractéristique considérée correspond à la plus petite des dimensions du microcanal soit ici sa hauteur H.

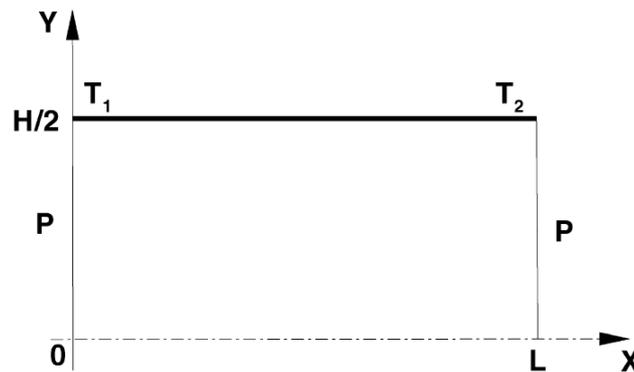
Dans un premier temps les calculs ont été réalisés pour un système isotherme avec un flux créé par écart de pression. Ceci a permis d'adapter le modèle au système imaginé pour le projet. Les conditions aux limites ont ainsi pu être adaptées notamment en ce qui concerne la loi de réflexion à la paroi. Pour cela, la condition limite traduisant le glissement du second ordre de Knudsen a été utilisée, condition définie par Cercignani en 1964 [56] (eq. 17). Les différents calculs et expérimentations liés au système isotherme sont décrits dans la thèse de Timothée Ewart [57].

$$u_s = \pm \sigma_p \frac{\lambda}{k_\lambda} \left( \frac{\partial u}{\partial n} \right)_w - \sigma_{2p} \frac{\lambda^2}{k_\lambda^2} (\Delta u)_w \quad (17)$$

Il s'en est suivi la modélisation par un gradient de température. La simulation basée sur des calculs de langage Fortran a été réalisée pour un mouvement de gaz stationnaire. Le

modèle a été développé en incorporant notamment la formulation analytique des paramètres macroscopiques du gaz et du débit massique du gaz piloté par le phénomène de *thermal creep*. Des nouvelles conditions de saut de température et de glissement de vitesse ont été introduites.

La gamme d'étude du nombre de Knudsen choisie est  $[10^{-3}; 10^{-2}]$  afin de se placer en régime de glissement [49]. Dans ce modèle, les réservoirs de part et d'autre du microcanal sont maintenus à la même pression et sont de tailles suffisamment grandes pour ne pas induire un contre courant de déséquilibre en pression. La température d'entrée et de sortie est la même mais la température le long des parois est considérée comme variant linéairement. La largeur prévue est très supérieure à la hauteur. De même, la longueur est très supérieure à la largeur. Le système a donc pu être considéré comme équivalent à deux plaques parallèles infinies. Enfin, le système a été simulé comme étant symétrique selon le plan central XZ et sans gradient de température normal afin de simplifier le problème et d'obtenir un résultat plus rapide (fig. 20). Les paramètres physiques dépendent alors uniquement des coordonnées (X,Y). T1 et T2 sont les températures aux points 0 et L qui varie tout au long du calcul jusqu'à la longueur totale du microcanal.



**Figure 20: Diagramme schématique du problème.**

### **III. Résolution numérique**

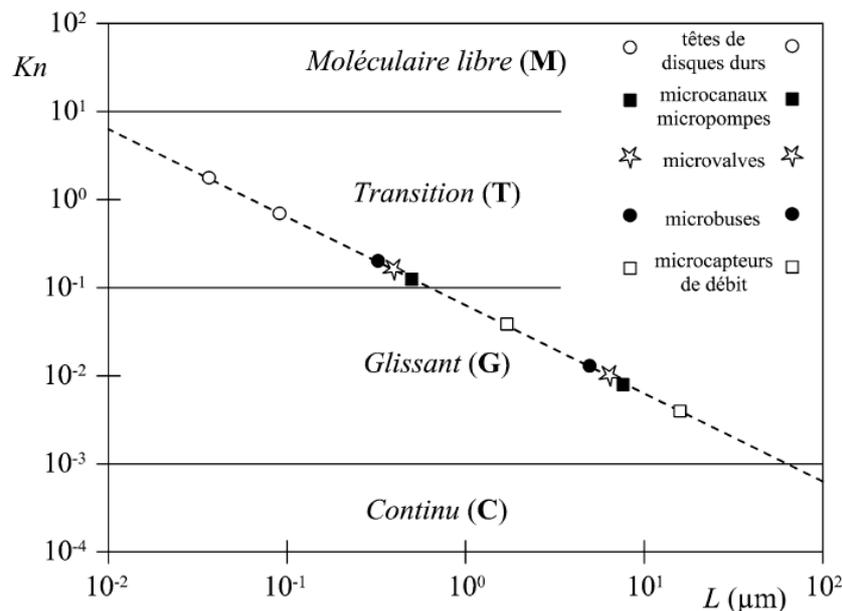
#### **III.1 Choix des dimensions du microcanal**

Dans un premier temps, les dimensions ont été choisies d'après la largeur du microcapteur à insérer.

La première dimension fixée a été la largeur du microcanal. Celle-ci doit être en adéquation avec celle du microcapteur. Cette valeur aura également un impact sur le rapport hauteur/largeur appelé rapport de forme de la section qui devra être faible. Nous avons donc décidé de choisir une largeur de 500  $\mu\text{m}$ , permettant ainsi l'insertion du microcapteur dont la largeur est de 240  $\mu\text{m}$  (fig. 17, chap.1).

La longueur du microcanal a ensuite été choisie. Cette dimension influe sur la valeur du gradient thermique. Il a été décidé de la fixer à 1 cm de façon à obtenir un gradient thermique important et une longueur suffisante pour stabiliser le flux, tout en restant dans les dimensions raisonnables d'un système miniaturisé.

La principale difficulté a finalement résidé dans le choix de la hauteur du microcanal. C'est la valeur caractéristique du microcanal car la plus petite. Comme il a été expliqué précédemment, la longueur caractéristique du système microfluidique étudié doit être petite devant le libre parcours moyen des molécules de gaz afin d'obtenir le phénomène de transpiration thermique et donc le pompage du gaz. En ce qui concerne notre étude, la figure 21 spécifie que dans le cas d'un microcanal avec un écoulement glissant, la hauteur  $H$  doit être de l'ordre de  $10\ \mu\text{m}$ .  $H$  étant la hauteur du microcanal correspondant à la longueur caractéristique notée  $L$  sur le graphique. Considérant une hauteur de  $10\ \mu\text{m}$  et une largeur de  $500\ \mu\text{m}$  le rapport de forme serait alors de 50. Cette valeur est élevée ce qui permet de négliger les interactions aux parois latérales sont négligées par rapport aux interactions aux parois horizontales. Ceci a également permis de simplifier la simulation en ne considérant pas un microcanal dans son ensemble mais seulement deux plaques parallèles de largeur infinie.



**Figure 21 : Représentation des dimensions typiques associées aux différentes applications microfluidiques en conditions atmosphériques standards d'après Karniadakis et Beskok [49]**

Le modèle a donc été réalisé sur la base d'une dimension caractéristique  $h$  de l'ordre de  $10\ \mu\text{m}$  correspondant à la hauteur du microcanal, une largeur minimale  $l$  égale à  $500\ \mu\text{m}$  et une longueur  $L$  égale à  $1\ \text{cm}$ .

Un calcul préliminaire a été résolu pour deux réservoirs d'air (20%  $\text{O}_2$  et 80% azote) à température ambiante, soit  $25^\circ\text{C}$ .

En premier lieu, nous avons fait l'hypothèse que le point *froid* serait à température ambiante et que le point *chaud* à la température du dispositif de chauffage du microcapteur. Les calculs ont alors été réalisés pour un gradient de  $300^\circ\text{C}$ . Les dimensions favorables à la génération d'un flux d'air de débit et de régime adaptés (en l'occurrence un régime de glissement) ont alors été déterminées.

Cette étude nous a montré que les dimensions définies précédemment ( $h=10\ \mu\text{m}$ ,  $L=1\ \text{cm}$ ,  $l=500\ \mu\text{m}$ ) nous obtenions effectivement un flux gazeux de débit stable et positif du point *froid* vers le point *chaud* comme espéré avec un débit massique estimé à  $7,7 \cdot 10^{-12}\ \text{kg/s}$ . Le

nombre de Knudsen obtenu en sortie du microcanal est compris entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$ . Cet ordre de grandeur est caractéristique d'un régime microfluidique de glissement. Dans ces conditions il est possible expérimentalement de voir naître le phénomène de transpiration thermique menant à un flux de gaz à la sortie chauffée du microcanal.

Ces premiers résultats nous ont permis de choisir une base de travail pour la simulation thermique de notre microsystème et ainsi de valider la faisabilité technologique du microsystème. Par la suite de nouveaux calculs plus précis seront exécutés à partir du gradient de température simulé dans le microsystème.

### III.2 Influence de la forme

Au-delà des dimensions du microcanal, le rapport hauteur/largeur ( $\gamma$ ) et la forme de section jouent tous les deux un rôle non négligeable sur les interactions molécules-parois. De nombreuses études théoriques ont été réalisées afin de définir l'influence des dimensions et de la forme de la section du microcanal [54].

Morini présente dans son article l'étude de l'influence de la forme rectangulaire, trapézoïdale ou hexagonale sur la valeur du coefficient de friction ( $\Phi$ ) [58]. La forme peut être choisie grâce aux différentes techniques d'usinage en salle blanche.

Le silicium usiné par gravure humide au KOH aura une forme trapézoïdale ou rectangulaire selon l'orientation cristalline car la gravure est anisotrope. Si il est gravé par gravure sèche comme dans le cas de la RIE (Reactive Ion Etching) la gravure sera isotrope et il aura soit des flancs arrondis. Il pourra alors avoir des angles de  $85^\circ$ . Dans le cas du Pyrex l'angle sera proche de  $90^\circ$ .

Cette étude est réalisée avec un modèle de flux glissant basé sur les équations de Navier-Stokes avec des conditions de glissement aux parois. On peut déduire de ces informations que la forme du microcanal ne joue pas un grand rôle sur la valeur du coefficient de friction qui se trouve être le même quelle que soit la géométrie pour un rapport  $\gamma$  fixe. Par contre il s'avère que le rapport  $\gamma$  influence la valeur de  $\Phi$ . Lorsque  $\gamma=0$ , c'est-à-dire cas de plaques parallèles infinies, le coefficient est à son minimum. Ce phénomène étant d'autant plus visible dans le cas d'un nombre de Knudsen proche de 0,1.

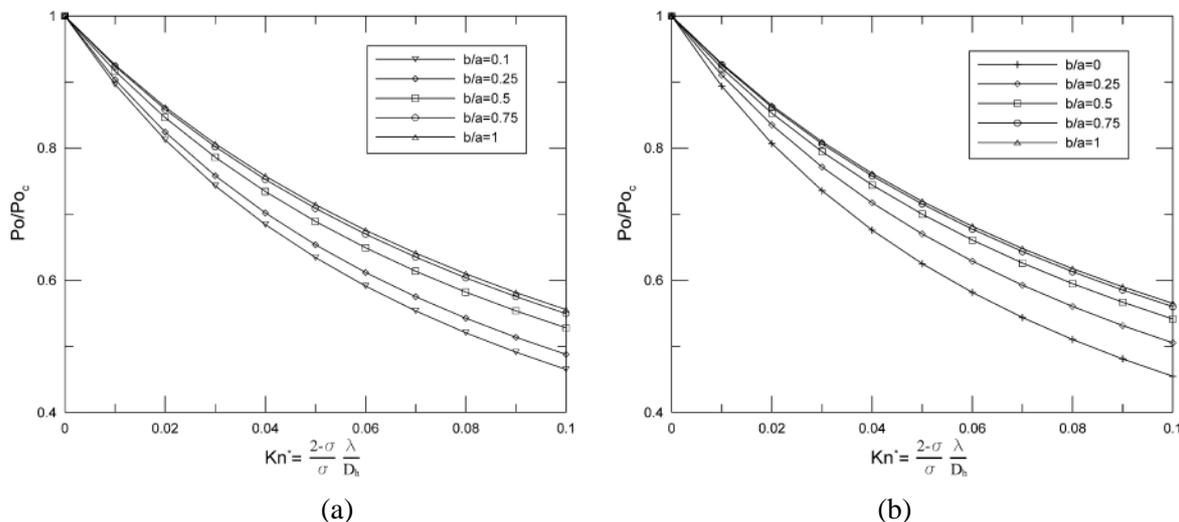
Des calculs sur un microcanal de section elliptique donnent également des informations sur les interactions aux parois sur ce type de section en comparaison à une section rectangulaire [54]. La modélisation est réalisée en flux de régime glissant. Le gaz est considéré comme incompressible et isotherme. D'après ses résultats, Duan démontre l'impact du rapport de forme et du nombre de Knudsen sur le nombre de Poiseuille (eq. 18) représentatif du facteur de friction.

$$Po = f Re = \bar{\tau} \frac{D_h}{\mu \bar{u}} \quad (18)$$

$f$  : facteur de friction

Re : nombre de Reynolds

$\bar{\tau}$  : tension pariétale de cisaillement moyenne  
 $D_h$  : diamètre hydrodynamique =  $4A/P$   
 $\mu$  : viscosité dynamique  
 $\bar{u}$  : vitesse moyenne



**Figure 22 : Variation du rapport de Poiseuille en fonction du rapport de forme et du nombre de Knudsen pour une section elliptique (a) et rectangulaire (b) [54]**

Il apparaît que lorsque le nombre de Knudsen croît, le nombre de Poiseuille diminue pour un rapport de forme constant. Et pour un nombre de Knudsen constant le nombre de Poiseuille augmente avec le rapport de forme. Ceci montre que les interactions aux parois sont plus fortes pour un gaz peu raréfié et pour un rapport de forme faible ( $>0,1$ ).

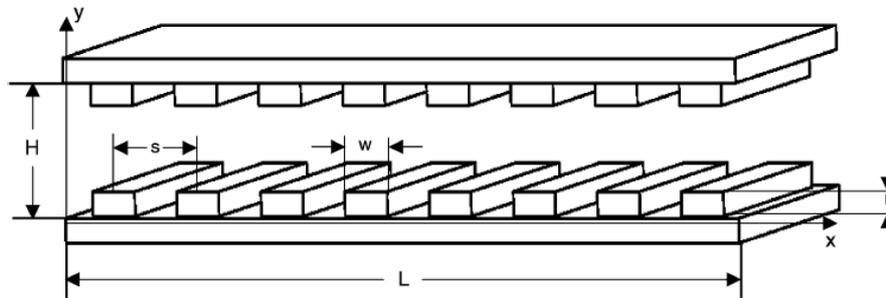
La comparaison entre les résultats obtenus pour une section rectangulaire avec les résultats elliptiques démontre également un lien entre la géométrie et le nombre de Poiseuille. On peut en déduire que le choix d'une forme rectangulaire pourrait induire moins de contraintes (fig. 22). Ceci étant valable pour une gamme de nombre de Knudsen de 0 à 0,1. Si l'on considère les nombres de Knudsen inférieurs ou égaux à 0,01 il s'avère que l'influence est beaucoup moins marquée. Cette géométrie sera alors favorisée par rapport aux autres et influencera nos choix de process technologiques.

### III.3 Influence de la rugosité

La rugosité peut également avoir un impact sur le flux gazeux. Il s'avère, d'après une étude menée par Ji et son équipe, que la rugosité joue un rôle dans la création de chutes de pression locales dans les microcanaux [59].

Dans leur étude ils considèrent deux plaques parallèles très longues. Les nombres de Knudsen calculés varient de 0,0044 à 0,033. Au vu des résultats présentés, les effets de la rugosité sont plus marqués dans le cas de nombres de Knudsen petits (environ 0,001). Donc plus le gaz est raréfié moins la rugosité perturbe le flux. Le nombre de molécules étant plus faible et les collisions plus rares.

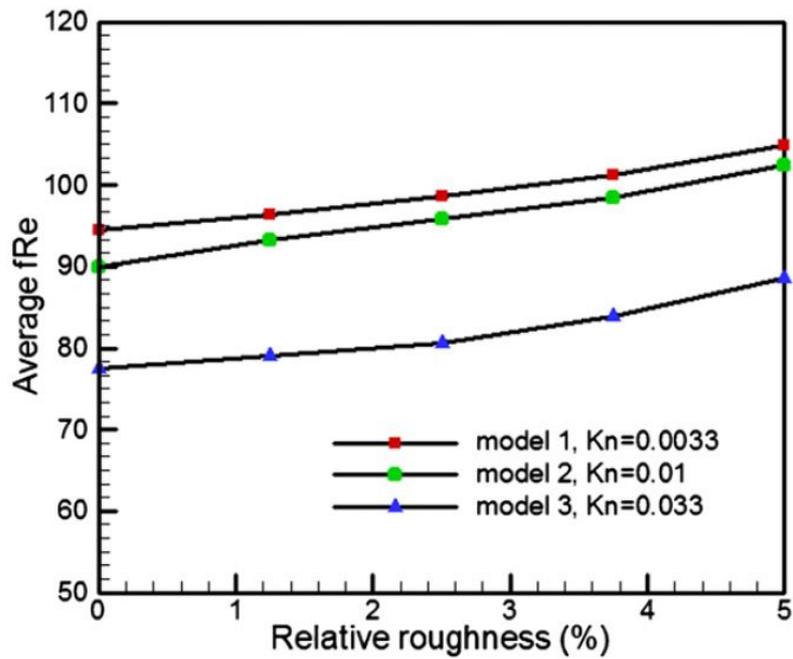
Il est également démontré que le coefficient de friction croît avec la rugosité des parois. Les flux raréfiés semblent sensibles à la forme de la rugosité, c'est à dire, la hauteur des obstacles ( $r$ ) mais surtout à leur espacement ( $s$ ) (fig. 23). Ceci étant plus important dans le cas de nombres de Knudsen faibles. Ce résultat est vérifié notamment par Guo [60].



**Figure 23 : Représentation schématique des parois du microcanal [60].**

(Ces modélisations ont été réalisées grâce à une simulation d'aspérités dans la paroi avec des hauteurs et des espacements différents qui ne représentent pas concrètement ce qui peut exister dans la réalité. De ce fait les résultats obtenus doivent être considérés comme étant qualitatifs .

Khadem *et al.* ont publié également des travaux en 2009 concernant l'influence de la rugosité dans le cas d'un microcanal défini comme deux plaques parallèles avec un rapport de forme égal à 20 [61]. La rugosité est modélisée soit par des triangles de taille similaire soit par des éléments de formes aléatoires. Les résultats mettent en évidence le lien entre la rugosité de la paroi et la stabilité de la vitesse au centre du microcanal et le long de ses bords. Dans le cas d'un microcanal rugueux la vitesse au centre est plus élevée que dans le cas d'un microcanal lisse. Cet effet est d'ailleurs plus marqué dans le cas d'une rugosité de forme aléatoire. Le débit massique est plus faible dans le cas rugueux et l'est encore plus dans le cas rugueux aléatoire. Ceci est dû aux variations de compression du gaz dans les creux les plus étroits des parois et plus expansés dans les creux plus larges. Enfin, de même que dans l'article de Ji [59], on retrouve le phénomène d'influence de la raréfaction sur la diminution du facteur de friction. Facteur qui augmente avec la rugosité relative du système (fig. 24).



***Figure 24 : Calcul de la valeur moyenne du nombre de poiseuille en fonction de la rugosité pour des modèles avec éléments rugueux triangulaires [61].***

La rugosité aurait alors des effets indésirables sur la régularité du flux gazeux. Ceci s'avérant plus important pour des gaz peu raréfiés comme dans notre cas.

La forme et la rugosité devront être prises en compte lors des choix technologiques de la réalisation en salle blanche.

## **B. Choix des matériaux : *Simulations thermiques dans le microsysteme***

Les dimensions du microsysteme ayant été définies ( $h = 10 \mu\text{m}$ ,  $l = 500 \mu\text{m}$  et  $L = 1 \text{ cm}$ ), nous nous intéresserons dans ce qui suit à la simulation du gradient thermique le long des parois du microcanal. Pour ceci nous utiliserons le logiciel Comsol Multiphysics. Le gradient thermique dépendra essentiellement de la nature des matériaux utilisés pour la réalisation du microsysteme, et de la température du point de sortie du microcanal définie par le chauffage du microcapteur.

Afin de mieux comprendre les mécanismes qui vont intervenir dans la répartition de la chaleur à l'intérieur du microsysteme, une partie théorique d'introduction est abordée dans le premier paragraphe. Puis le principe de la simulation thermique et les résultats obtenus seront présentés.

### **I. Généralités sur les transferts thermiques**

L'équilibre thermique dans un système matériel est défini par l'isothermie de ce dernier à une température fixe ou par l'absence de flux thermique. Cet équilibre est fragile et des contraintes extérieures peuvent le perturber. Pour le rétablir, des mécanismes à l'échelle microscopique se mettent en place. Ces mécanismes donnent naissance à différents processus comme la conduction, la convection et le rayonnement [62].

#### **I.1 La conduction**

Lorsqu'un gradient thermique apparaît dans le milieu matériel, il y a alors transport d'énergie par des porteurs tels que des molécules, des phonons ou des électrons. C'est la conduction.

Si l'on se place dans un milieu solide les porteurs se résument aux phonons et éventuellement aux électrons libres présents par défauts dans le réseau cristallin. Dans un fluide par contre, les porteurs d'énergie seront principalement caractérisés par l'énergie de translation de molécules, atomes ou ions.

#### **I.2 La convection**

L'évolution énergétique du système est liée à des mécanismes de transport macroscopique de masse dans un repère donné qui s'applique donc aux fluides. C'est ce qu'on appelle la convection. Ces mouvements sont induits par une différence de pression ou de température. Le mouvement d'un fluide proche de la paroi est donc lié au transfert convectif mais également au transfert conductif dans le fluide qui va modifier la température au voisinage de la paroi. On parlera de transfert conducto-convectif.

Il existe trois types de convection : la convection forcée, qui se traduit par un mouvement de matière imposé par une cause mécanique ; la convection naturelle, qui est spontanée ; et la convection mixte, qui regroupe ces deux phénomènes.

Dans le cas étudié, seule la convection naturelle est prise en compte, le microsystème ne subissant aucune contrainte mécanique. Cette convection se caractérise par un flux conducto-convectif local à la paroi ( $\varphi_p$ ) d'unité  $W.m^{-2}$ .

Ce flux est défini par :

$$|\varphi_p^{cc}| = h \left| T_p - T_c \right| \quad (19)$$

$T_p$  est la température locale à la paroi,  $T_c$  est la température caractéristique locale du fluide et  $h$  exprimé en  $W.m^{-2}.K^{-1}$ , est le coefficient de transfert convectif à la paroi. Ce dernier ne dépend pas de la nature de la paroi mais uniquement des propriétés thermo-physiques du fluide et de la nature de l'écoulement. Sa valeur est définie par le calcul du nombre de Nusselt (Nu) qui dépend lui-même de ces paramètres.

Nous verrons plus loin comment calculer ce coefficient très important pour la simulation thermique de notre microsystème.

### I.3 Le rayonnement

Il existe également un échange entre le système matériel et ce que l'on appelle le champ de rayonnement. L'échange d'énergie se produit via des photons et se traduit par les phénomènes d'émission et d'absorption.

Dans le cas des corps opaques, on retrouve ces échanges mais il n'y a pas de transmission du rayon incident. Seuls les phénomènes d'absorption et de réflexion sont existants. Pour un corps transparent, il n'existe aucune interaction avec le champ de rayonnement. Les corps semi-transparentes quant à eux prennent en compte toutes les possibilités d'échanges d'énergie par rayonnement. Ce dernier cas est un cas très complexe à traiter.

Si l'on considère un corps opaque placé dans un milieu transparent tel que l'air, les flux radiatifs engendrés par les échanges d'énergie n'interviennent qu'aux conditions limites aux parois du corps opaque.

Dans le cas des matériaux transparents le rayonnement ne sera pas considéré.

En résumé, pour la simulation thermique réalisée il est important de prendre en compte le fait que l'équilibre énergétique est dépendant de la conduction thermique à l'intérieur du système considéré mais aussi des conditions limites thermiques sur l'ensemble des surfaces frontières à savoir les parois extérieures. Il a fallu également considérer les conditions initiales et l'état du système au temps  $t = 0$  s.

La répartition de la chaleur au sein du microsysteme est donc liée à sa géométrie et au caractère anisotrope ou hétérogène des matériaux. Elle dépend des grandeurs physiques telles que la conductivité thermique, la capacité de transfert thermique et le coefficient de transfert convectif qui dépendent la plupart du temps de la température, facteur qui a été considéré avec intérêt. L'émissivité du matériau sera également indispensable si on inclut du silicium que l'on considère par approximation comme opaque.

## **II. Simulation du support**

### **II.1 Principe de la simulation**

Le but de la simulation thermique est de prévoir quelle sera la répartition de chaleur à l'intérieur du microsysteme, le long du microcanal, lorsque l'on chauffera le microcapteur de gaz placé à une des extrémités. Plus précisément, on cherche à mettre en évidence l'existence d'un gradient thermique de part et d'autre du microcanal afin de prévoir la création du phénomène de *thermal creep*.

L'objectif est donc de déterminer quels matériaux sont les plus avantageux pour la réalisation du microsysteme et de tester également l'influence de leurs épaisseurs.

Les simulations ont été réalisées pour deux matériaux aux propriétés thermiques très différentes ; le silicium et le Pyrex.

Pour réaliser cette simulation, il faut dessiner un objet virtuel qui sera géométriquement la copie conforme du système qui nous intéresse. Il est très important de respecter les dimensions réelles.

Puis, il faut créer un maillage et enfin choisir les matériaux composant le système ainsi que les conditions limites aux frontières solide/air.

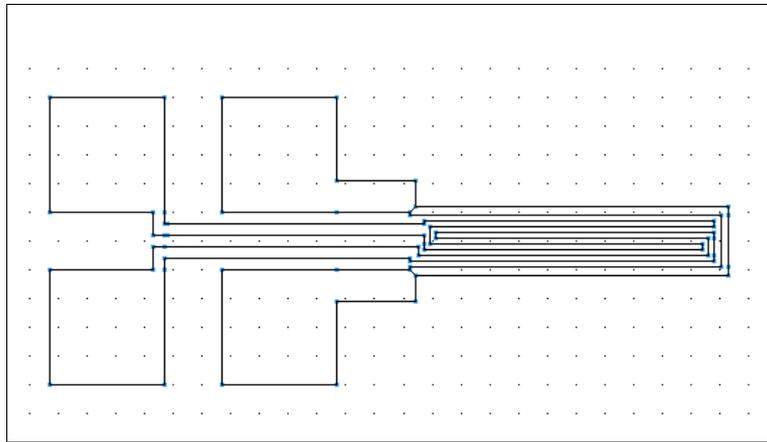
#### **II.1.1. Création géométrique**

Le dessin de l'objet doit être réalisé en 3D en respectant les dimensions précises du microsysteme imaginé. Dans des systèmes de la taille du nôtre, ces dimensions doivent être respectées scrupuleusement afin de ne pas fausser le résultat. Pour les structures complexes il est possible de dessiner la géométrie 2D de celle-ci projetée dans un plan du microsysteme puis de l'extruder dans une direction afin d'obtenir la structure finale.

Dans un premier temps, seule la première partie du microsysteme a été simulée. On l'appellera « support ». Cette partie est composée d'un microcapteur déposé sur un substrat.

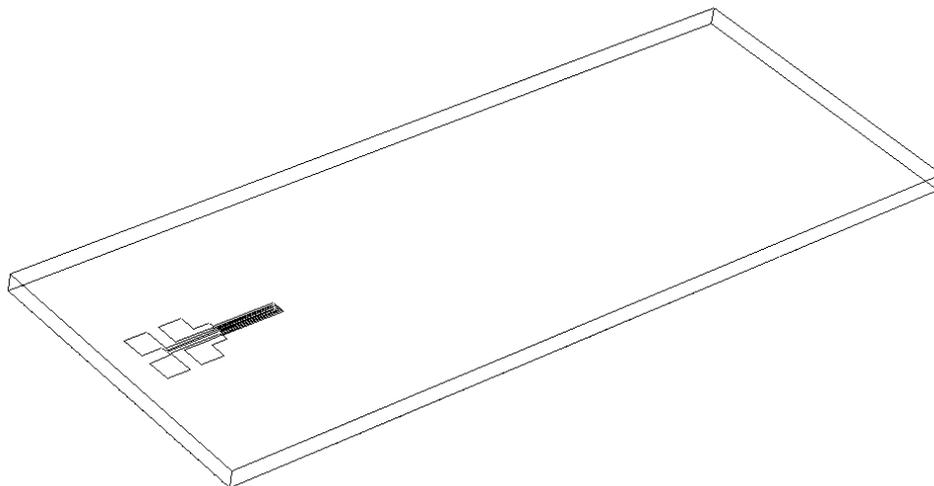
Le support mesure 1,36 cm de long pour une largeur de 0,52 cm. Il comporte un microcapteur actif composé d'une résistance chauffante en platine, d'électrodes de mesures en platine et d'une couche sensible en trioxyde de tungstène de 100 nm et 80 nm d'épaisseur respectivement.

Il peut avoir plusieurs épaisseurs. Les épaisseurs de wafers choisies sont 300  $\mu\text{m}$  et 700  $\mu\text{m}$ . Ce sont les plus petites épaisseurs de wafers et donc qui demanderont un minimum de consommation électrique et n'impliqueront que peu de pertes de chaleur. Elles sont facilement disponibles à l'achat car standards. Outre les effets sur la répartition thermique ces wafers ont des caractéristiques à prendre en considération, telles que la fragilité et le coût, qui entreront en compte dans le choix final pour la fabrication.



**Figure 25 : Géométrie 2D conçue pour le chauffage et les électrodes de platine.**

Pour dessiner le support, on utilise un bloc de section rectangulaire. Le microcapteur est ensuite ajouté au substrat. Compte-tenu de sa géométrie plus complexe, on doit d'abord créer un dessin 2D (fig. 25) que l'on projette ensuite sur un plan du substrat et selon un axe directeur avec l'épaisseur désirée, 100 nm (fig. 26). On peut également considérer une géométrie plane sans épaisseur mais que l'on considérera comme un film mince et dont on l'épaisseur sera précisée dans les paramètres de calcul.



**Figure 26 : Géométrie 3D du substrat avec géométrie 2D des électrodes extrudées en surface.**

## II.1.2. Paramétrage des matériaux

Les matériaux constituant le microsysteme sont le facteur principal de modification du gradient thermique car leurs propriétés optiques et thermiques vont influencer fortement le résultat de la répartition de chaleur. Il est donc important de savoir quel matériau est le plus adapté au problème. Le logiciel offre une bibliothèque de données sur les matériaux les plus utilisés dans la physique mais il faut considérer le fait qu'à une échelle telle que la nôtre les valeurs de ces grandeurs couramment utilisées sont remises en question. On retrouvera notamment ce problème pour les matériaux déposés en couche mince utilisés pour la réalisation du microcapteur.

Les matériaux qui composent le support du microsysteme ont ensuite été choisis. Pour cela leurs propriétés thermiques ont été définies le plus précisément possible afin d'approcher au mieux de la réalité.

Le silicium et le Pyrex ont été testés comme substrat. Ces matériaux ont été choisis car ils sont couramment utilisés en microélectronique et l'on connaît donc bien leurs propriétés. De plus, ils ont des comportements thermiques très éloignés l'un par rapport à l'autre, ce qui nous permet de faire une comparaison franche entre l'intérêt d'utiliser un matériau plus que l'autre pour l'obtention d'un gradient thermique.

Le silicium est un matériau fréquemment utilisé en microélectronique car de faible coût et avec des propriétés électriques intéressantes. Il est également facilement usinable et peut être assemblé au pyrex par les techniques de salle blanche courantes. Il a une forte conductivité thermique.

Le Pyrex reste peu cher, utilisable en association avec le silicium et il a surtout l'avantage d'être thermiquement peu conducteur.

Les principales grandeurs caractéristiques de ces matériaux utilisées pour la simulation sont la conductivité thermique, la capacité thermique massique et le facteur de rayonnement (émissivité).

Dans un premier temps, le calcul a été réalisé à partir de valeurs constantes de ces grandeurs caractéristiques (valables à 20°C). Ces premiers résultats ont apporté une idée approximative et comparative de la répartition en température recherchée.

Pour plus de précision, les calculs ont ensuite été envisagés avec des grandeurs caractéristiques variables en fonction de la température. En effet pour les températures considérées (entre 150°C et 350°C) les propriétés des matériaux varient de façon non négligeable.

Il a donc fallu inclure une expression de la conductivité thermique en fonction de la température.

### II.1.3. Le silicium

Dans le cas du silicium les valeurs de conductivité thermique utilisées pour la simulation sont des valeurs standards. Elles sont présentées dans le tableau ci-dessous (tableau 4) [62].

**Tableau 4 : Conductivité thermique du silicium en fonction de la température en K [62].**

<b><i>T (K)</i></b>	<b><i>273</i></b>	<b><i>373</i></b>	<b><i>473</i></b>	<b><i>573</i></b>	<b><i>673</i></b>
<b><i><math>\lambda_{Si}</math> (W/mK)</i></b>	168	109,8	82,3	65,8	53,8

La capacité thermique massique intégrée aux paramètres de calcul est la valeur donnée pour T=20°C et est égale à 712 J/kg K [62].

### II.1.4. Le Pyrex

Le Pyrex envisagé pour la fabrication du microsystème est du Borofloat 33. Il a des propriétés bien spécifiques avec notamment une grande résistance à la chaleur par rapport à d'autres verres plus sensibles (pour T inférieure à 500°C). Les valeurs sont renseignées par le fournisseur [63].

Nous avons considéré les valeurs de sa conductivité thermique et sa capacité thermique massique en fonction de la température.

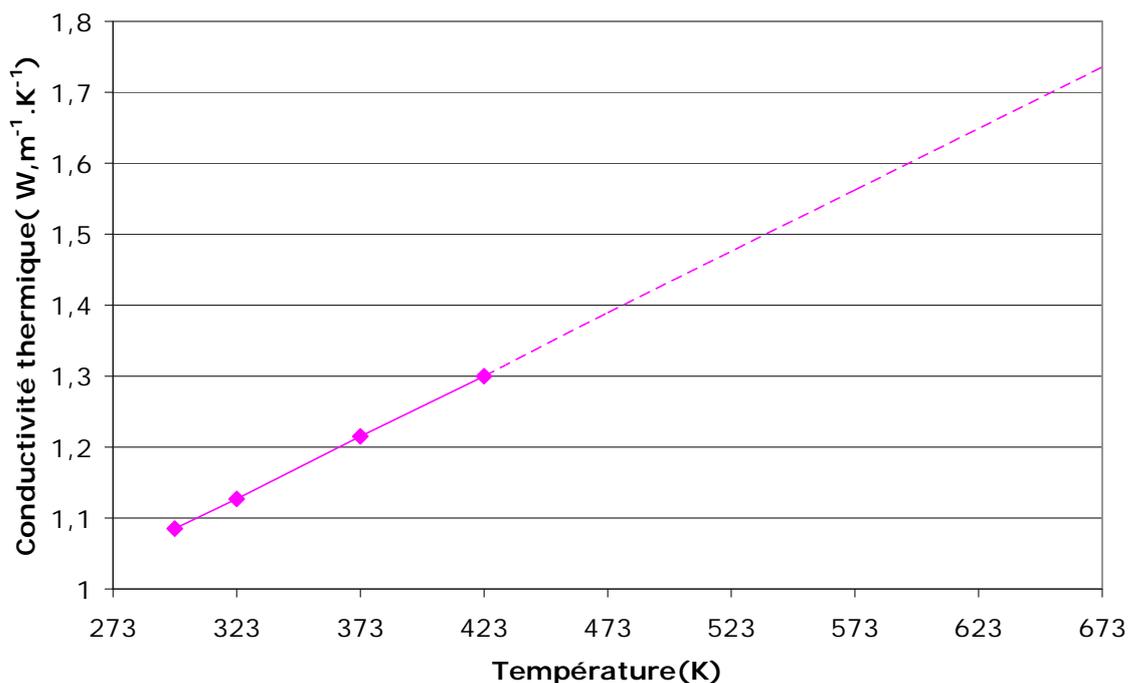
Les valeurs du tableau 5 sont données pour des températures comprises entre 298 K et 423 K [63]. Les autres valeurs nécessaires à la simulation ont été définies par extrapolation pour 298 K < T < 673 K.

**Tableau 5 : Conductivité thermique du Pyrex en fonction de la température en K.**

<b><i>T (K)</i></b>	<b><i>298</i></b>	<b><i>393</i></b>	<b><i>423</i></b>
<b><i><math>\lambda_{Py}</math> (W/mK)</i></b>	1,085	1,25	1,30

A partir de ces données on obtient une droite (fig. 27) dont l'équation est la suivante (eq. 20). Elle a été incluse dans les paramètres de simulation.

$$\lambda_{Py} = 1,73 \cdot 10^{-3} T + 5,71 \cdot 10^{-1} \text{ pour } 298 \text{ K} < T < 673 \text{ K} \quad (20)$$

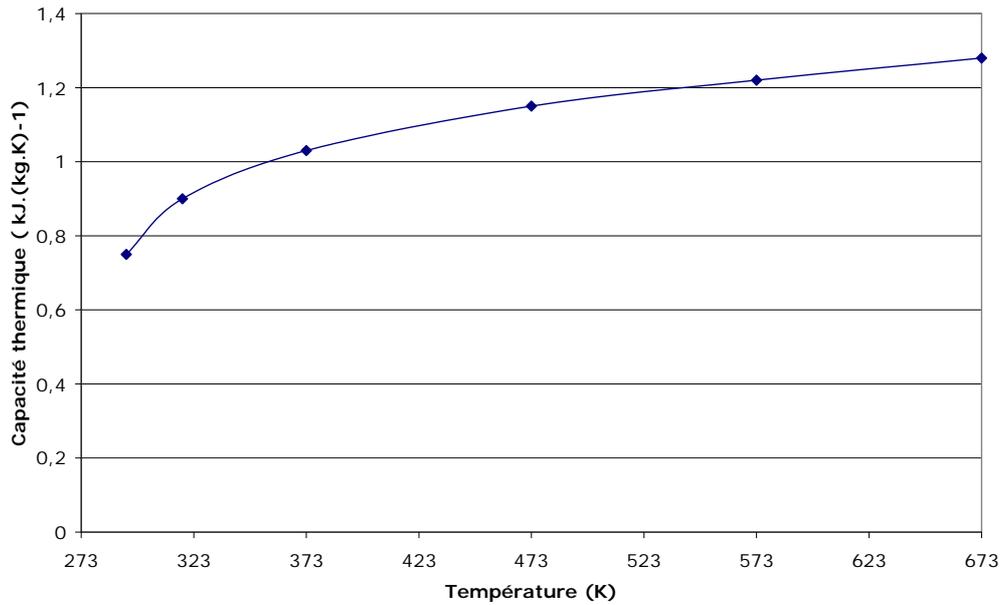


***Figure 27 : Evolution de la conductivité thermique du Pyrex en fonction de la température.***

La capacité thermique propre au Borofloat 33 a été utilisée. On constate sur le graphique de la figure 28 qu'elle varie de façon spécifique en fonction de la température. Ces valeurs ont été incluses au modèle afin de modéliser au plus près le comportement thermique du matériau (tableau 6).

***Tableau 6 : Capacité thermique du Pyrex [63].***

<b><i>T (K)</i></b>	<b><i>293</i></b>	<b><i>318</i></b>	<b><i>373</i></b>	<b><i>473</i></b>	<b><i>573</i></b>	<b><i>623</i></b>
<b><i>C<sub>pPy</sub> (J/kg K)</i></b>	0,75	0,90	1,03	1,15	1,22	1,20



***Figure 28 : Evolution de la capacité thermique du Pyrex en fonction de la température.***

#### II.1.5. Le platine

Il a fallu prendre en compte les propriétés du platine qui compose en grande partie le capteur de gaz et qui sera à l'origine du chauffage du microsysteme. Les propriétés du platine connues sont caractéristiques du platine pur en volume. La conductivité thermique du platine a d'abord été définie pour différentes températures à partir des données physiques standards du platine en volume (tableau 7) [62]. Puis, pour assurer la fiabilité des simulations et se rapprocher au plus près du cas réel les paramètres du platine déposé en couche mince ont été introduits au modèle. En effet, le comportement thermique et électrique d'un matériau en film mince diffère parfois fortement du cas d'un matériau en volume. Ces grandeurs ont donc été ensuite modifiées en fonction des mesures expérimentales réalisées sur des microcapteurs munis d'un chauffage intégré en platine (tableau 7). Les mesures ainsi que les calculs nécessaires à l'obtention de ces valeurs sont basés sur la loi de Wiedermann-Franz et seront décrits dans le chapitre 4.

***Tableau 7 : Conductivité thermique et électrique du platine [62].***

<b><i>T(K)</i></b>	<b><i>293</i></b>	<b><i>373</i></b>	<b><i>473</i></b>	<b><i>573</i></b>	<b><i>673</i></b>
<b><i><math>\lambda_{Pt1}</math> (W.mK<sup>-1</sup>) donnée théorique bulk [62]</i></b>	71,5	71,5	72	72,8	73,8
<b><i><math>\sigma_{Pt2}</math> (S.m) expérimentale</i></b>	3,84.10 <sup>6</sup>	3,29.10 <sup>6</sup>	2,78.10 <sup>6</sup>	2,41.10 <sup>6</sup>	2,26.10 <sup>6</sup>
<b><i><math>\lambda_{Pt2}</math> (W.mK<sup>-1</sup>) expérimentale (eq. 18)</i></b>	27,5	30,0	32,2	33,9	35,1

Ces données expérimentales ont été utilisées pour caractériser la piste chauffante. Sachant que la piste peut être alimentée électriquement via le logiciel, les données de conductivité électrique ont également été introduites au modèle.

## II.2 Les propriétés et conditions limites

Pour définir les conditions limites il faut déterminer le type d'échange thermique existants entre les surfaces et le milieu extérieur, ainsi qu'à l'interface de deux matériaux en contact.

Définir ces conditions permet également de s'affranchir de certains phénomènes qui s'avèrent négligeables dans la réalité du système et donc de faciliter la résolution du problème. On limite ainsi le besoin en mémoire.

Plusieurs phénomènes de transfert thermique dans les matériaux et aux frontières ont été pris en considération lors des simulations. Il y a la conduction thermique dans le matériau solide, la convection naturelle présente aux frontières entre les solides et l'air, et le rayonnement.

### II.2.1. La conduction

La conduction des différents matériaux testés a été paramétrée dans les parties 3D du modèle. La conduction de la partie en platine est élevée et doit donc être paramétrée comme couche « fortement conductrice ».

### II.2.2. La convection

En ce qui concerne les faces en contact avec l'environnement extérieur, il faut inclure l'existence d'un flux convectif de chaleur dans l'air environnant. Comme il a été expliqué au début du chapitre, il existe une convection naturelle à la paroi lorsque l'on chauffe le support dans l'air. Ce phénomène de convection entre en jeu dans l'équilibre thermique et influence la valeur de la température. Il est donc important de le prendre en compte.

La convection est définie par un coefficient de transfert thermique  $h$ . Ce coefficient dépend de la température des deux milieux considérés mais aussi de la nature du milieu extérieur (densité volumique, viscosité dynamique, coefficient de dilatation), de la dimension caractéristique du milieu solide et de la position verticale ou horizontale de la plaque. Il faut également considérer l'origine du chauffage et la nature de l'écoulement du fluide par lequel s'effectue la convection (régime), en l'occurrence, l'air.

Concernant la surface supérieure du couvercle, on se place dans le cas d'un plan horizontal dans l'air avec l'effet convectif allant vers le haut. Le coefficient de transfert thermique est donc calculé grâce l'équation suivante [10] :

$$h = 1,32 \times \left( \frac{\Delta\theta}{1} \right)^{0,25} \quad (21)$$

C'est à dire,

$$h(T) = 1,32 \times \left( \frac{T - T_0}{1,36} \right)^{0,25} \quad (22)$$

avec  $T_0 = 293K$

Cette équation dépend du nombre de Nusselt (Nu) (eq. 21) qui lui-même dépend du régime du flux le long des parois du support que l'on peut considérer comme laminaire. Il dépend également de la géométrie qui est définie par la longueur du dispositif (1,36 cm) ainsi que de l'orientation vers le haut de la face chauffante :

$$Nu = C.(Ra)^n \quad (23)$$

avec  $n = 0,25$

Or

$$Ra = Gr.Pr \quad (24)$$

$$\text{avec } Gr = \frac{l^3 \rho^2 g \beta \Delta\theta}{\mu^2}$$

et  $Pr = 0,707$

$l$  = longueur de la plaque

$\rho$  = masse volumique du fluide

$g$  = accélération de la pesanteur

$\beta$  = coefficient de dilatation volumique du fluide =  $1/T_K$  dans le cas de l'air

$\Delta\theta$  = différence de température

$Ra$  = nombre de Rayleigh

$Pr$  = nombre de Prandtl

$Gr$  = nombre de Grashof

$Ra$  (eq. 24) correspond au nombre de Rayleigh connu pour caractériser le régime des fluides dans le cas d'une convection naturelle. Le nombre de Grashof détermine quant à lui le type de convection présent dans le système considéré. Et le nombre de Prandtl définit l'importance des effets thermiques et visqueux dans le transport de matière.

Le calcul du nombre de Rayleigh a permis de déterminer les constantes utilisées pour le calcul du nombre de Nusselt et pour la détermination de la forme de l'équation du coefficient de transfert convectif :

$$10^2 < Ra < 10^4 \text{ selon la température et donc } h = 1,32 \times \left( \frac{\Delta\theta}{L} \right)^{0,25} \text{ (eq. 21) [10].}$$

La valeur du coefficient thermique  $h$  pour la plaque est comprise entre 10 et 20 selon la température.

Pour la condition à l'interface entre le bas du substrat et l'air nous avons choisi dans un premier temps de définir une isolation thermique totale. Ceci semblait nécessaire pour s'affranchir du socle sur lequel sera posé le substrat et donc de se placer dans un cas idéal. Cela permet également de considérer un minimum de pertes de chaleur et de pouvoir obtenir un résultat comparatif entre les matériaux plus fiable.

### II.2.3. Le rayonnement

Il faut également prendre en compte les effets du rayonnement dans les transferts thermiques. Ces effets interviennent principalement dans le cas du silicium qui transmet peu de rayons contrairement au Pyrex poli que nous considérerons comme un corps transparent et dont on négligera, par définition, les échanges d'énergie par rayonnement.

Le coefficient de flux radiatif dépend de l'émissivité totale moyenne du matériau. Cette valeur dépend de la température, de la lumière extérieure, de la forme et la rugosité de la surface du matériau.

On a considéré l'émissivité du silicium égale à 0,37 d'après l'article de Böhnke *et al* [64]. Par soucis de précision, des valeurs avoisinantes d'émissivités égales à 0,32 et 0,42 ont été également testées. On a alors remarqué que cet écart possible n'influençait que faiblement le résultat de la simulation.

### II.3 Le maillage

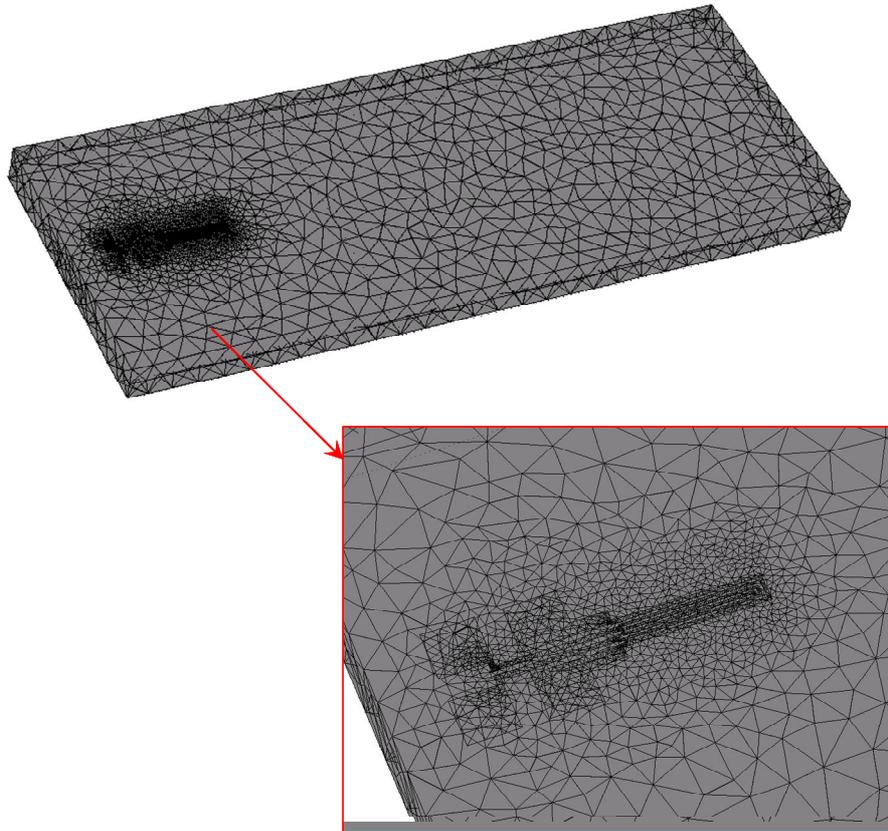
Le maillage consiste à définir les points pour lesquels le logiciel effectuera le calcul de base de la température et qui permettront d'obtenir par extrapolation le résultat pour l'ensemble du système étudié.

On peut choisir de réaliser des mailles de base triangulaire ou rectangulaire et des maillages de finesses différentes.

Ce maillage est important pour réaliser une bonne simulation mais ne doit pas influencer le résultat. Un maillage trop grossier ne permettra pas de calculer les valeurs inconnues sur les parties fines, le résultat ne convergera pas et un maillage trop fin nécessitera une mémoire trop importante et un temps de calcul trop long pour finaliser la résolution numérique.

### II.3.1. Premier maillage : maillage standard

Le substrat a été maillé finement en maillage libre triangulaire sur les parties les plus petites, à savoir le microcapteur ; et grossièrement dans le reste du support (fig. 29).



***Figure 29 : Maillage du substrat avec un maillage triangle standard .***

Le but de cette méthode de maillage est de s'adapter à la taille et à la précision nécessaire sur chaque partie du système mais également d'économiser de la mémoire tout en gardant une précision acceptable pour les résultats.

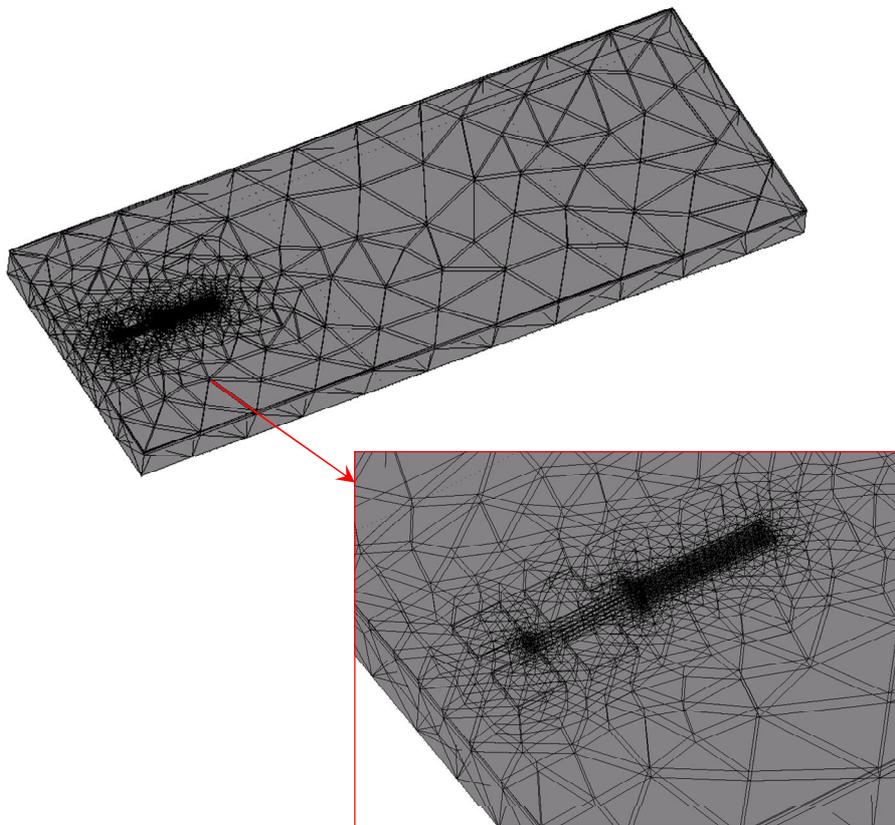
Un tel maillage a par contre l'inconvénient de ne pas prendre en compte de façon précise les écarts de dimensions entre le dispositif de chauffage et le bloc du substrat. En effet, la résistance chauffante est large de 30  $\mu\text{m}$  et épaisse de 100 nm alors que le substrat est long de 1,36 cm sur une épaisseur de plusieurs centaines de micron. On a donc un facteur 1000 entre les deux parties. Ce type de maillage demande néanmoins moins de mémoire car la couche est définie en 2D. De ce fait la résolution du calcul est elle aussi plus rapide.

### II.3.2. Deuxième maillage : maillage tampon

Un autre maillage a été testé. On l'appelle le « maillage tampon » (fig. 30). Le but est de réaliser le dessin d'une nouvelle forme 3D à l'intérieur du substrat mais qui n'aura

aucun rôle physique dans la répartition de chaleur. Son rôle consistera à guider les mailles pour obtenir un maillage progressif qui part du système de chauffage vers le bas du substrat.

Pour cela, un dessin 3D supplémentaire du microcapteur a été extrudé sur  $100\ \mu\text{m}$  d'épaisseur vers l'intérieur du bloc du substrat. Le maillage a été ensuite projeté sur  $100\ \mu\text{m}$  depuis le dessin du chauffage intégré avec trois couches d'épaisseur progressive de ratio 1/5. Le maillage du reste du système considéré est ensuite réalisé à partir de ce dernier. Cela permet d'assurer la cohérence des tailles de mailles entre chaque partie du support (dispositif de chauffage + substrat) et de résoudre le défaut rencontré dans le cas du premier type de maillage testé.



***Figure 30 : Maillage du substrat avec un maillage tampon .***

Ce maillage a surtout trouvé son intérêt dans le cas du couplage thermoélectrique de la couche mince de platine qui était représentée en 3D dans le modèle. Dans le cas du maillage dit « standard » on considère la couche comme ayant une certaine épaisseur sans la représenter géométriquement.

#### II.4 Utilisation du couplage thermoélectrique

Pour réaliser une simulation avec le microcapteur chauffé, la piste de platine peut être chauffée directement en choisissant une valeur de température sur cette partie du microcapteur de gaz. On peut également simuler l'alimentation électrique de la piste en

appliquant une différence de potentiels aux bornes de la piste induisant un chauffage par effet Joule.

Dans le but de se rapprocher du mode de fonctionnement réel de notre microsystème nous avons d'abord réalisé une simulation de l'alimentation électrique du chauffage en platine du microcapteur. Une puissance électrique minimale est requise pour alimenter ce type de dispositif. Or, il se doit d'être bas coût et pratique. Une simulation de l'alimentation est donc importante afin de choisir le microsystème le moins énergivore.

Pour réaliser cette simulation la couche de platine doit être définie comme étant une couche 3D fortement conductrice. Une différence de potentiel est ensuite appliquée entre chaque extrémité des pads en platine connectés à la résistance.

### **III. Résultats des simulations**

Dans les paragraphes qui suivent, plusieurs résultats de simulation thermique sont présentés. Les premiers résultats concernent la simulation de la répartition de la chaleur dans le support seul, à savoir sans couvercle. Ces résultats nous permettront de déterminer le matériau le plus adéquat pour la réalisation du support du microsystème.

Les autres résultats concerneront le microsystème entier composé alors des deux plaques, le support et le couvercle dans lequel est usiné le microcanal.

La résolution du problème a été réalisée en mode stationnaire.

#### **III.1 Résultats sur le support**

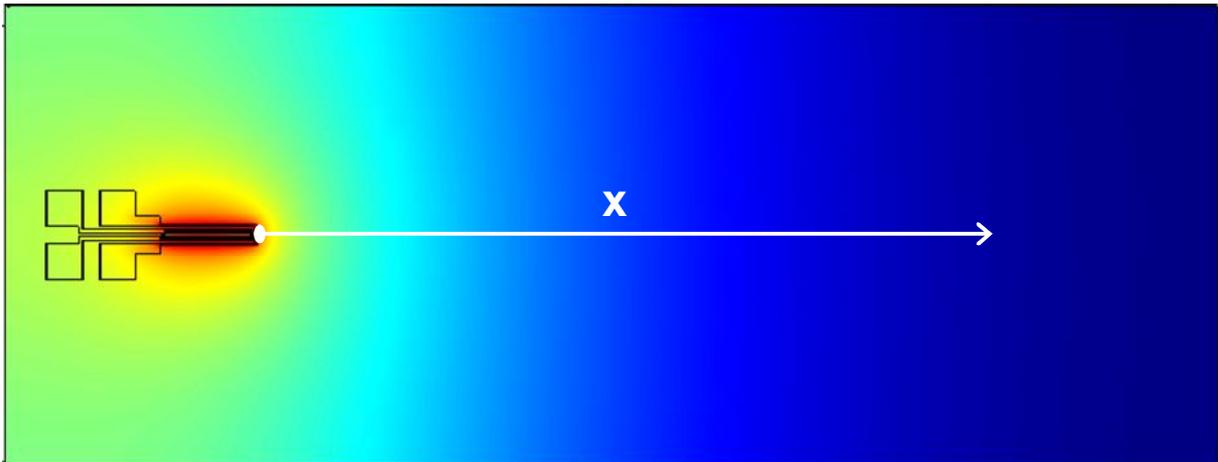
Dans cette partie, sont présentés les résultats obtenus pour le calcul de la répartition de chaleur de part et d'autre du substrat dans des conditions différentes. On peut ainsi définir le matériau, son épaisseur et les paramètres de calculs les plus adéquats pour un résultat réaliste et en adéquation avec nos besoins pour la fabrication du microsystème.

Le résultat pour chaque matériau testé ; le silicium et le Pyrex, est présenté. Les deux épaisseurs testées sont 300  $\mu\text{m}$  et 700  $\mu\text{m}$

##### **III.1.1. Cas du silicium**

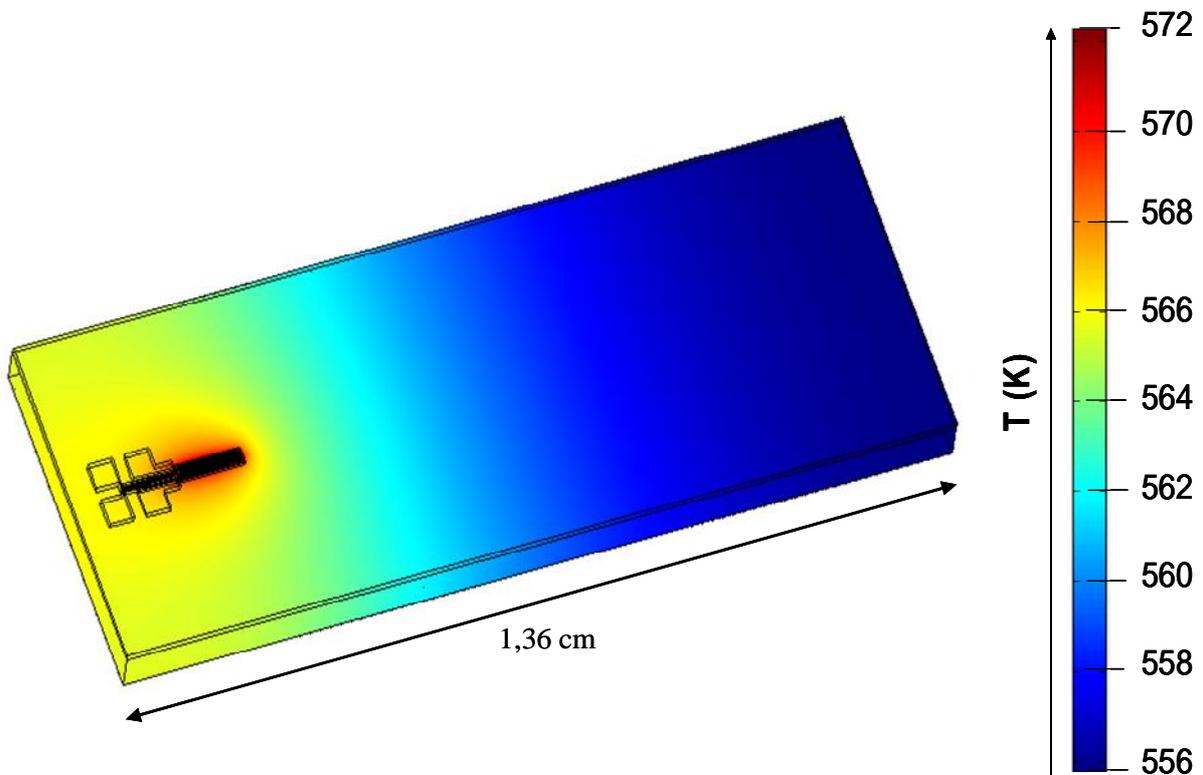
Une première simulation de la température du substrat a été effectuée pour un substrat de silicium de 700  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. La couche de platine est en 3D et maillée par un maillage tampon. Une tension a été appliquée aux bornes de la piste de chauffage en définissant des potentiels différents sur chaque pads du modèle. Nous avons étudié le cas pour différentes températures. Pour cela, plusieurs essais ont été réalisés pour des tensions comprises entre 5V et 15V.

Le gradient de température représentatif à étudier est le gradient présent le long du microcanal qui sera ajouté dans la suite des simulations (fig. 31).



**Figure 31 : Ligne de représentation de la répartition thermique le long du microcanal dans le plan xy en surface du support.**

Il s'est avéré que dans les conditions de simulation énoncées une tension de 14,2 V est nécessaire pour chauffer la piste à une température proche de 573 K (300°C) (fig. 32). Ce qui, d'après les caractéristiques électriques de la piste, induirait une puissance d'alimentation de 590 mW ( $\rho=4,33.10^{-7} \Omega.m$ , voir chap.4). A cette température, un gradient thermique maximal du point le plus chaud au point opposé le plus froid est de 16 K. Ces points correspondent aux extrémités du microcanal quand le couvercle sera assemblé au support.

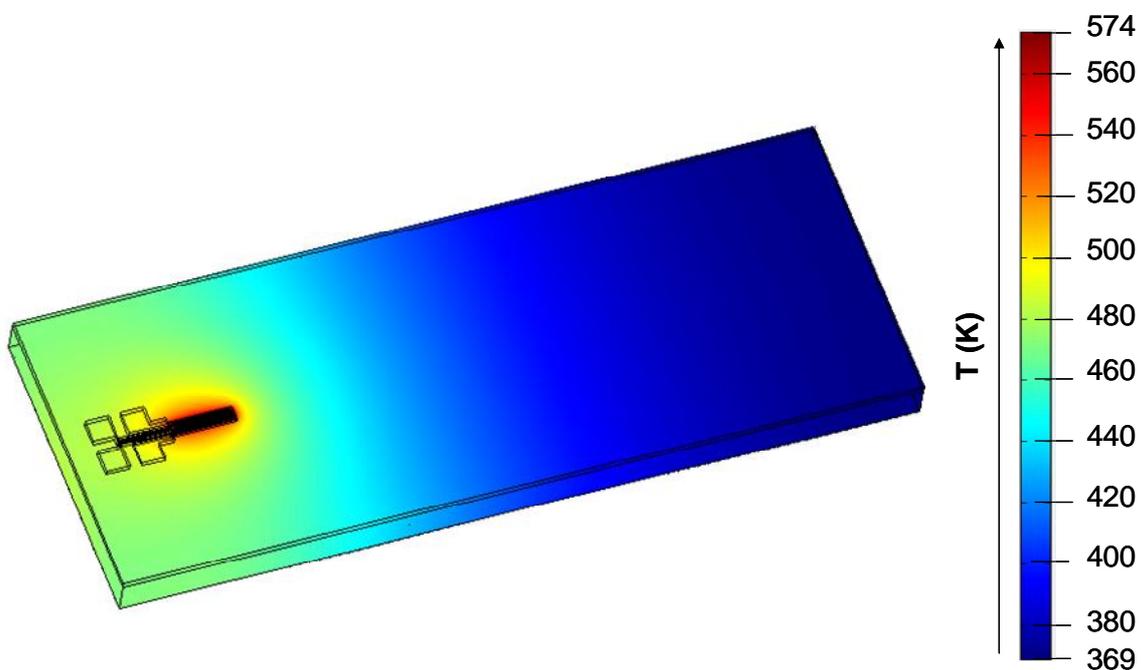


**Figure 32 : Simulation de la répartition de chaleur dans un support en silicium de 700  $\mu m$  d'épaisseur alimenté à 14,2 V.**

Cette simulation a confirmé que l'utilisation d'un matériau fortement conducteur ne permettrait pas d'obtenir un gradient thermique important et donc suffisant pour l'obtention d'un flux de gaz dans le microcanal.

### III.1.2. Cas du Pyrex

Le Pyrex a ensuite été étudié pour la simulation du substrat. Les propriétés du matériau ont été modifiées ainsi que les effets de rayonnements aux parois qui, si l'on considère ce matériau comme « transparent », sont négligeables. Un exemple des résultats de la simulation est présenté figure 33. Une tension de 8,15 V a été appliquée afin d'obtenir une température de chauffage de 573 K. La puissance électrique appliquée est alors égale à 209 mW (voir chap. 4).



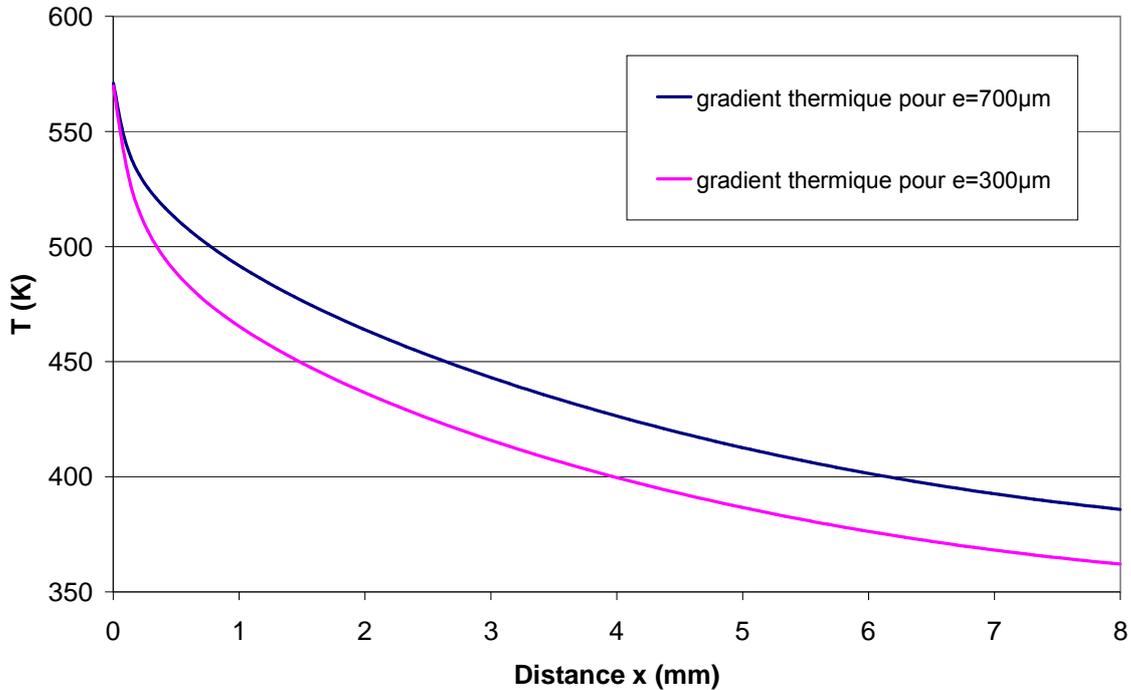
**Figure 33 : Simulation de la répartition de chaleur dans un substrat de Pyrex de 700 µm d'épaisseur alimenté à 8,15 V.**

Sur cet exemple, on constate que dans le cas du Pyrex le gradient thermique est bien plus conséquent que dans celui du silicium (fig. 32 et 33). A 573 K, ce dernier est d'environ 205 K. Ces résultats concluent sur le fait que le Pyrex est un matériau très intéressant pour la réalisation du support de notre microsystème de détection. De plus la puissance d'alimentation nécessaire au chauffage à 573 K est quasi trois fois plus faible que dans le cas du silicium pour lequel la puissance simulée est de 590 mW.

L'écart constaté avec le silicium s'explique par la forte dispersion de chaleur dans le silicium compte-tenu de sa conductivité thermique plus élevée.

### III.1.3. Etude de l'influence de l'épaisseur

Afin d'étudier l'intérêt d'un support d'épaisseur 300  $\mu\text{m}$  ou 700  $\mu\text{m}$ , d'autres simulations ont été effectuées en modifiant la géométrie du modèle 3D. Nous avons alors simulé le chauffage dans le cas d'un substrat de Pyrex de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur puis de 700  $\mu\text{m}$ . Les courbes représentant les profils des gradients thermiques selon l'axe x (fig. 31) pour les deux épaisseurs concernées sont présentés figure 34.



***Figure 34 : Simulation thermique en surface d'un support de Pyrex de 300  $\mu\text{m}$  et 700  $\mu\text{m}$  à 573 K.***

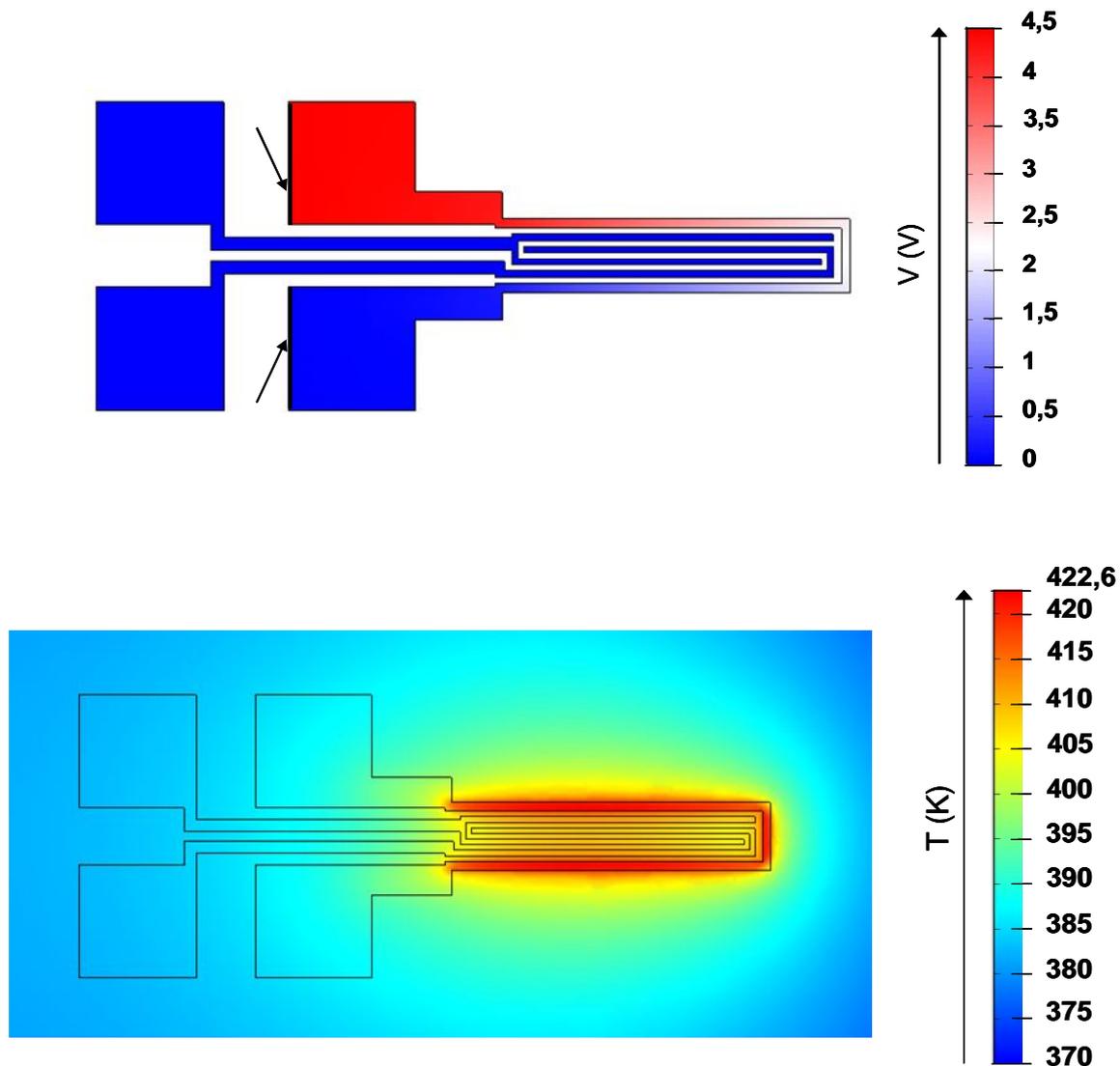
La comparaison de ces deux courbes montre que l'épaisseur n'a pas une grande influence sur la valeur du gradient thermique calculé. L'écart entre les deux épaisseurs est de 11 % du gradient total.

Le choix de l'épaisseur sera alors fait en fonction des contraintes technologiques. On constatera lors des étapes de fabrication que l'utilisation d'un substrat de Pyrex de 700  $\mu\text{m}$  pourrait être plus avantageuse du point de vue solidité du microsystème.

### III.1.4. Etude de la puissance d'alimentation

Le Pyrex est donc le matériau le plus favorable à la création d'un gradient thermique important. Les puissances électriques utilisées pour les simulations sont présentées dans ce paragraphe.

Tout d'abord la répartition de la chaleur dans la piste a été étudiée. La figure 35 représente le potentiel électrique appliquée aux bornes de la résistance chauffante. Dans cet exemple nous avons appliqué un potentiel de 4,5 V sur le pad 1 et un potentiel de 0 V sur le pad 2. Le substrat est quant à lui isolé électriquement.



***Figure 35 : Simulation du potentiel électrique (a) et de la température (b) pour un microcapteur de gaz sur un substrat de Pyrex de 700  $\mu\text{m}$  d'épaisseur alimenté à 4,5 V.***

On constate une bonne homogénéité de la chaleur dans la piste. Une perte de chaleur est remarquable au centre de la piste qui correspond à la couche sensible du microcapteur.

Ces simulations thermoélectriques ont ensuite permis de déterminer les puissances d'alimentations nécessaires pour le chauffage du microcapteur à différentes. Les résultats sont regroupés dans le tableau 8.

Pour calculer ces puissances nous avons utilisé les données expérimentales recueillies lors de la caractérisation des pistes de platine réalisées (chap. 3). Ce tableau répertorie également les valeurs de la résistance électrique du platine utilisées ainsi que les valeurs de conductivité électrique qui en découlent.

**Tableau 8 : Puissances électriques d'alimentation dans le cas du support Pyrex.**

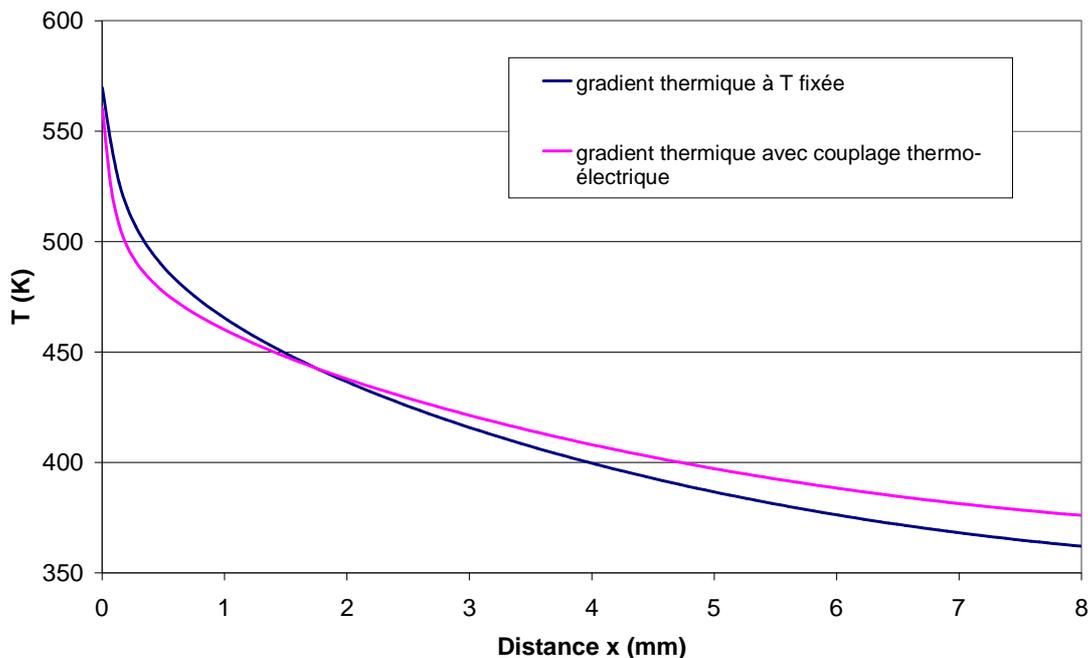
$T$ (K)	$R$ ( $\Omega$ )	Conductivité électrique ( $10^6 S.m^{-1}$ )	Tension appliquée (V)	Puissance électrique (mW)
423	249,1	2,94	4,50	81,3
473	271,5	2,69	5,75	121,8
523	294,0	2,49	6,95	164,3
573	316,4	2,31	8,15	209,9

On constate que la puissance nécessaire pour chauffer le microcapteur utilisé dans le microsystème conçu est de l'ordre de 160 mW pour 523 K. Cette valeur est acceptable pour l'application souhaitée.

Néanmoins, une amélioration pourra être envisagée afin de diminuer cette valeur pour l'amener à un ordre de grandeur de quelques dizaines de mW. Ces perspectives seront présentées en conclusion.

### III.1.5. Influence de la méthode de simulation du chauffage

Comme il a été mentionné précédemment, il y a plusieurs façons de simuler le fonctionnement du chauffage du microcapteur de gaz. On peut soit fixer directement une consigne de température de la piste soit appliquer une puissance électrique comme précédemment présenté. Nous avons alors voulu étudier l'influence de la méthode de chauffage. Pour cela un exemple de température de chauffage est présenté ci-après (fig. 36).



**Figure 36 : Gradient thermique le long d'un support de Pyrex de 700 µm d'épaisseur, chauffé à 573 K.**

Dans le premier cas la température est fixée directement. Et dans le deuxième cas nous avons chauffé la piste de platine avec une puissance de 209 mW.

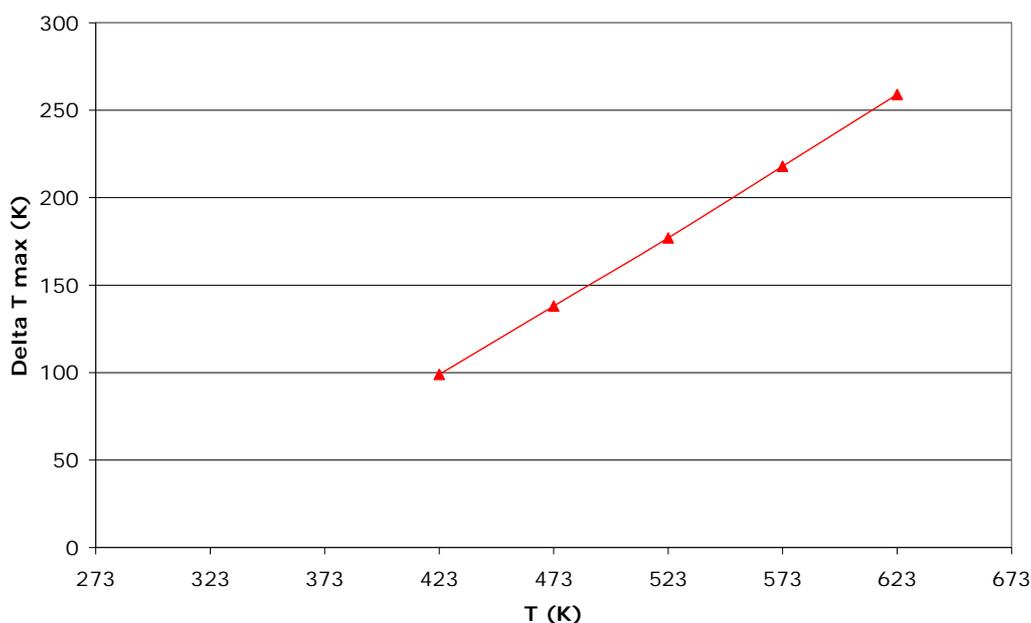
Les résultats de simulation pour un chauffage à 573 K sont présentés figure 36.

On mesure une différence maximale entre les deux gradients de température de 15 K, ce qui représente moins de 8% du gradient total. On en déduit alors quelle que soit la méthode utilisée, le profil résultant sera similaire. Par la suite, il sera plus aisé de fixer la température désirée pour simuler le gradient thermique dans le microsysteme. Nous procéderons donc ainsi. Ce choix a pour avantage d'économiser la mémoire ce qui sera très important dans le cas de la simulation du microsysteme entier (microcapteur + microcanal) qui est plus complexe.

Le tableau 9 répertorie les différentes valeurs de gradient thermique maximales obtenues en fonction de la température de chauffage fixée. Ces valeurs sont ensuite tracées figure 37. On constate une variation parfaitement linéaire du gradient en fonction de la température de chauffage.

**Tableau 9 : Gradients thermiques déterminés pour un substrat de Pyrex de 700  $\mu\text{m}$ .**

<i>T de chauffage par alimentation (K)</i>	<i>Delta T max (K)</i>
423	99
473	138
523	177
573	218
623	259



**Figure 37 : Représentation graphique du gradient thermique maximal simulé dans un substrat de pyrex de 700  $\mu\text{m}$  en fonction de la température de chauffage fixée.**

En résumé, cette première série de simulations a permis de déterminer le matériau le plus favorable à la création d'un gradient thermique conséquent le long du support et donc du microcanal du microsystème.

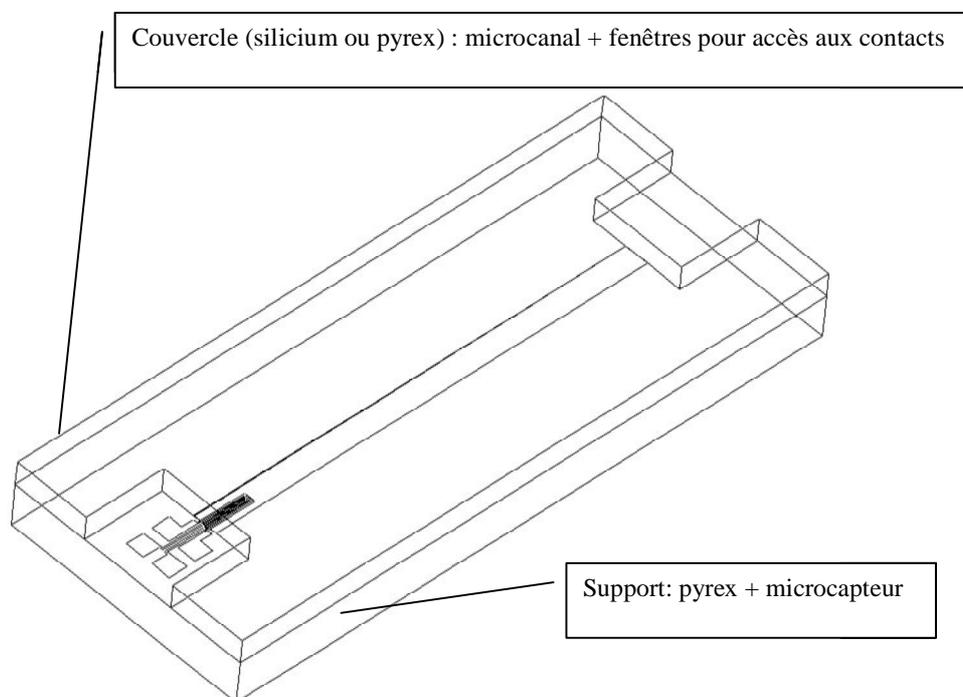
Nous avons également pu déduire de ces résultats l'influence du choix d'un substrat plus ou moins épais. Il en résulte qu'il est plus avantageux de choisir un substrat de Pyrex dont l'épaisseur sera de 700  $\mu\text{m}$  pour une meilleure résistance mécanique.

Nous avons également pu définir une méthode de simulation intéressante pour la suite des calculs, à savoir ; le choix des paramètres du platine ainsi que ceux des matériaux, en fonction de la température et le choix d'une température fixée plutôt qu'un couplage thermoélectrique. Pour les simulations du microsystème entier la température de la piste sera alors directement fixée.

### III.2 . Simulations sur le microsystème complet : intégration du microcanal

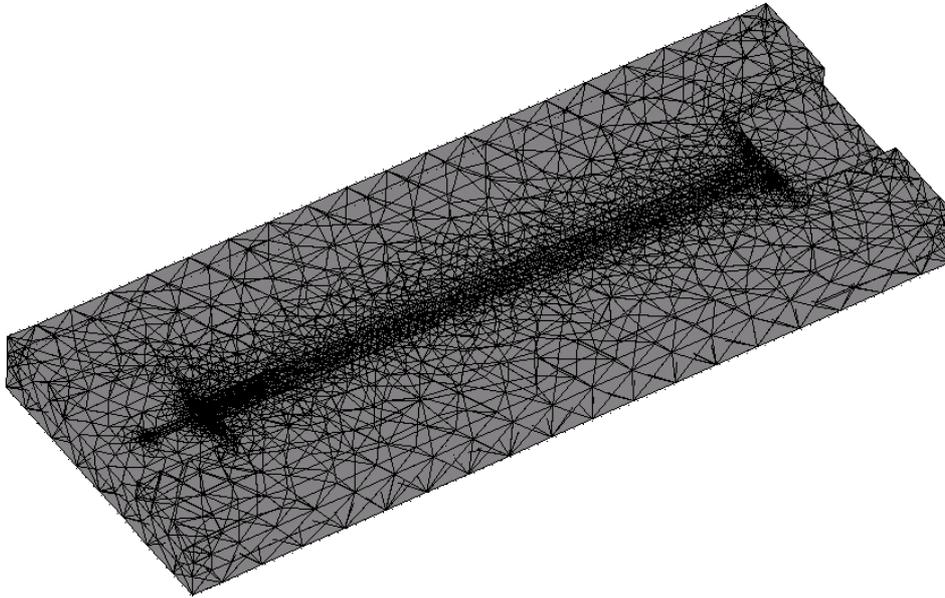
Le but de cette étude est de mettre en évidence l'intérêt du choix du matériau dans lequel sera usiné le microcanal (couvercle) et de simuler le gradient thermique engendré par le chauffage intégré au microcapteur de gaz.

Pour dessiner le modèle géométrique du microsystème, un bloc de 300  $\mu\text{m}$  a été ajouté au dessus du support de Pyrex de 700  $\mu\text{m}$  précédemment modélisé. Des fenêtres d'accès aux contacts électriques ont été soustraites au bloc puis un microcanal a été créé (fig. 38). Cette partie du microsystème est appelée « couvercle ».



**Figure 38 : Modèle géométrique du système microfluidique.**

Le maillage choisi est le maillage tampon (fig. 39). Le maillage standard a également été testé mais ne permet pas de faire la liaison entre chaque partie géométrique modélisée.



**Figure 39 : Maillage du modèle du système microfluidique.**

Le silicium et le Pyrex ont été testés pour la simulation du couvercle.

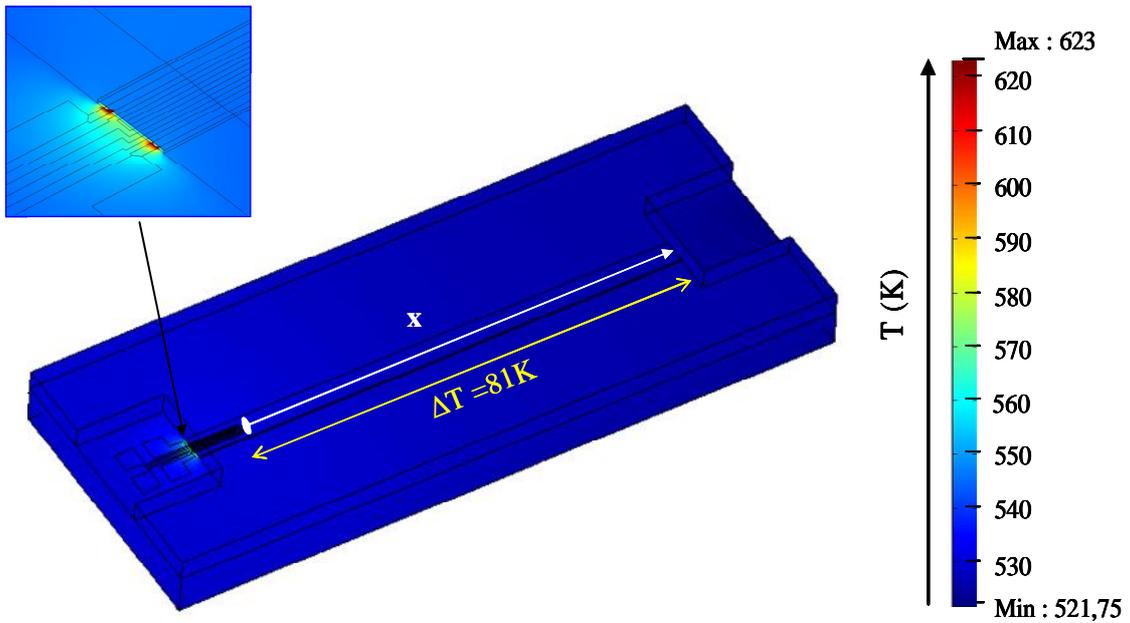
La face inférieure du support a été isolée thermiquement de l'environnement et une continuité thermique a été définie entre le support et le couvercle.

Le microcanal a été modélisé comme étant rempli d'air ce qui a une influence sur les pertes de chaleur.

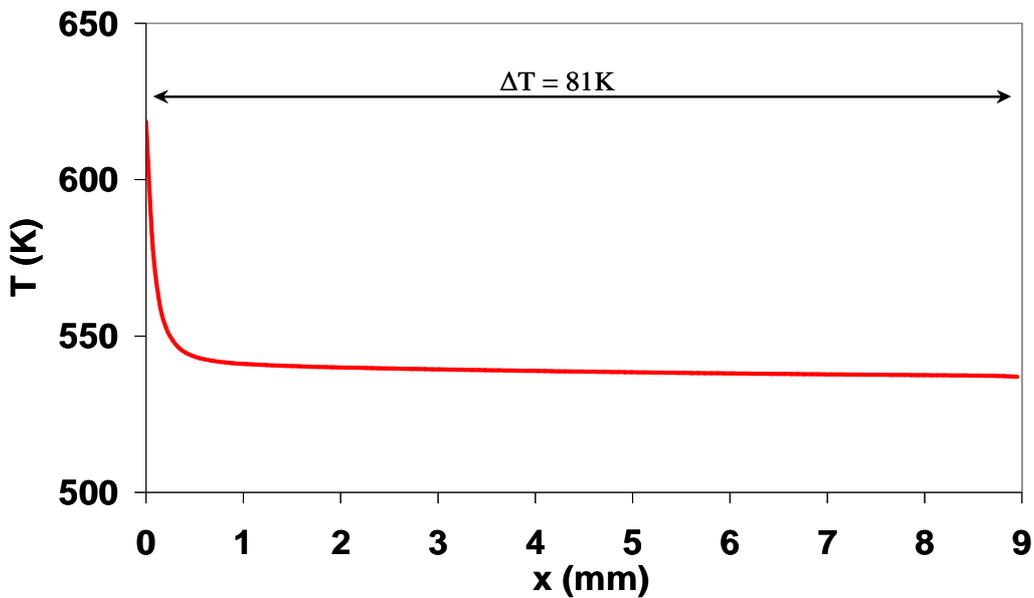
Les gradients de températures ont été simulés en fixant la température du chauffage intégré en platine.

### III.2.1. Cas du silicium

Les résultats obtenus pour un microsystème muni d'un couvercle de silicium de  $700 \mu\text{m}$  d'épaisseur à  $623 \text{ K}$  sont présentés figure 40. Sur l'image a) (fig. 40a) est dessiné, en surface de la paroi inférieure du microcanal, l'axe des positions  $x$  pour lesquelles nous avons relevé la valeur de  $T$ . sur le graphique b) (fig. 40b) est tracée la courbe définissant le profil thermique suivant  $x$ .



a)



b)

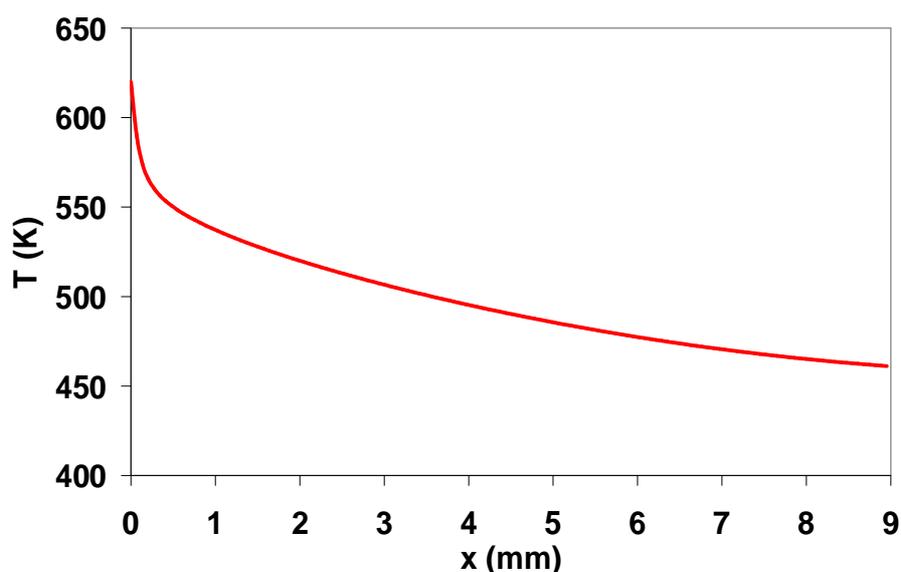
**Figure 40: Image (a) et courbe (b) de la répartition thermique le long du microcanal simulée pour un couvercle de silicium à 623K.**

Cette courbe met en évidence l'existence d'un gradient thermique de 81K d'un bout à l'autre du microcanal. Ce gradient est important et devrait permettre la création d'un flux par transpiration thermique. On remarque également un « saut » de température entre la piste de platine chauffée et les premiers millimètres du microcanal. Cela s'explique par la forte différence de conductivité entre le platine et le Pyrex ainsi que les pertes de chaleur via le silicium qui est un fort conducteur thermique.

### III.2.2. Cas du pyrex

Une simulation a ensuite été réalisée avec un couvercle en Pyrex (fig. 41). Le gradient thermique maximum déterminé à partir de ces données est de 161K de part et d'autre du microcanal de Pyrex.

On remarque sur cette courbe une meilleure répartition de la chaleur le long du microcanal par rapport au cas du silicium. Le « saut » de température est toujours présent mais il est moins marqué car les pertes de chaleur sont minimisées par le couvercle de Pyrex.



***Figure 41 : Variation de la température le long du substrat pour le micro-système Pyrex-Pyrex.***

A partir de ces simulations, la forme du profil de température ainsi que la valeur des gradients pour différentes valeurs de température T fixées ont pu être déterminées (tableau 10).

***Tableau 10 : Delta T calculé à partir du gradient thermique simulé le long du microcanal pour différentes natures de couvercle.***

<b><i>T de chauffage fixée (K)</i></b>	<b><i>Delta T max microsystème Pyrex- silicium (K)</i></b>	<b><i>Delta T max microsystème Pyrex- Pyrex (K)</i></b>
<b><i>473</i></b>	46	73
<b><i>523</i></b>	60	103
<b><i>573</i></b>	73	132
<b><i>623</i></b>	86	161

Toutes les valeurs de gradients semblent suffisantes pour remplir la condition de gradient exigée pour le pompage envisagé par *thermal creep*.

De nouvelles modélisations microfluidiques ont été réalisées à partir de chacun de ces profils afin de confirmer cette hypothèse et d'estimer les débits du flux de gaz qui sera généré dans le microsystème.

#### **IV. Adaptation du modèle microfluidique**

Les résultats des différentes simulations thermiques réalisées ci-dessus ont permis de montrer que le profil thermique présent le long des parois du microcanal n'était pas linéaire. Le modèle de simulation microfluidique a donc dû être adapté à ces nouveaux profils.

De nouvelles simulations microfluidiques ont donc été réalisées en gardant le modèle basé sur Navier-Stokes (NS) en ne changeant que les équations de variation de la température le long du microcanal qui à la base avait été définies comme linéaires. Pour cela nous avons réalisé un fitting des données de chaque profil de température calculés.

Les débits de gaz calculés à partir de ce nouveau modèle amélioré dépendent de la nature du couvercle et de la température du chauffage intégré. Ce sont ces paramètres qui influencent le profil de température. La forme et les valeurs des gradients de températures ont été présentées dans le paragraphe précédent. Les nouveaux débits calculés d'après ces profils sont répertoriés dans le tableau 11. La variation du débit massique pour les deux natures de couvercle, à 623 K sont les suivants :

**Tableau 11 : Débits massiques calculés pour les profils de gradients thermiques simulés à 623 K.**

<i>Type de microsystème</i>	<i>Microsystème muni d'un couvercle silicium</i>	<i>Microsystème muni d'un couvercle Pyrex</i>
<i>Débit massique calculé (<math>10^{-12}.kg.s^{-1}</math>)</i>	2,86	4,18

Grâce à ces résultats, la faisabilité d'un système microfluidique de détection avec pompage par transpiration thermique a été démontrée à partir de modèles théoriques. Les valeurs de débit n'influencent pas notre choix de manière significative compte tenu de leur faible écart.

#### **V. Conclusion**

Les simulations microfluidiques basées sur les équations de NS ont permis de définir les dimensions adaptées à la création d'un flux gazeux par pompage thermique dans le microcanal de notre microsystème. Les dimensions seront donc de 1 cm pour la longueur, 500  $\mu\text{m}$  pour la largeur et enfin 10  $\mu\text{m}$  pour la profondeur du canal.

Les simulations thermiques ont été réalisées à partir de ces paramètres. La nature du matériau constituant le support puis le couvercle ont été déterminées. Un support en Pyrex est le plus favorable à la création d'un gradient thermique important. Concernant le couvercle où sera gravé le microcanal, il s'est avéré que les deux matériaux peuvent être utilisés. Le modèle microfluidique a démontré en effet l'existence d'un flux de débit du même ordre de grandeur dans les deux cas.

La préférence pour l'un des deux couvercles a donc été orientée par des raisons technologiques. Les deux matériaux ne sont en effet pas usinables ni ne peuvent être assemblés dans les mêmes conditions.

Le microsystème muni d'un couvercle en silicium est relativement facile à mettre en œuvre avec les technologies de salle blanche couramment utilisées. L'assemblage (support-couvercle) pourra se faire par soudure anodique, créant ainsi une liaison forte et hermétique entre le support en Pyrex et le couvercle en silicium. La gravure du microcanal et des fenêtres d'accès pourra être facilement réalisable par Deep Reactive Ion Etching (DRIE). Cette méthode apporte également l'intérêt d'une gravure propre, c'est-à-dire avec une faible rugosité.

L'usinage et l'assemblage du Pyrex est plus complexe et demande aussi un coût plus important. Il faut dans ce cas réaliser une gravure par ultrasons pour les fenêtres d'accès afin de traverser de part en part le couvercle (700  $\mu\text{m}$  dans le du Pyrex) et une gravure par HF pour le microcanal. La soudure peut être réalisée par compression mécanique des deux wafers à assembler via une couche d'or. Le process est donc plus long, plus coûteux et la gravure des fenêtres plus agressive, donc peu précise.

Nous avons donc choisi dans un premier temps de réaliser un microsystème avec un support en Pyrex et un couvercle de silicium. La réalisation de ce dernier nous permettra notamment de valider les résultats de la simulation thermique et de démontrer l'existence d'un flux en sortie du microcanal.

Le choix des épaisseurs s'est porté sur un substrat de Pyrex de 700  $\mu\text{m}$  compte tenu de la fragilité de ce matériau et du coût plus important des wafers de 300  $\mu\text{m}$ .

La température qui sera choisie pour le chauffage lors de l'expérimentation ne dépend pas uniquement de ces résultats mais aussi du comportement du microcapteur de gaz face au polluant à détecter.

## **CHAPITRE 3 :**

### **Réalisation du microsysteme de détection**



Le microsystème que nous avons réalisé est composé de deux parties : le support qui comporte le microcapteur de gaz et le microchauffage qui seront insérés dans le microcanal, et le couvercle dans lequel est gravé le microcanal. Les trois étapes de la réalisation sont les suivantes :

- réalisation du support (Pyrex) : dépôt des couches minces des électrodes de mesure, du dispositif de chauffage et de la couche sensible de trioxyde de tungstène ( $WO_3$ ),
- réalisation du couvercle : usinage du microcanal d'écoulement et des fenêtres pour prise de contacts électriques (silicium et Pyrex),
- assemblage par soudure du couvercle et du support de telle sorte que le microcapteur soit inséré à l'extrémité du microcanal.

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes techniques utilisées en salle blanche pour la fabrication du microsystème. Les détails des process et les dispositifs finaux seront commentés pour enfin définir le process à privilégier pour la réalisation du prototype.

## **I. Réalisation des micro-capteurs : dépôt des couches minces**

Les microcapteurs se composent de trois parties :

- une partie chauffante : piste de platine,
- une partie servant aux mesures électriques (réponse du microcapteur) : électrodes de mesure,
- une partie sensible : couche de détection.

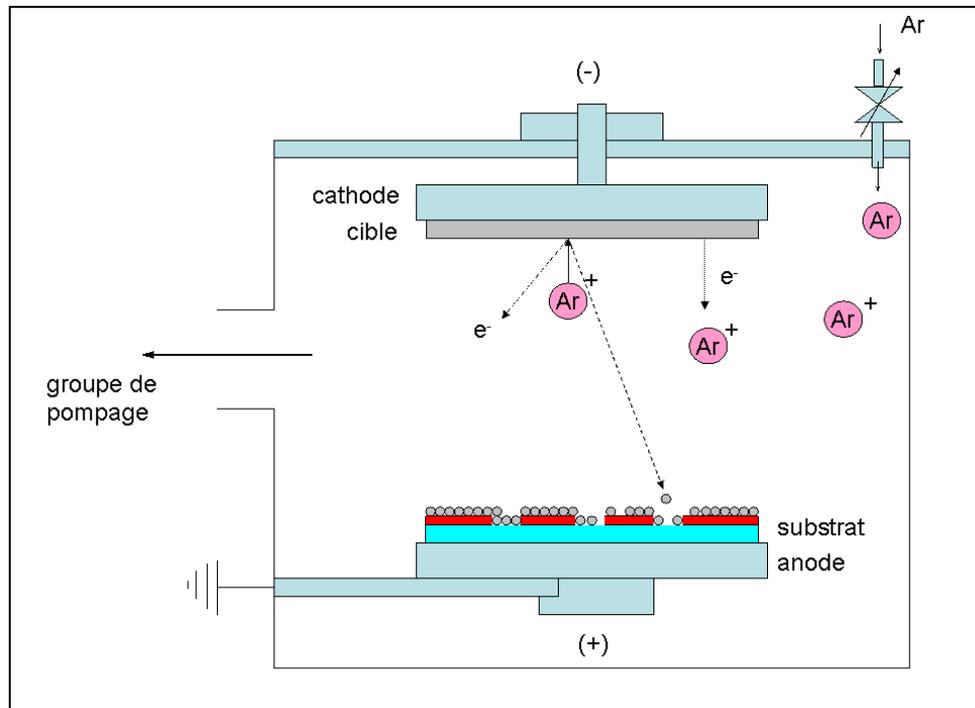
Les différentes couches qui ont permis de réaliser ces éléments ont été déposées en utilisant les techniques de pulvérisation cathodique RF magnétron (électrodes et chauffage : platine) et RF magnétron réactive (couche sensible : trioxyde de tungstène,  $WO_3$ ).

### **I.1 La pulvérisation cathodique**

La pulvérisation cathodique simple consiste à pulvériser un matériau cible à l'aide d'ions d'argon générés dans un plasma froid (fig. 42). Le matériau cible est placé sur la cathode et le substrat sur l'anode. Au préalable un vide secondaire est créé dans l'enceinte de dépôt. Le gaz utilisé pour le plasma est l'argon. Les ions argon générés entrent en contact avec la cible et arrachent des particules qui vont se déposer sur le substrat choisi. Pendant le dépôt, le porte-substrat tourne afin de répartir de manière homogène les particules sur la surface.

La pulvérisation cathodique magnétron repose sur le même principe de fonctionnement. En plus, on utilise un champ magnétique qui permet de modifier la trajectoire des électrons présents dans le plasma. A la fréquence de travail, 13,56 MHz, seuls les électrons sont capables de suivre les variations du champ électrique généré entre la cible et l'anode. Au lieu d'avoir une trajectoire directe de la cathode vers l'anode ou inversement, le champ

magnétique permanent va imposer un mouvement de rotation autour d'une direction perpendiculaire au plan du magnétron, ce qui augmente le chemin parcouru par les électrons dans le plasma et donc le taux de collisions avec les atomes d'argon favorisant ainsi un taux d'ionisation élevé. Le taux de pulvérisation est donc augmenté et la température du substrat diminue par rapport à la pulvérisation cathodique simple.



**Figure 42 : Schéma de fonctionnement de la pulvérisation cathodique.**

Il existe enfin la pulvérisation réactive magnétron. Celle-ci fonctionne de la même façon que la pulvérisation magnétron sauf qu'un gaz réactif tel que l'oxygène ou l'azote est ajouté à l'argon lors du dépôt. va se dissocier dans le plasma et réagir avec les atomes de la cible, pour former les composés recherchés (l'oxyde de tungstène dans notre cas).

L'intérêt de la pulvérisation cathodique est d'être un procédé simple à mettre en œuvre remportant ainsi un grand succès auprès des industriels. Ce procédé permet le dépôt de beaucoup de matériaux à température proche de l'ambiante. C'est une méthode couramment utilisée pour le dépôt de métaux et d'oxydes métalliques. Par contre, la pulvérisation de matériaux organiques et polymères est difficile à contrôler. Ils ne peuvent pas être déposés par cette méthode.

Nous avons choisi cette méthode pour tous les avantages qu'elle présente, notamment le fait de pouvoir déposer des films denses de faible épaisseur contrôlable.

## I.2 Procédé de réalisation des microcapteurs

### I.2.1. Les masques

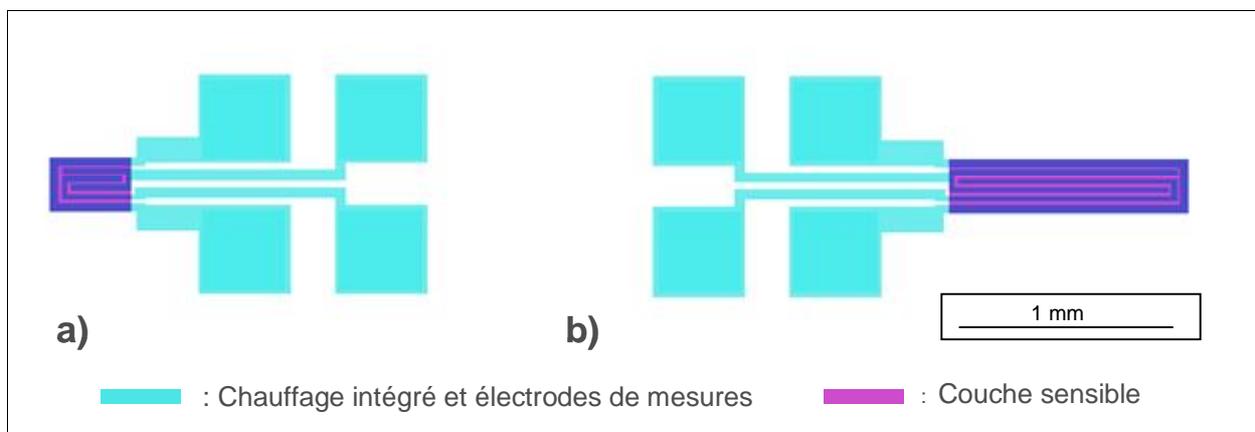
La réalisation du microsystème nécessite plusieurs étapes technologiques de gravure, de photolithographie. Ces étapes imposent la réalisation de masques qui permettent de définir les motifs des différentes composantes de notre microsystème. J'ai utilisé le logiciel CleWin pour réaliser tous les masques. Le choix s'est porté sur la technique du lift-off, plus facile à mettre en œuvre dans notre cas.

Le premier masque permet de définir la géométrie du chauffage intégré. Il se résume en une fine piste rectangulaire reliant deux pads carrés (fig. 43).

Les électrodes servant à mesurer la valeur de la résistance du film qui sera l'élément sensible pour la détection de gaz ont également été intégrées au motif du chauffage. En effet, ces deux éléments sont tous deux faits de platine.

Un nouveau masque comportant le motif du film sensible est réalisé de manière à ce qu'il coïncide avec la forme du dispositif de chauffage.

Deux géométries de longueurs différentes ont été utilisées pour le motif des microcapteurs (fig. 43).



***Figure 43 : Dessins des motifs des microcapteurs réalisés à l'aide de CleWin. a) géométrie courte, b) géométrie longue.***

Enfin, des motifs servant à l'alignement des masques ont été dessinés.

### I.2.2. Réalisation des électrodes de mesures et chauffage en Pt

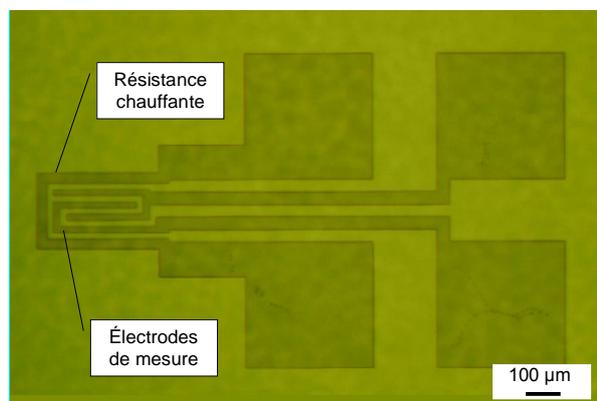
#### Photolithographie :

La première étape est une photolithographie. Elle consiste en la réalisation d'un masque en résine des motifs à déposer à partir du masque en verre. On dépose tout d'abord une résine photosensible grâce à une tournette (spin coating). C'est l'enduction. La résine utilisée est la S1813 qui est une résine positive. L'épaisseur à déposer est précise et dépendante des

paramètres de dépôt (tableau 1 annexe). La résine est ensuite recuite afin de la durcir. Puis, elle est insolée à travers le masque grâce à un photomasqueur. L'action des rayons UV sur la résine permet de modifier sa structure chimique.

Les motifs insolés à travers le masque sont ensuite développés au développeur MF319. D'habitude, il est nécessaire de faire un autre recuit mais celui-ci risquerait de rendre plus difficile le lift-off réalisé après le dépôt métallique.

On obtient ainsi des ouvertures de même forme que les motifs à déposer. La figure 44 représente une image au microscope optique d'un motif développé sur le substrat. Cette image permet notamment de contrôler la qualité du développement en vérifiant si les bords de la résine sont nets.



**Figure 44 : Image microscope d'un motif de la résistance chauffante et des électrodes de mesure du microcapteur de gaz après développement.**

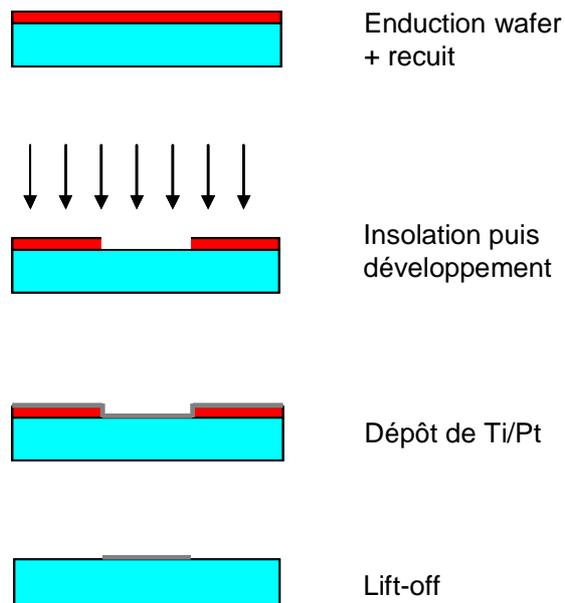
#### Dépôt de platine :

Le dépôt de platine est effectué par pulvérisation cathodique magnétron. Pour permettre l'accroche du platine sur le Pyrex on procède au préalable à un dépôt de titane d'environ 5 nm. Le dépôt de platine est réalisé successivement. L'épaisseur finale est d'environ 100 nm.

#### Lift-off :

Le lift-off consiste à retirer la résine et la couche métallique inutile qui la recouvre en dissolvant la résine dans l'acétone.

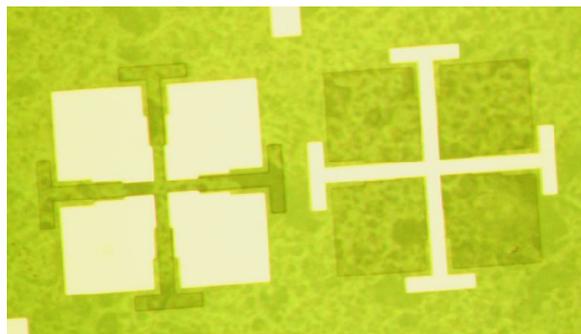
La succession de ces étapes est représentée ci-dessous (fig.45).



**Figure 45 : Flowchart de la réalisation des éléments en platine.**

### I.2.3. Dépôt de la couche sensible de WO<sub>3</sub>

Pour le dépôt de la couche sensible, on procède de la même manière que pour le platine avec une photolithographie, un dépôt puis un lift-off. Cette couche d'oxyde de tungstène est déposée sur le motif en platine préalablement réalisé. Une étape se rajoute alors au procédé qui consiste à aligner les motifs du nouveau masque par rapport aux motifs en platine déjà créés. Cet alignement est effectué avant l'insolation. Pour cela, on utilise des motifs d'alignement montrés(fig. 46).



**Figure 46 : Motifs d'alignements pour les trois parties du capteur de gaz.**

On peut observer en blanc le dépôt de platine, en vert foncé la résine développée selon les motifs de la couche sensible et en vert clair la résine constituant le masque. On remarque que les croix s'emboîtent parfaitement dans les carrés. On a ainsi pu vérifier le bon alignement des motifs à métalliser.

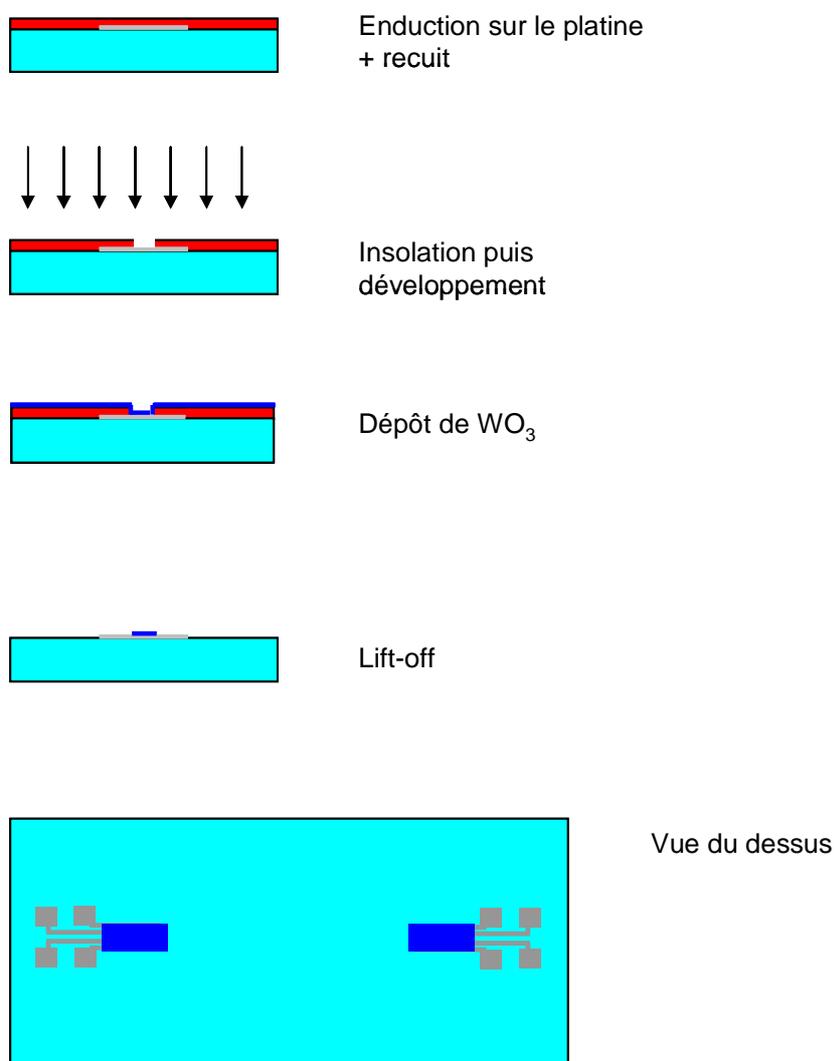
Le dépôt de la couche sensible de WO<sub>3</sub> est de 80 nm. Pour le dépôt, la méthode utilisée est la pulvérisation cathodique magnétron réactive. L'oxyde de tungstène provient de

l'oxydation du tungstène pulvérisé. Pour cela on n'utilise plus seulement de l'argon pour la création du plasma mais également de l'oxygène. La proportion d'oxygène par rapport à l'argon est de 50/50. Une étude préalable de R. Boulmani durant sa thèse [48] nous a orienté dans le choix de ces paramètres afin d'optimiser la qualité de la détection à suivre.

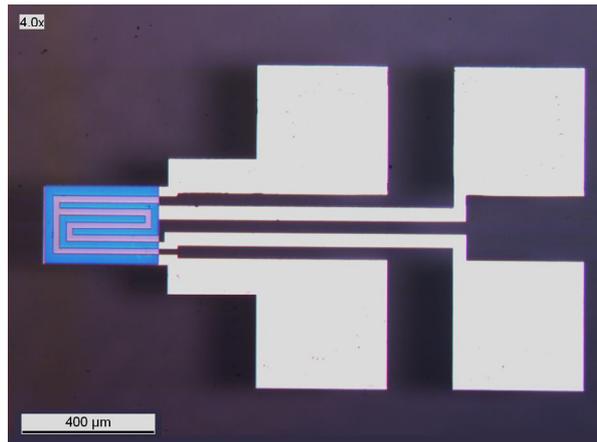
Après avoir réalisé ce deuxième dépôt, le lift-off est effectué de la même manière que pour le dépôt de platine.

Le flowchart de l'ensemble de ces étapes est détaillé ci-dessous (fig. 46). Le détail des conditions de réalisation est présenté dans le tableau 1 de l'annexe.

Au final, un capteur de gaz tel que celui de l'image microscope de la figure 47 a été réalisé.



**Figure 46 : Etapes de dépôt pour la fabrication des microcapteurs de gaz.**



**Figure 47 : Image d'un microcapteur après les étapes de dépôt.**

Les capteurs de gaz ainsi réalisés ont été recuits sous air à 400°C pendant 1h30. Le recuit est indispensable pour stabiliser la structure des couches qui seront chauffées lors de la détection.

## **II. Réalisation du couvercle**

Pour réaliser le couvercle, dans lequel se trouveront les fenêtres d'accès aux contacts électriques et le microcanal, on procède à différentes étapes de gravure.

Il existe plusieurs méthodes de gravure : la gravure par voie humide et la gravure sèche. La méthode utilisée dépendra de la nature et de l'orientation du substrat ainsi que de la profondeur et de la forme de la gravure recherchée.

Deux types de couvercles ont été réalisés dans le but notamment de valider les simulations réalisées décrites précédemment :

- un couvercle en silicium (technologie de gravure simple, mais gradient thermique faible),
- un couvercle en pyrex (technologie de gravure plus agressive, mais gradient thermique important).

### **II.1 Réalisation du couvercle en silicium**

#### **II.1.1. Gravure des fenêtres d'accès et du microcanal**

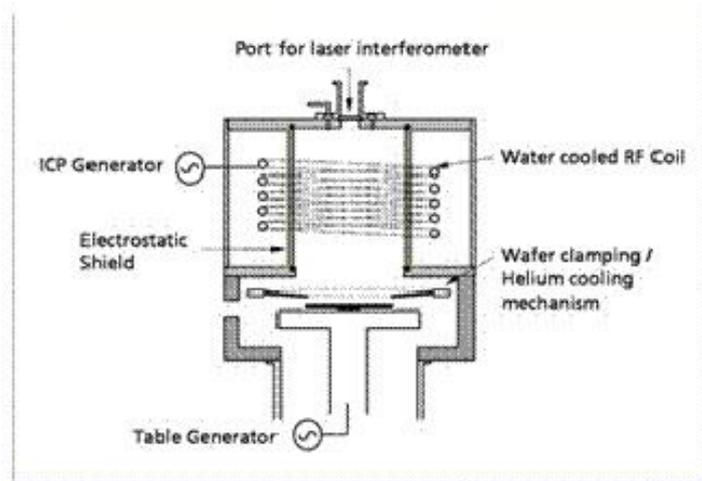
La méthode choisie pour usiner les fenêtres d'accès et le microcanal dans le silicium est la DRIE (Deep Reactive Ion Etching) qui est une méthode de gravure sèche.

Le mode de gravure le plus usité est la RIE (Reactive Ion Etching) qui utilise un bombardement pour créer une attaque physique.

La DRIE (Deep Reactive Ion Etching) peut générer des gravures fortement anisotropes et profondes grâce à l'association d'un gaz permettant l'attaque chimique du matériau à usiner. Son ratio de gravure peut aller jusqu'à 30:1.

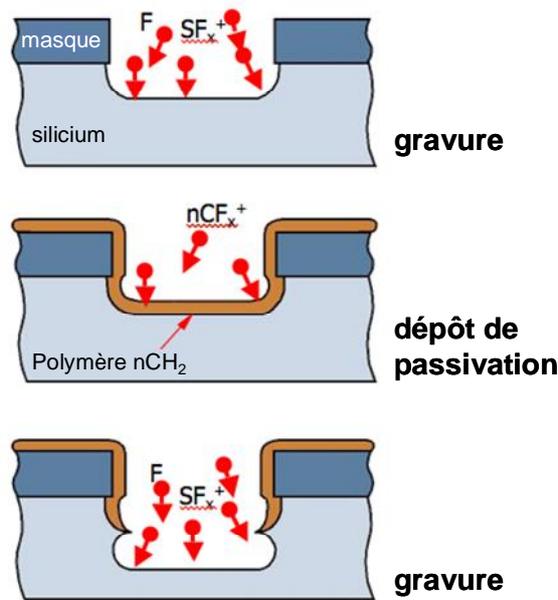
Un générateur de fort champ magnétique crée un plasma de haute densité créant des champs électriques directionnels de haut pouvoir d'attaque qui permettant une gravure anisotropique rapide et profonde. Son mode de fonctionnement est présenté sur le schéma de la figure 48.

Deux techniques de gravure DRIE existent, la première est par procédé Bosch et la seconde est cryogénique.



**Figure 48 : Schéma général de fonctionnement de la DRIE [65].**

Le procédé de DRIE utilisé pour la gravure du silicium suit le procédé Bosch (fig. 49). Il consiste en une alternance de cycles de gravure et de passivation. La passivation est réalisée grâce au gaz  $C_4F_8$ . La gravure, quant à elle, est réalisée à partir du  $SF_6$ . Cette gravure ne sera dans ce cas principalement chimique. La qualité de l'état de surface à l'issue de la gravure dépendra des paramètres de dépôt. Le choix du temps d'exposition à chacun des deux gaz utilisés pour la gravure et la passivation va être déterminant mais aussi le débit du flux des gaz, la pression dans le réacteur et les puissances radiofréquences des plasmas [66]. Ces paramètres ont été optimisés par l'ingénieur en charge de la machine à MIMENTO.



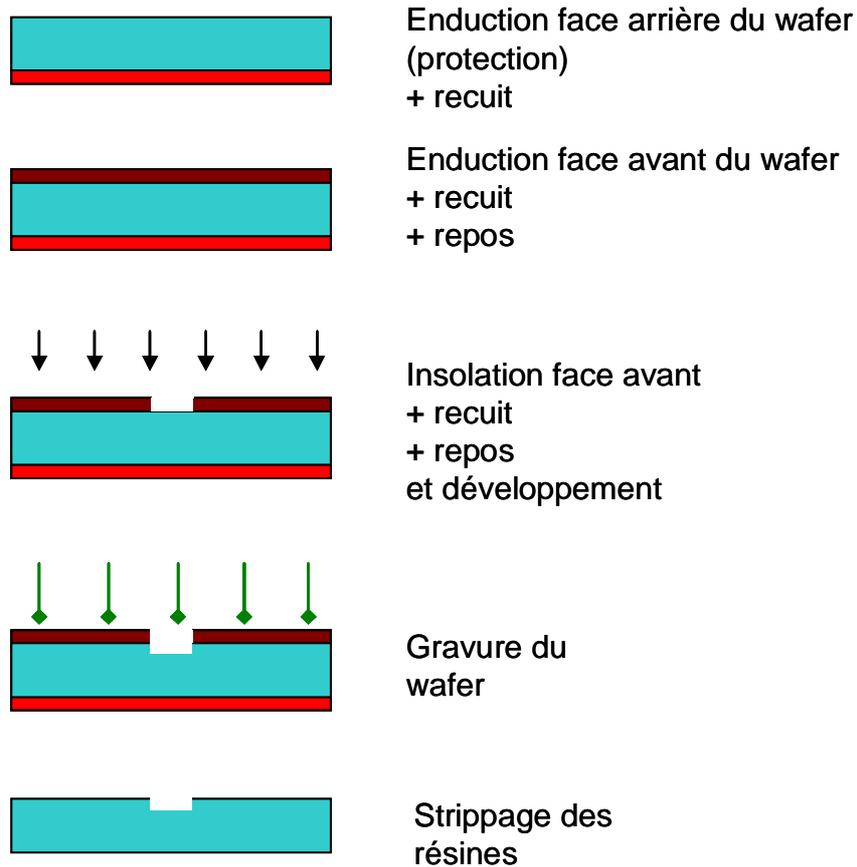
***Figure 49 : Schéma du procédé Bosch de la DRIE [16].***

Nous avons choisi cette méthode pour la gravure des fenêtres d'accès aux contacts électriques car elle est rapide et peut facilement transpercer le silicium de part en part en gardant un motif régulier. Cette gravure est utilisée également pour l'usinage du microcanal afin d'obtenir une section rectangulaire et une faible rugosité. Cette technique a l'avantage de créer des parois de faible rugosité lors de la gravure du silicium. La littérature a démontrée que c'était la technique la plus performante sur ce point comparée à des gravures humides au TMAH (tétraméthylammonium hydroxide) ou au KOH [67].

### II.1.2. Etapes de gravure du couvercle

Nous avons tout d'abord procédé à l'étape d'usinage du microcanal dans le couvercle. Pour cette étape nous faisons également de la photolithographie afin de définir les zones à graver. Une étape de protection de la face non gravée a été ajoutée au process car le plasma risquerait d'altérer la face arrière.

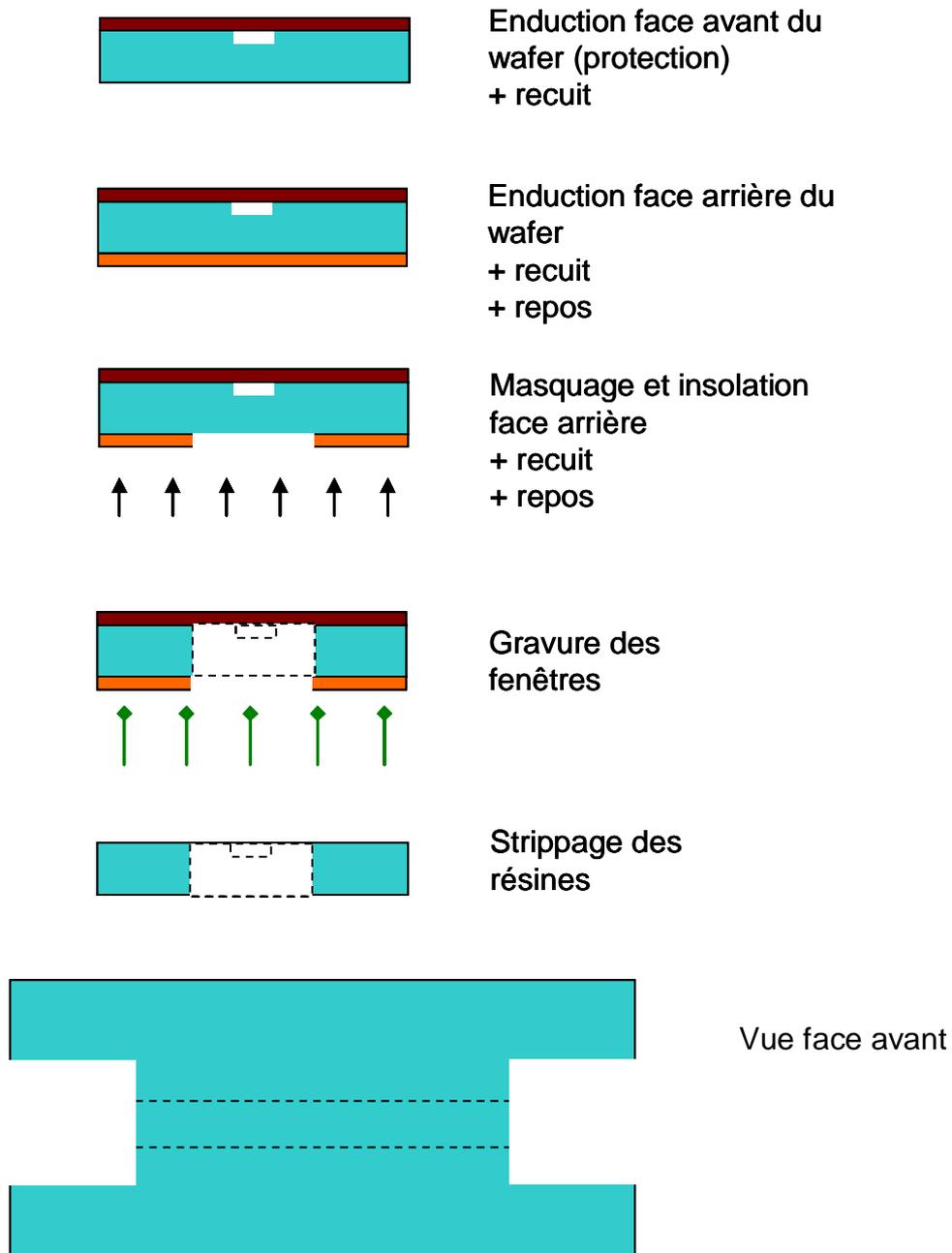
Pour commencer, on procède à la gravure du microcanal sur la première face du wafer de silicium. L'enduction pour le masquage et celle pour la protection de la face opposée sont réalisées. Le microcanal est gravé sur une profondeur de 10  $\mu\text{m}$ . Les étapes sont décrites à la figure 50. Le détail des conditions de réalisation sont dans l'annexe, tableaux 2 et 3.



***Figure 50 : Etapes du procédé de gravure du microcanal dans le couvercle de silicium.***

Pour les fenêtres d'accès le principe est le même sauf que l'on grave les fenêtres à partir de la face opposée à celle des microcanaux pour ne pas les endommager. On utilise également la DRIE mais pour une gravure, dite « totale », du wafer ; à savoir sur toute son épaisseur.

Pour mieux comprendre le déroulement du process qui est réalisé sur du silicium poli, un flowchart est présenté en figure 51. Les tableaux 4 et 5 de l'annexe répertorient respectivement les différents paramètres choisis pour la réalisation des microcanaux et des fenêtres d'accès aux contacts électriques.



***Figure 51 : Etapes du procédé de gravure des fenêtres dans le couvercle de silicium.***

## II.2 Réalisation du couvercle en Pyrex

Un couvercle de Pyrex a ensuite été usiné. Le matériau utilisé est plus précisément du Borofloat 33 dont on rappelle que l'intérêt réside dans sa résistance à la chaleur jusqu'à 500°C contrairement aux autres verres plus sensibles.

Les techniques d'usinage ont été très différentes par rapport au cas du silicium. En effet, c'est un matériau difficile à graver sur d'importantes profondeurs et dont la rugosité résultante est plus élevée.

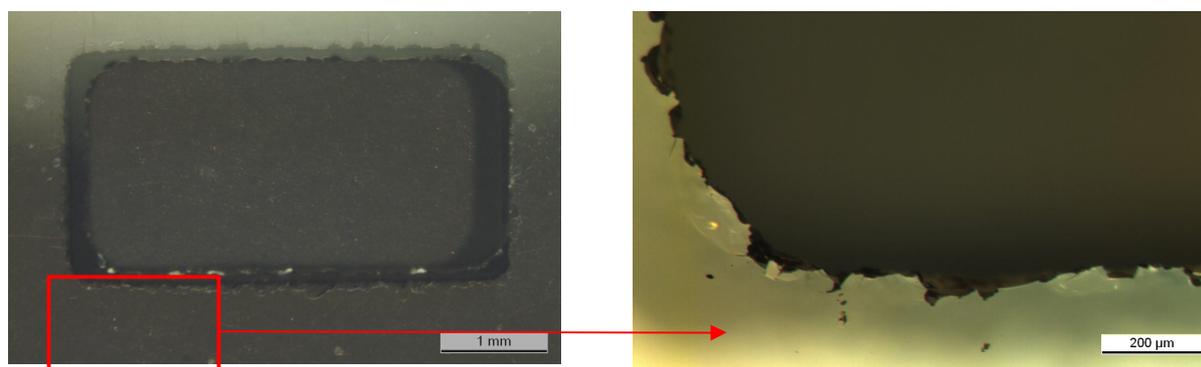
### II.2.1. Gravure des fenêtres

Pour pouvoir graver le Pyrex sur une profondeur de plusieurs centaines de microns la méthode la plus adaptée est la gravure ultrasonore.

La gravure ultrasonore est un usinage par abrasion à fréquence ultrasonique. Elle consiste à conférer une certaine énergie à des particules abrasives via un outil appelé sonotrode mis en mouvement à une fréquence ultrasonique. Ces particules contenues dans un bain séparant l'outil et l'échantillon vont alors attaquer le wafer de verre pour l'user sur les parties désirées. La définition des motifs est programmée à partir des coordonnées des centres des motifs et de leurs dimensions. Aucune étape de masquage n'est alors nécessaire.

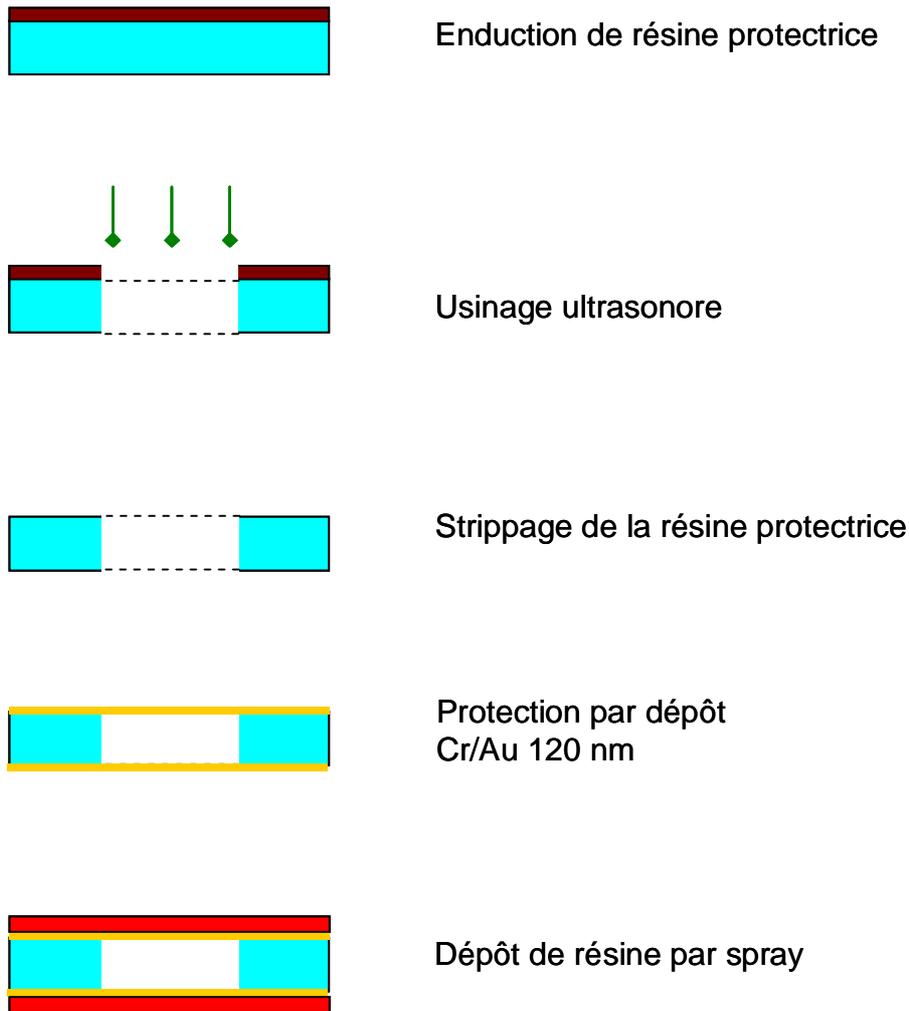
Cette méthode est efficace mais très agressive. Elle nécessite une épaisseur de wafer importante pour que celui-ci résiste mécaniquement à la gravure. Un wafer de 1000  $\mu\text{m}$  a donc été choisi.

La qualité des motifs gravés est beaucoup moins bonne que celle obtenue dans le cas du silicium gravé par DRIE. On peut observer sur les images prises au microscope optique que les bords sont irréguliers et les angles arrondis. Une vue agrandie montre la présence de craquelures (fig. 52). Ces observations reflètent l'inconvénient de l'utilisation de cette méthode de gravure.



***Figure 52 : Images microscope d'une fenêtre gravée par gravure ultrasonore dans du Pyrex.***

Le détail de ces étapes est présenté ci-dessous (fig. 53).



**Figure 53 : Etapes du procédé de gravure des fenêtres d'accès aux contacts électriques dans le couvercle Pyrex.**

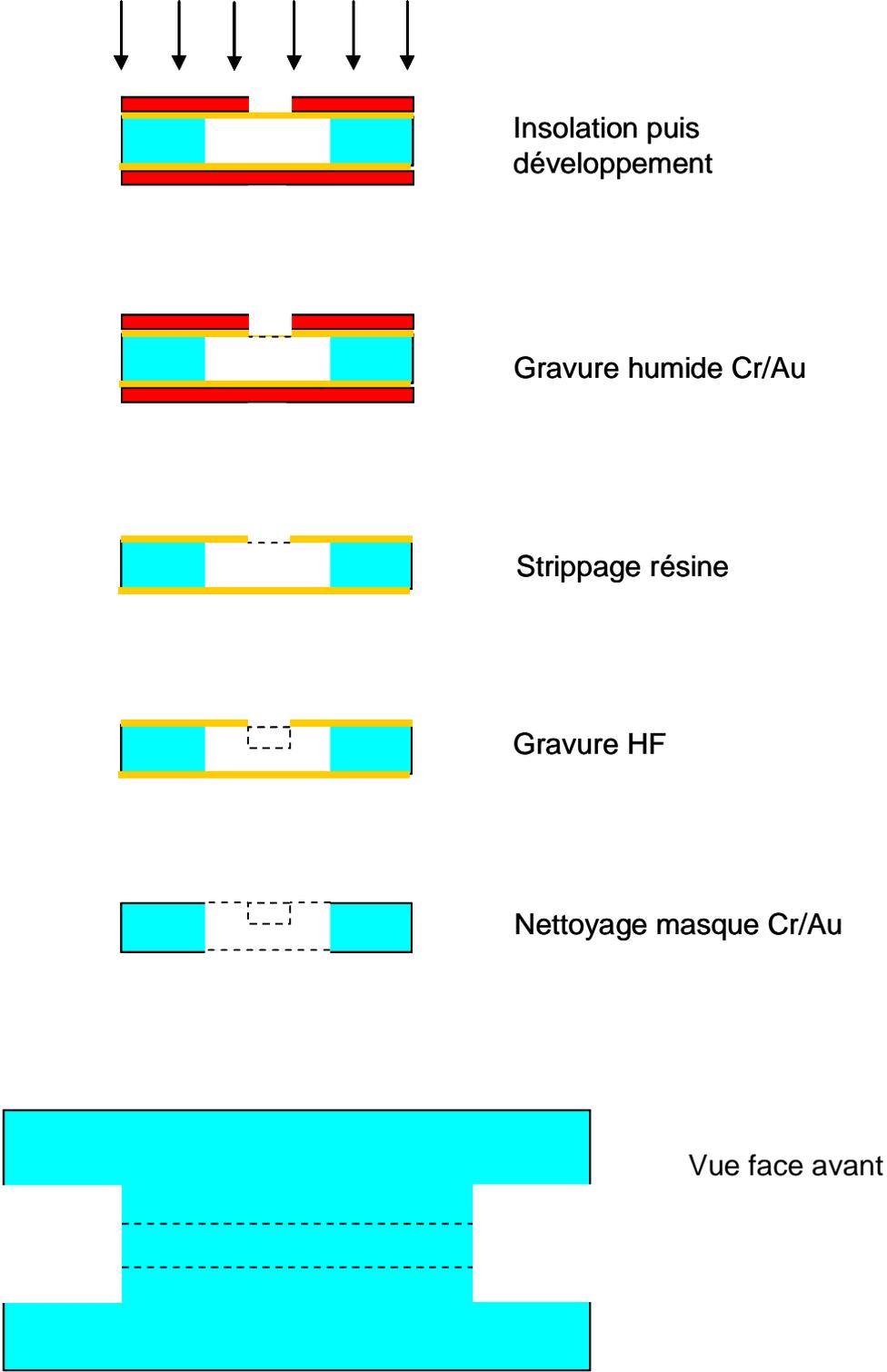
### II.2.2. Gravure du microcanal

Comme cela a pu être expliqué dans le chapitre précédent, la qualité des motifs et la rugosité des parois sont des paramètres essentiels pour la qualité du microécoulement qui se formera dans le microcanal. Le choix du process de gravure a donc été orienté par ces critères.

La DRIE pourrait être utilisée mais le procédé Bosch ne s'applique pas dans le cas du Pyrex. Aussi le wafer ne serait usiné que par usinage physique du plasma ce qui créerait une rugosité importante que l'on veut éviter. Un process a alors été établi par les ingénieurs de MIMENTO pour contourner ce problème.

La gravure a été réalisée par HF via un masque de chrome-or. Le dépôt de chrome puis d'or sont réalisés sur l'ensemble du wafer par pulvérisation cathodique. Un masque de résine déposé par jet est ensuite réalisé afin de libérer les zones à usiner. Le dépôt par jet est indispensable car les fenêtres étaient déjà usinées et la résine n'aurait pu être étalée de façon homogène sur le wafer.

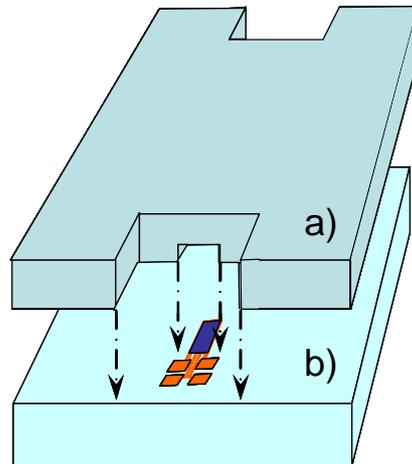
Suite au développement des motifs, l'or puis le chrome sont gravés par des bains de solutions spécifiques à chacun (gold etch TFA, chrom etch 18). Le wafer est enfin plongé dans une solution de HF jusqu'à obtenir la gravure de 10 µm attendue. Le détail de ces étapes est représenté dans la figure suivante (fig. 54) :



***Figure 54 : Etapes de gravure du microcanal dans le couvercle en Pyrex.***

### **III. Assemblage du microsysteme**

Cette étape de la réalisation du microsysteme consiste à insérer les microcapteurs de gaz déposés sur le wafer substrat (fig. 55.b) à l'intérieur du microcanal préalablement gravé dans le wafer couvercle (fig. 55.a). Les microcapteurs doivent ainsi se retrouver à chaque extrémité du microcanal comme le décrit en partie le schéma ci-dessous (fig. 54).



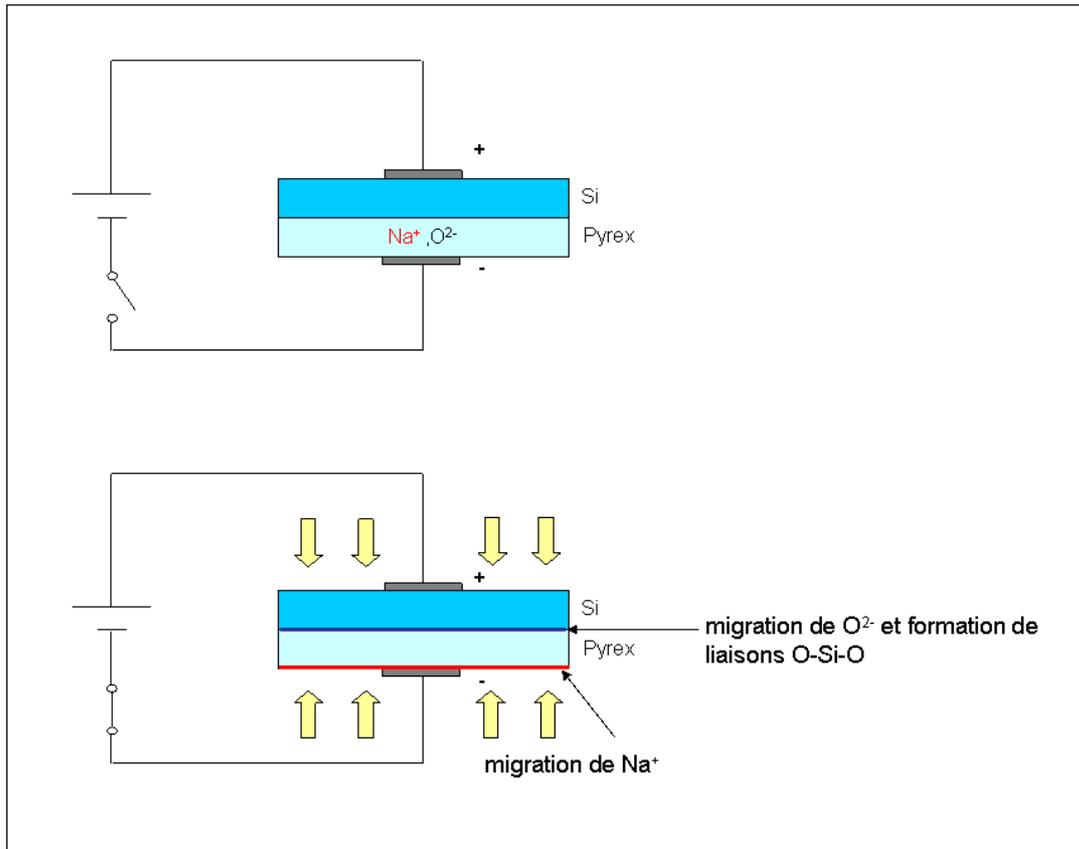
***Figure 55 : Schéma du microsysteme au moment de la soudure : a) couvercle, b) support.***

#### **III.1 Assemblage couvercle silicium et support**

La première solution envisagée pour l'assemblage des deux wafers était la soudure anodique. Cette méthode est très connue pour l'assemblage du Pyrex et du silicium et offre une très bonne herméticité grâce aux liaisons moléculaires créées à l'interface des wafers.

##### ***La soudure anodique***

Le principe de la soudure anodique consiste à mettre en contact un wafer de silicium, oxydé de manière à avoir des liaisons Si-O en surface, et un wafer de verre (Pyrex). Une haute tension est appliquée aux bornes des deux wafers à haute température. Ceci induit la migration des ions sodium contenus dans le wafer de verre vers sa face externe. La déplétion créée à l'interface des wafers va devenir alors fortement réactive, permettant la création de nouvelles liaisons chimiques (fig. 56). On obtient ainsi un système entièrement solidaire. Ce type de soudure est très efficace car la soudure est moléculaire et le système est totalement hermétique.



**Figure 56 : Représentation du procédé de soudure anodique.**

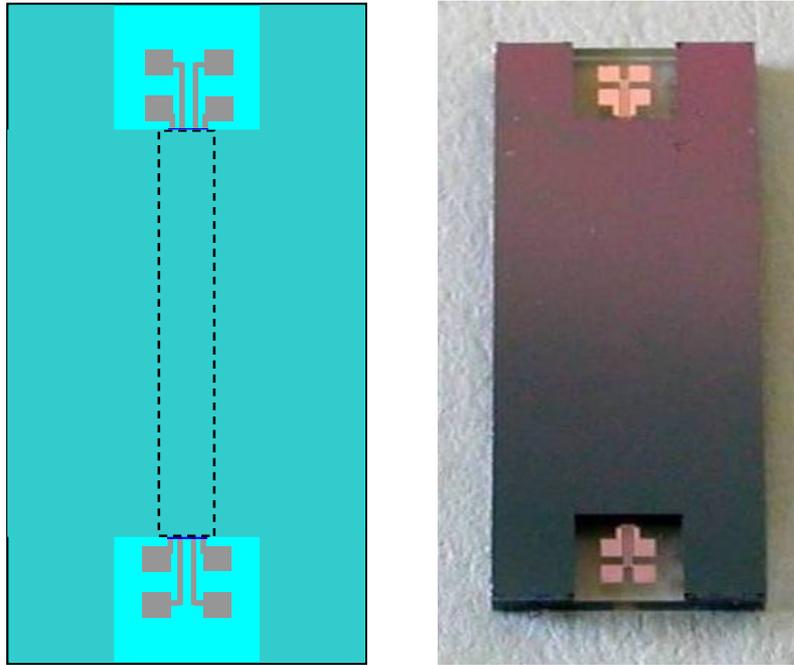
Les deux wafers de Pyrex et de silicium ont été assemblés par cette méthode.

Le silicium a tout d'abord été oxydé en surface. Il a été soumis à une oxydation thermique dans un four afin d'obtenir une couche d'oxyde de  $1,2 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Les deux wafers sont ensuite alignés de façon à placer les microcapteurs aux extrémités internes des microcanaux. Ils sont ensuite placés dans le bâti de soudure.

Le wafer du dessous est relié à la cathode. Un vide secondaire est créé dans l'enceinte du bâti puis la température du wafer est portée à  $350^\circ\text{C}$ . On applique ensuite une tension de  $1800 \text{ V}$  ainsi qu'une forte pression mécanique de  $1000 \text{ N}$ . La tension appliquée va créer une migration des ions  $\text{Na}^+$  contenus dans le verre vers la surface extérieure du wafer créant un mouvement inverse d'électrons qui induit l'apparition d'un courant. Ce courant va permettre la reformation de liaisons O-Si-O entre les deux wafers. L'ensemble soudé est ensuite rincé à l'eau distillée afin de diminuer le nombre d'ions sodium qui ont migrés en surface lors de la soudure.

Pour finir, le wafer est découpé à l'aide d'une scie diamantée sous eau distillée.

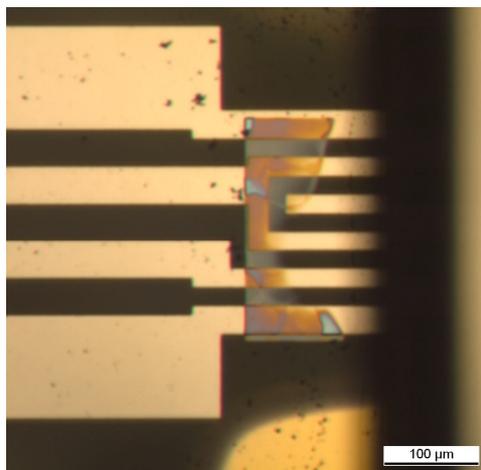
Le résultat de cette étape est représenté dans la figure 57.



***Figure 57 : Schéma et photographie du microsysteme Pyrex-silicium après soudure.***

Un seul des deux microcapteurs par microsysteme sera en fonctionnement lors des tests de détection. Le deuxième pourra servir de relai en cas de disfonctionnement ou de saturation du premier. Il pourra également servir de sonde de température ou de référence lors de la mise en marche du microsysteme.

Cette première méthode de soudure a été efficace car nous avons pu obtenir un système microfluidique solide. Par contre, nous avons constaté l'altération de la couche de  $WO_3$ . Comme on peut le voir sur l'image (fig. 58), le dépôt a en grande partie disparu ne laissant qu'un faible résidu sur le bord externe du microcanal. Des observations au microscope, puis une mesure au profilomètre et enfin une analyse chimique par EDS (ou EDX) ont permis de démontrer l'absence de matière à l'endroit où le dépôt a disparu visuellement.



***Figure 58 : Image microscope optique du résidu de  $WO_3$  après collage du microsysteme.***

Aucune explication n'a pu être apportée à ce stade de l'étude pour justifier ce problème de dégradation de la couche de  $WO_3$ . Les contraintes subies lors du procédé de collage par

soudure anodique qui sont d'ordre électrique (application d'une haute tension avec déplacement d'ions), mécanique (pression élevée) ou thermique (chauffage à température élevée) sont probablement à l'origine du problème.

De ce fait une autre méthode plus « douce » a été proposée afin de contourner ces contraintes. Cette méthode est appelée collage or-or.

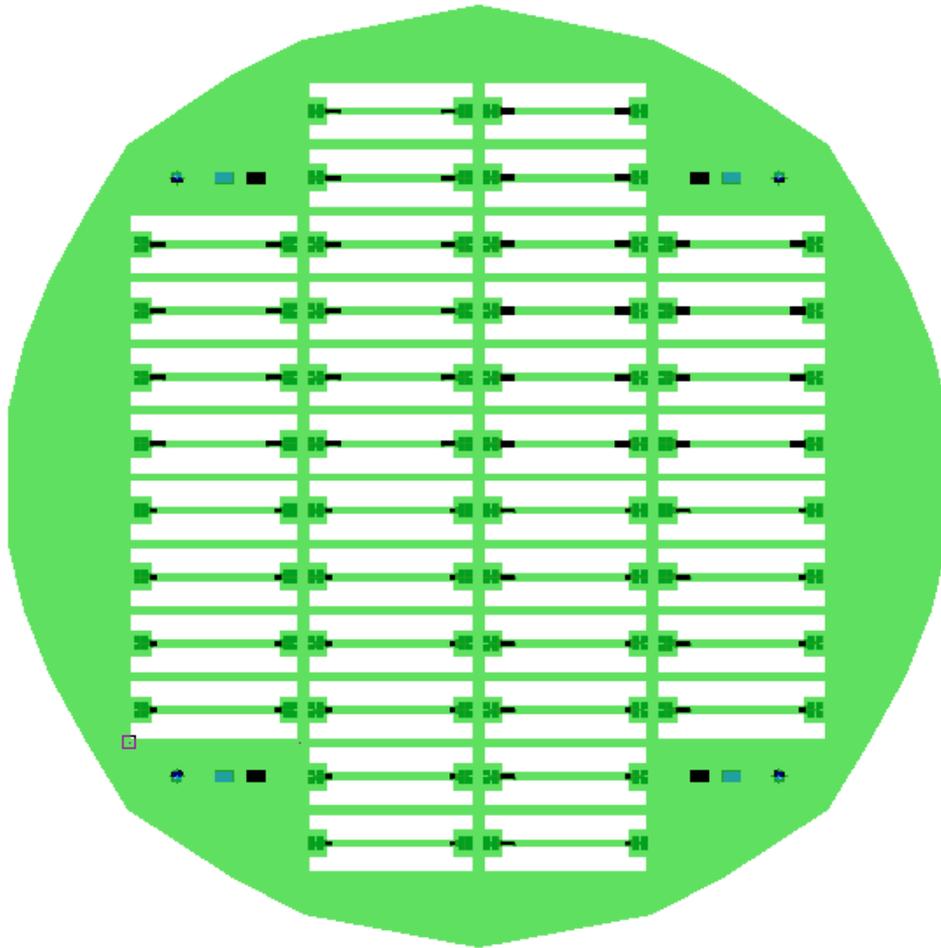
### Le collage or-or

Le collage or-or est une technique semblable à la thermocompression mais réalisée à température ambiante. Cette technique est basée sur la diffusion de deux couches de métal intermédiaires compressées l'une contre l'autre. Elle est intéressante dans notre cas car elle permet de s'affranchir des effets néfastes pouvant être liés à la chaleur et au passage d'un courant à l'interface des wafers.

Elle est réalisée dans une enceinte sous vide à température ambiante. Les deux wafers à souder sont recouverts d'une fine couche de chrome servant de couche d'accroche entre le matériau et le film d'or puis d'une couche d'or de quelques nm. Les deux wafers sont ensuite placés dans l'enceinte. Lorsque le vide est suffisant la compression démarre. Cette compression consiste à appuyer avec une force de plusieurs milliers de newtons afin que les deux couches d'or en contact s'imbriquent l'une dans l'autre.

Cette technique a le gros avantage de limiter les effets de pollution et de contraintes subies par les wafers. Par contre elle nécessite des étapes de dépôts supplémentaires et donne un microsystème plus fragile.

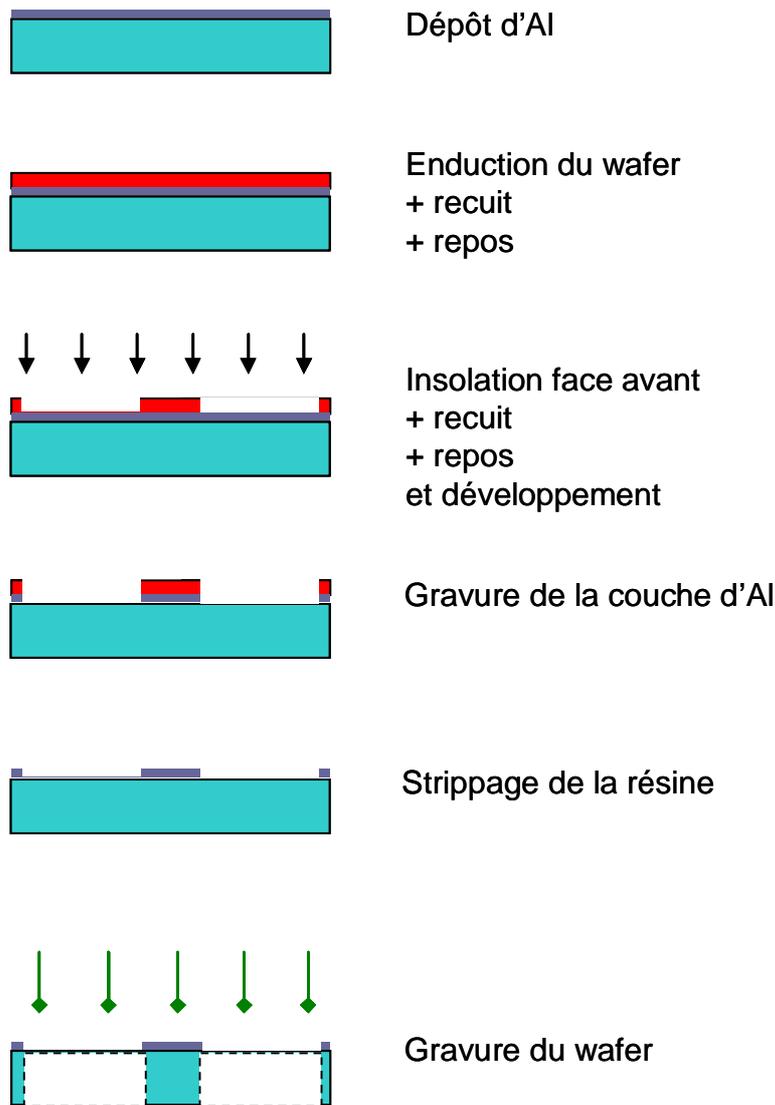
Il a donc fallu pour réaliser ce collage faire un dépôt sur les parties entourant les microcapteurs. Pour cela un masque de protection en silicium permettant de cacher les zones à protéger des dépôts de chrome et d'or a été créé (fig. 59). La difficulté de cette technique réside dans la qualité de l'alignement pour éviter de court-circuiter la piste de platine avec le dépôt d'or.



**Figure 59 : Image du cache (vert) des microcapteurs.**

Ce masque en silicium est réalisé par DRIE. Il sera placé manuellement à l'aide d'un microscope sur les zones du support à protéger.

Un masque en verre a été réalisé en premier lieu pour définir les motifs à graver dans le « shadow-mask ». Une couche d'aluminium de 200 nm est déposée par pulvérisation cathodique RF magnétron. Puis, une photolithographie est ensuite réalisée afin de libérer les motifs à graver dans le silicium. L'aluminium découvert est ensuite gravé grâce à une solution de gravure spécifique (acide nitrique + acide acétique glacial + acide orthophosphorique) puis la résine est retirée dans de l'acétone (fig. 60). Le wafer est alors gravé, les zones encore recouvertes d'aluminium correspondent aux parties qui cacheront les microcapteurs.



***Figure 60 : Flowchart du process de fabrication du shadow-mask.***

Suite aux dépôts de Cr-Au les deux wafers sont ensuite placés dans l'enceinte mise sous vide. Une force de 4000 N pendant plusieurs heures est ensuite appliquée contre les deux wafers à assembler.

Les microsystèmes obtenus par cette méthode ont été peu satisfaisants. Une partie des dispositifs s'est décollée lors de la découpe. On a également constaté que les couches de  $WO_3$  avaient subies des dégradations semblables à celles constatées lors de la soudure anodique. On a alors rapidement évoqué l'hypothèse d'une mauvaise adhérence du film sur le Pyrex qui lors des contraintes physiques subies pendant le collage se décolle.

On a pu en déduire que contrairement aux capteurs habituellement déposés au laboratoire sur silicium ou silice, le Pyrex a l'inconvénient d'avoir une mauvaise interface avec le  $WO_3$ . Il a donc fallu envisager une solution pour palier à ce problème d'adhérence.

Par la suite, une couche d'accroche et un recuit ont donc été utilisés pour améliorer l'adhérence de la couche sensible sur le substrat en Pyrex. Les matériaux les plus utilisés pour

l'adhérence des couches minces sont le titane et le chrome. Le titane étant déjà utilisé pour permettre l'accroche du platine il a été le premier envisagé.

### III.2 Assemblage couvercle Pyrex et support

Avant d'effectuer le bonding du couvercle en Pyrex sur le support, un nouveau support comportant les microcapteurs a été réalisé.

Les étapes de la réalisation des microcapteurs sont similaires à celles présentées dans le paragraphe I, à la différence qu'un film mince de titane a été déposé sur les électrodes de platine avant le dépôt du film  $WO_3$ .

Ce film dont l'épaisseur ne dépasse pas 5 nm a pour but de favoriser l'adhérence entre le Pyrex et le trioxyde de tungstène. Il est important néanmoins de prendre en considération le risque de court-circuit entre les électrodes d'où le choix d'un film très mince non continu de titane. Une série de mesures de la résistance entre les électrodes de platine du microcapteur recouvertes de titane pour différents temps de dépôt a été menée dans cet objectif. Les résultats ont permis de mettre en évidence l'absence de modification de la valeur de la résistance entre des électrodes vierges et des électrodes couvertes de titane de quelques nm d'épaisseur.

Enfin les nouveaux microcapteurs confectionnés ont ensuite été recuits sous air à  $400^\circ C$  pendant 1h30 afin de stabiliser les couches et donc d'améliorer encore l'adhérence du  $WO_3$  sur le Pyrex.

Le collage a ensuite pu être réalisé. Nous avons choisi de procéder par collage or-or comme dans le cas du silicium. Ceci toujours dans le but de minimiser les contraintes sur la couche sensible. Cette fois-ci, afin de contrer le décollement des deux parties du microsystème lors de la découpe, nous avons tout d'abord effectué une compression de 4000 N sous vide à température ambiante pendant 10 minutes pour faire un pré-collage. Elle a été suivie d'une nouvelle compression de 30000 N sous une presse hydraulique pendant 10 minutes sous atmosphère ambiante afin d'améliorer l'adhérence des deux couches pré-collées.

L'ensemble obtenu est ensuite découpé à la scie diamantée sous eau distillée.

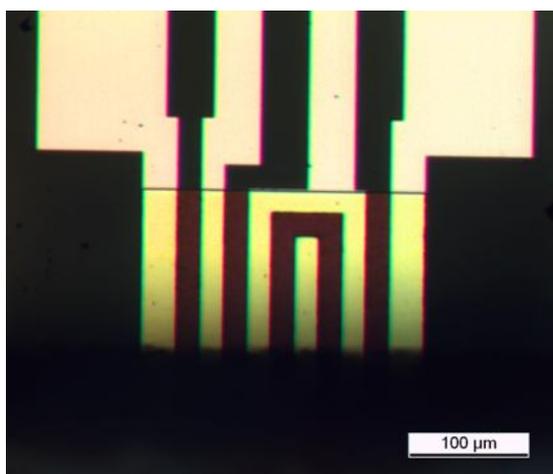
Grâce à cette méthode mise en place au MIMENTO, les deux parties (couvercle + substrat) sont restées parfaitement solidaires (fig. 61).



**Figure 61 : Photographie du microsysteme Pyrex-Pyrex.**

Les microsystemes réalisés selon ce procédé ont conservé leur couche sensible comme on peut le voir sur l'image prise par microscope optique (fig. 62). Ce qui permettra la caractérisation sous gaz. La partie noire recouvrant le microcapteur correspond au couvercle de Pyrex. La couche ne semble pas être altérée contrairement aux couches obtenues après collage du microsysteme Pyrex-silicium.

De plus, la méthode de collage a permis d'obtenir des microsystemes entiers sans que les deux parties ne se détachent l'une de l'autre comme cela avait été le cas pour le couvercle silicium.



**Figure 62 : Image microscope de la couche de  $WO_3$  du microsysteme Pyrex-Pyrex.**

La plupart de ces étapes ont été réalisées en salle blanche de classe 1000 à la centrale MIMENTO de l'institut FEMTO-ST à Besançon avec la précieuse aide des ingénieurs. Les dépôts ont été réalisés sous plafond soufflant au laboratoire IM2NP à Marseille.

#### **IV. Conclusion**

La gravure du silicium a été aisée et précise grâce à l'utilisation de la méthode DRIE. On a pu ainsi obtenir des fenêtres bien définies et des microcanaux de faible rugosité en peu de temps. L'assemblage s'est par contre révélé difficile car les contraintes impliquées par la soudure anodique ainsi que celles de la soudure or-or suivies du sciage n'ont pas permis de préserver la couche sensible indispensable au fonctionnement du microcapteur de gaz.

De plus le collage or-or par compression à 4000 N n'a pas suffi à souder le microsystème. Ceci peut s'expliquer par la différence de résistance mécanique des deux wafers dont les interfaces doivent physiquement concorder le plus possible pour pouvoir s'assembler lors de la compression. La soudure anodique aurait été la meilleure solution s'il avait été possible d'introduire la couche sensible après assemblage.

Dans le cas de la réalisation du microsystème Pyrex-Pyrex le seul problème serait la gravure des fenêtres qui est très grossière. Mais ceci n'a pas d'impact sur le bon fonctionnement du microsystème. La gravure du microcanal est complexe et engendre des défauts en surface du wafer lors de l'attaque du HF qui attaque la moindre parcelle microscopique de Pyrex non recouverte d'or. Ceci aurait pu compromettre le collage qui nécessite des surfaces très propres et lisses. La technique de double compression a finalement permis d'assurer l'assemblage des deux wafers et préserver l'intégralité des microcapteurs de gaz présents dans le microcanal. L'avantage d'avoir deux wafers de même nature donc de même résistance mécanique a été de limiter les effets de contraintes mécaniques présentes lors de la compression. Ces contraintes peuvent déformer les matériaux à leur interface et alors altérer la couche d'accroche en or, donc le collage, ainsi que les couches de platine et de trioxyde de tungstène si celles-ci présentent une trop faible adhérence. L'ensemble a pu être préservé. Le choix de la couche d'adhérence en titane et du recuit ont permis d'améliorer l'adhérence des couches et ont donc participé en grande partie au succès de cette étape très délicate.



## **CHAPITRE 4 :**

### **Caractérisation thermique du microsysteme**



Une fois les microsystèmes fabriqués, comme décrits dans le chapitre précédent, nous les avons caractérisés thermiquement et électriquement. Ces caractérisations ont été réalisées pour :

- le support seul muni des microcapteurs,
- le microsystème entier (support Pyrex +couvercle silicium).

Dans ce chapitre, nous allons décrire la caractérisation thermo-résistive qui a été d'abord réalisée afin de calibrer le dispositif de chauffage intégré.

Puis la mesure du gradient thermique a été menée à l'aide de différentes méthodes de mesure de température. La première méthode consiste à mesurer la résistance de la piste de chauffage opposée à la piste alimentée de température connue. Et la seconde méthode est une mesure de la température le long du microcanal (sans puis avec couvercle) en surface du support par caméra infrarouges. Ces résultats seront comparés à la simulation afin d'en valider les différents paramètres.

## **I. Calibration du microchauffage**

Les microcapteurs de gaz réalisés sont munis d'un chauffage intégré constitué d'une piste en platine. Cette piste doit être « calibrée » afin de prévoir la température du microcapteur qui sera par la suite alimenté. Pour cela, il suffit de connaître la relation liant la mesure de sa résistance chauffée et sa température.

### I.1 Mesures de la résistance en fonction de la température

La température de la piste de chauffage et sa résistance électrique sont reliées par la relation de Callendar-Van Dusen :

$$R(T) = R_0(1 + AT + BT^2 + \dots) \approx R_0(1 + AT) = R_0 + \alpha R_0 T \quad (25)$$

$$a = \alpha R_0$$

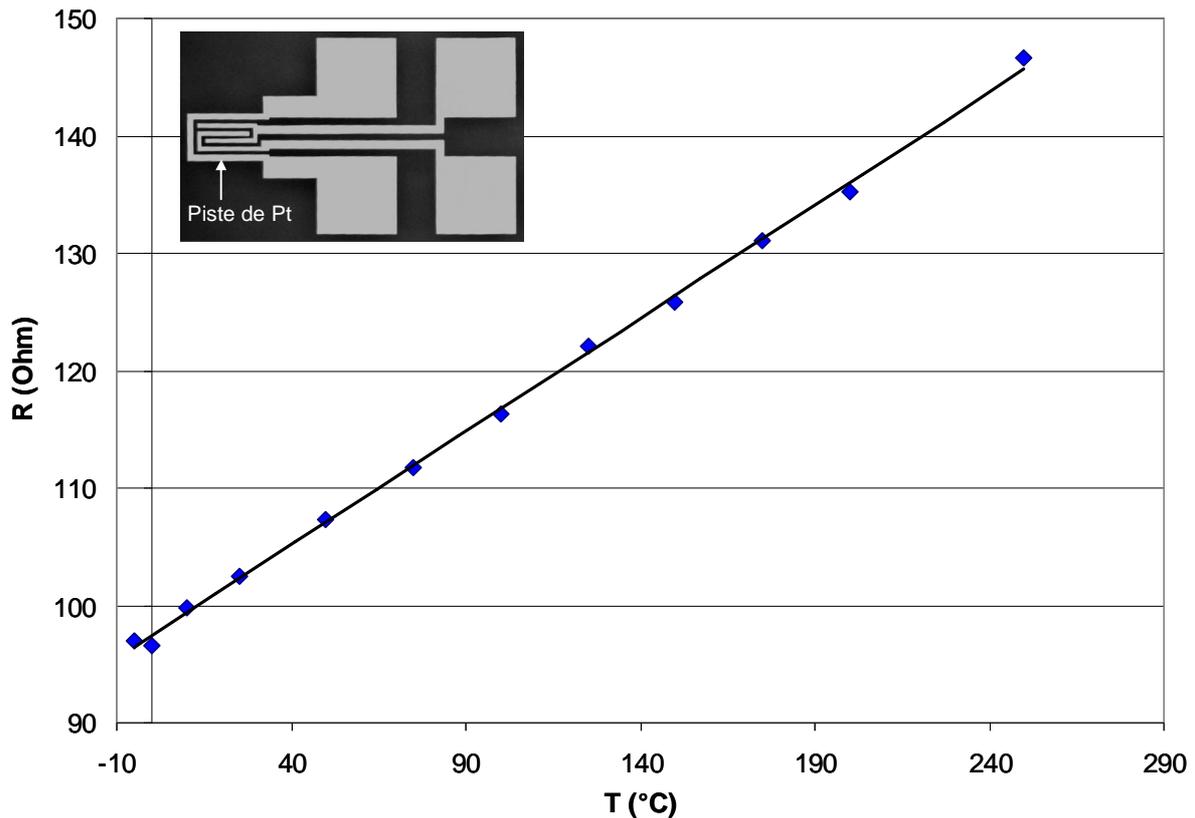
$$b = R_0$$

avec  $\alpha$  le coefficient de température de la résistance

Dans la gamme de température dans laquelle nous travaillons, on peut considérer cette relation comme linéaire (eq. 25).

Pour déterminer les coefficients de cette équation la résistance électrique doit être mesurée en même temps que l'on fixe la température du platine par un dispositif indépendant.

L'échantillon à caractériser a été placé dans une enceinte thermostatée, puis nous avons mesuré la résistance de la piste de platine pour des températures allant de  $-5^\circ\text{C}$  à  $250^\circ\text{C}$  (fig. 63).



***Figure 63 : Variation de la résistance électrique de la piste en Pt en fonction de la température.***

On obtient un très bon facteur de régression linéaire ce qui démontre expérimentalement la linéarité de la relation  $R(T)$  dans la gamme de température considérée.

Le tableau 12 répertorie les différentes valeurs de constantes trouvées pour deux pistes de longueurs différentes.

***Tableau 12 : Coefficients thermoélectriques caractéristiques des pistes en Pt pour des températures T exprimées en °C.***

<i>Piste étudiée</i>	<i>P1</i>	<i>P2</i>
<i>Longueur (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	960	2370
<i>Epaisseur Pt (nm)</i>	100,9	91,3
<i>a (<math>\Omega \cdot \text{K}^{-1}</math>)</i>	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$4,09 \cdot 10^{-3}$
<i>b=R<sub>0</sub> (<math>\Omega</math>)</i>	$9,74 \cdot 10^1$	$2,15 \cdot 10^1$
<i><math>\alpha</math> (<math>\text{K}^{-1}</math>)</i>	$1,98 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$

Cette étude nous a permis : d'établir une relation entre la température (T) et la résistance (R) de la piste et de montrer que le comportement est linéaire comme le prévoyait la théorie.

La relation  $R(T)$  démontrée va être utilisée pour déterminer la puissance électrique à appliquer au microchauffage en fonction de la température désirée. Elle aura également un rôle dans la détermination du gradient thermique.

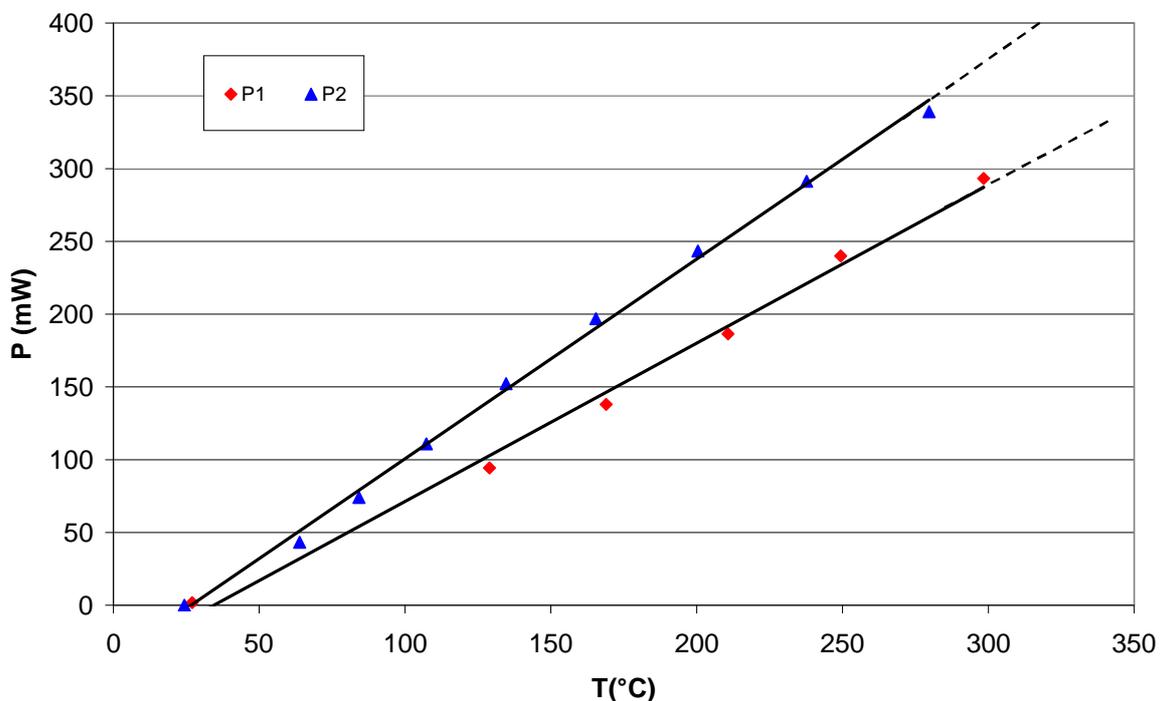
## I.2 Variation de la puissance électrique en fonction de la température du microchauffage

La température du microcapteur est choisie en appliquant une tension aux bornes de la piste en Pt servant de chauffage.

Sur la figure 64 nous avons représenté la puissance d'alimentation de la piste en fonction de la température désirée pour les deux pistes calibrées.

L'appareil utilisé pour ces mesures est un sourcemètre Keithley 2400. Il permet de chauffer la résistance de platine en appliquant une tension tout en mesurant le courant qui la traverse de façon très précise. Le logiciel utilisé pour l'enregistrement des valeurs est HPVÉE.

En connaissant précisément leur courbe de variation  $R(T)$  et la valeur de la tension d'alimentation, on a pu retrouver la courbe de  $P(T)$ .  $P$  étant la puissance d'alimentation nécessaire au chauffage.



**Figure 64 : Puissance d'alimentation déterminées en fonction de la température de chauffage.**

Dans le cas de la piste P1 la puissance électrique varie entre 125 mW et 280 mW pour un chauffage compris entre 150°C et 300°C respectivement (fig. 64). Pour la piste P2, plus longue, la puissance nécessaire au chauffage pour une même température est plus importante

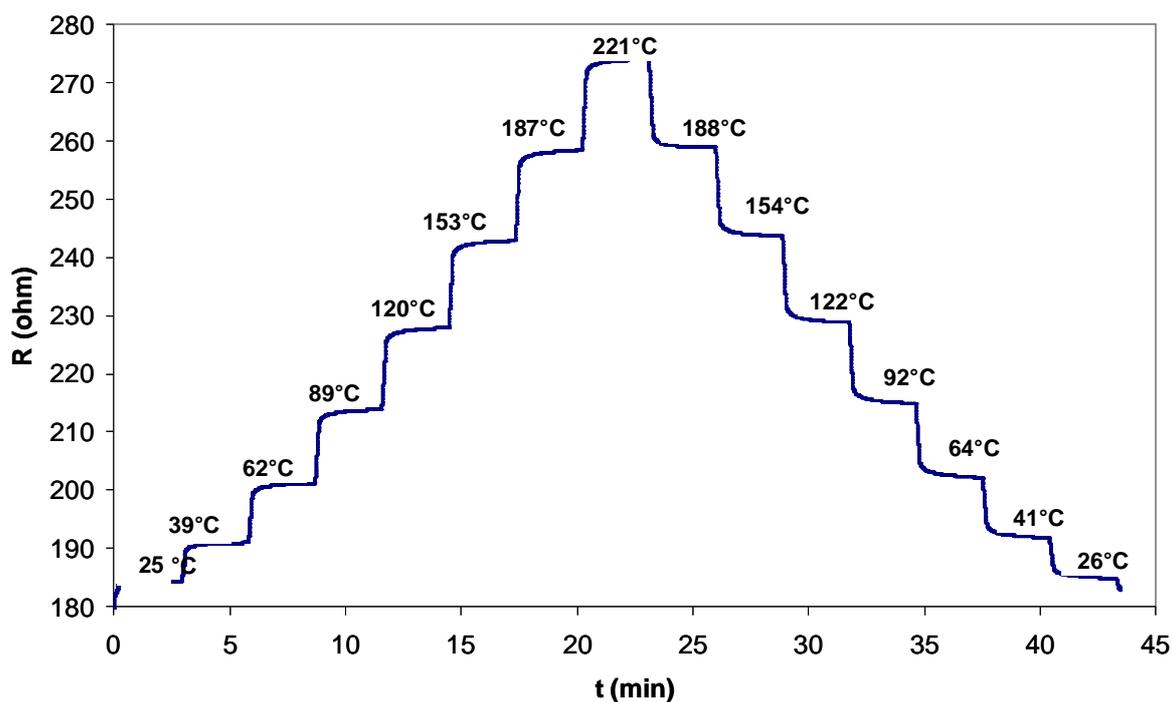
car la résistance est plus élevée. Une puissance de 380 mW environ sera nécessaire pour un chauffage à 300°C.

La puissance nécessaire au chauffage de notre microcapteur de gaz est relativement importante par rapport aux dispositifs référencés dans la littérature [68, 69, 70]. Néanmoins, ce point pourrait par la suite être facilement amélioré par la création d'une membrane sous le chauffage permettant de limiter la dissipation de la chaleur.

A partir de ces données expérimentales il sera possible de choisir la température à appliquer en chauffage en utilisant la puissance électrique qui lui est attribuée.

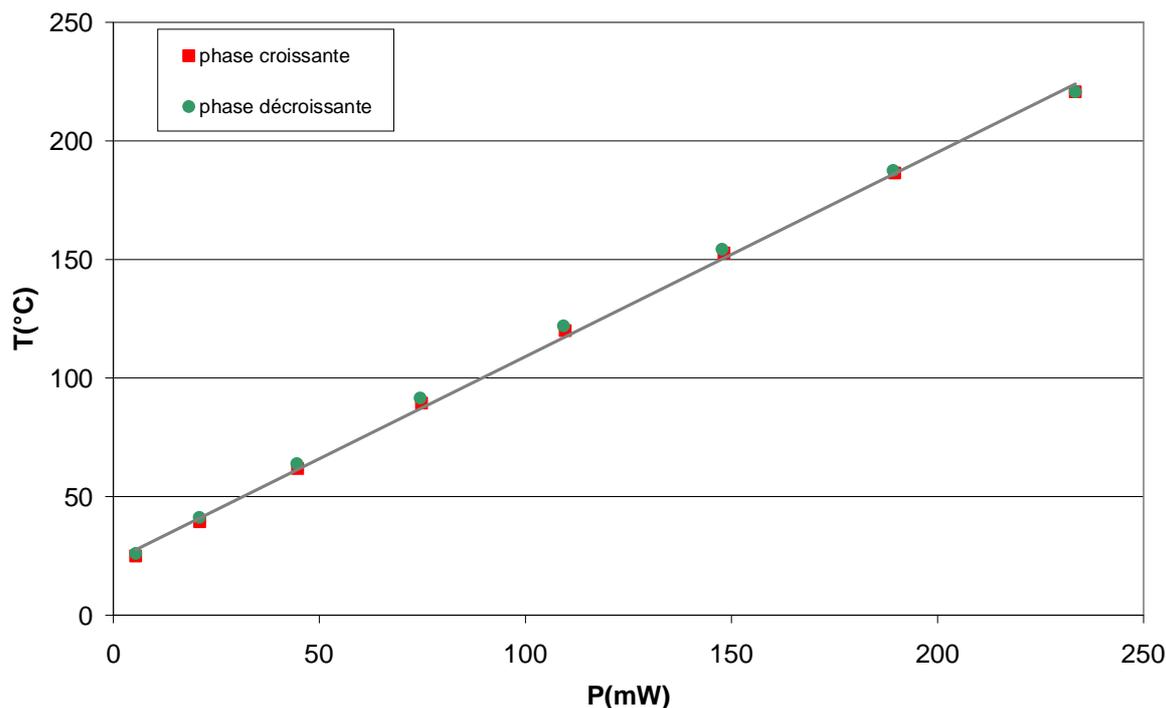
### I.3 Etude de la reproductibilité du système de chauffage

Le dispositif de chauffage a été caractérisé en fonction du temps. Ces tests ont été réalisés dans le but de mettre en évidence la capacité du dispositif à se stabiliser en température lorsque la consigne varie. Pour cela il a été soumis à des rampes de tensions d'alimentation entre 0 V et 9 V correspondant à différentes puissances. La courbe de variation de la résistance de la piste caractérisée (directement liée à la température du platine) est présentée figure 65.



**Figure 65 : Stabilité et reproductibilité de la résistance de chauffage pour des paliers de tension de 3 minutes.**

A partir de ces données la variation de la température a été tracée dans la phase croissante puis décroissante des rampes de puissance (fig. 66).



**Figure 66 : Reproductibilité de la température en fin de palier (fig. 65) pour des puissances d'alimentation croissantes puis décroissantes.**

On constate sur le graphique que l'évolution de la température est linéaire en fonction de la puissance électrique et qu'il ne présente pas d'hystérésis. Nous en avons déduit que pour nos mesures, le dispositif de chauffage était reproductible.

Ces trois étapes de l'étude thermo-résistive du microchauffage intégré ont permis de déterminer les équations de calibration  $P(T)$ . Grâce à ces équations il sera possible par la suite de choisir la température à imposer au chauffage intégré à partir de la puissance électrique appliquée. Ces résultats expérimentaux nous donnent également accès aux propriétés du platine déposé en couche mince telles que la conductivité électrique et la conductivité thermique.

#### I.4 Détermination de la conductivité thermique du platine en couche mince

Les équations de calibration des pistes de platine nous ont permis de déterminer la conductivité électrique du platine qui a été déposé lors de la réalisation du microchauffage (eq. 25). La formule de Wiedermann-Franz permet également de déduire de ces expressions la conductivité thermique du matériau (eq. 26) [71]. Elle est définie par le rapport entre la conductivité thermique et la conductivité électrique. Donc, en déduisant la conductivité électrique des mesures précédentes il est possible de calculer les valeurs expérimentales de la conductivité thermique en fonction de la température.

$$\frac{\lambda}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T = \angle \times T \quad (26)$$

avec  $\angle$  le nombre de Lorentz

En considérant l'équation reliant la résistance du matériau déposé (platine) et sa résistivité électrique (eq. 26), on peut exprimer la conductivité électrique en fonction de R(T) (eq. 27). Puis en utilisant la formule de Wiedermann–Franz, on en déduit l'expression de la conductivité thermique en fonction de T (eq. 28).

$$R(T) = \rho(T) \times \frac{L}{S} \quad (27)$$

avec S la section de la piste de platine et L la longueur

D'où

$$\rho(T) = R(T) \times \frac{S}{L} \quad (28)$$

$$\sigma(T) = \frac{1}{\rho(T)} = \frac{L}{R(T) \times S} \quad (29)$$

$$\lambda(T) = \sigma(T) \times \angle \times T \quad (30)$$

$$\text{avec } \angle = \frac{\pi^2 k^2}{3e^2} = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-1}$$

Ces équations sont valables pour T exprimée en K.

R : résistance de la piste  
 $\rho$  : résistivité électrique  
L : longueur de la piste  
S : aire de la section de la piste  
 $\sigma$  : conductivité électrique  
 $\lambda$  : conductivité thermique  
 $\angle$  : nombre de Lorentz  
k : constante de Planck  
e : charge de l'électron

Les valeurs de la conductivité thermique du platine ( $\lambda_{Pt}$ ) en couche mince déterminées à partir des mesures sont présentées dans le tableau 13.

**Tableau 13 : Conductivité thermique du platine déposé en fonction de la température du métal.**

$T(^{\circ}C)$	20	150	200	250	300
$\lambda_{Pt} (W.m^{-1}.K^{-1})$	28	30	32	33	34

D'après l'article de Sabaté [72], la conductivité thermique du platine, à l'origine égale à  $72 W.m^{-1}.K^{-1}$ , pourrait descendre jusqu'à  $40 W.m^{-1}.K^{-1}$  dans le cas de films minces. Pour un dépôt de 250 nm réalisé par pulvérisation, une conductivité de  $56 W.m^{-1}.K^{-1} \pm 10$  a été mesurée. Nos microcapteurs ont permis de déterminer précisément la valeur expérimentale de la conductivité thermique du platine en couche mince que l'on a déposé. Dans notre cas, elle est d'environ  $34 W.m^{-1}.K^{-1}$  à 573 K (300°C). On constate donc un écart d'un facteur légèrement supérieur à deux entre la valeur théorique valable dans le cas du platine massif et les couches minces. L'écart avec la mesure réalisée par Sabaté *et al.* est probablement dû à la différence entre les paramètres de dépôt ainsi que du recuit (non précisé dans l'article).

Les valeurs que j'ai déterminées pour chaque température ont été utilisées pour définir le modèle théorique du chauffage dans les simulations thermiques présentées précédemment au chapitre 2 (p. 22).

Ces résultats montrent l'intérêt d'étudier le comportement thermoélectrique des microcapteurs. Son fonctionnement dépend entièrement du matériau utilisé, de la méthode avec laquelle il a été déposé et de l'épaisseur choisie.

## **II. Mesures du gradient thermique le long du support**

Deux méthodes ont été utilisées pour mesurer la température entre l'entrée et la sortie du microcanal :

- par mesure des résistances électriques de part et d'autre du microcanal,
- par mesure directe de la température réalisée par une caméra Infrarouges.

Les mesures décrites ci-dessous ont été réalisées le long du microcanal en surface du support sans couvercle.

L'échantillon caractérisé est placé sur un socle en téflon de 1 cm d'épaisseur dont le rôle est d'isoler thermiquement le support sur sa face inférieure comme c'était le cas dans le modèle simulé. Le choix du téflon a été orienté par sa très faible conductivité thermique de  $0,25 W.m^{-1}.K^{-1}$ .

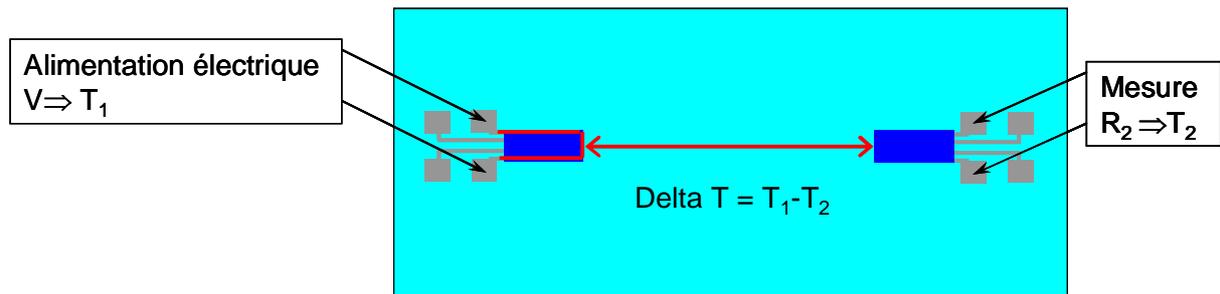
### **II.1 Mesures indirectes via la résistance le long du microcanal (sans couvercle)**

La piste de platine de la cellule 1 est alimentée avec une puissance qui correspond à une température fixée  $T_1$ .

La piste de platine de la cellule 2 n'est pas alimentée et sera alors utilisée comme sonde de température.

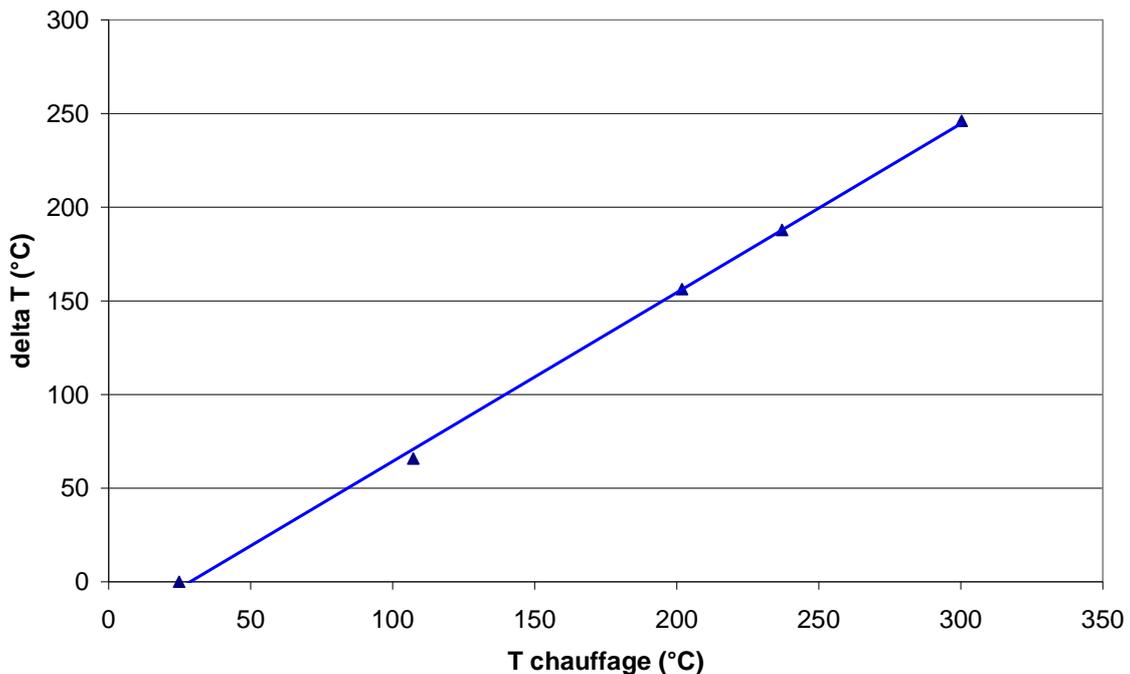
Cette mesure permettra de mettre en évidence l'existence d'un gradient thermique, entre l'entrée du microcanal (cellule 2) et la sortie du microcanal (cellule 1) si il y avait un couvercle (fig. 67). Rappelons que le phénomène de *thermal creep* responsable de la mise en place du flux dans le microcanal ne peut avoir lieu que s'il existe un gradient thermique entre l'entrée et la sortie de ce dernier.

Les résultats obtenus permettront également de valider les premières simulations réalisées sur support de Pyrex.



**Figure 67 : Schéma du principe de mesure du gradient thermique le long du microcanal sans couvercle.**

Les deltas T mesurés par cette méthode sont représentés sur la figure 68 pour différentes températures  $T_1$ .



**Figure 68 : Mesures de delta T à partir des dispositifs de chauffage.**

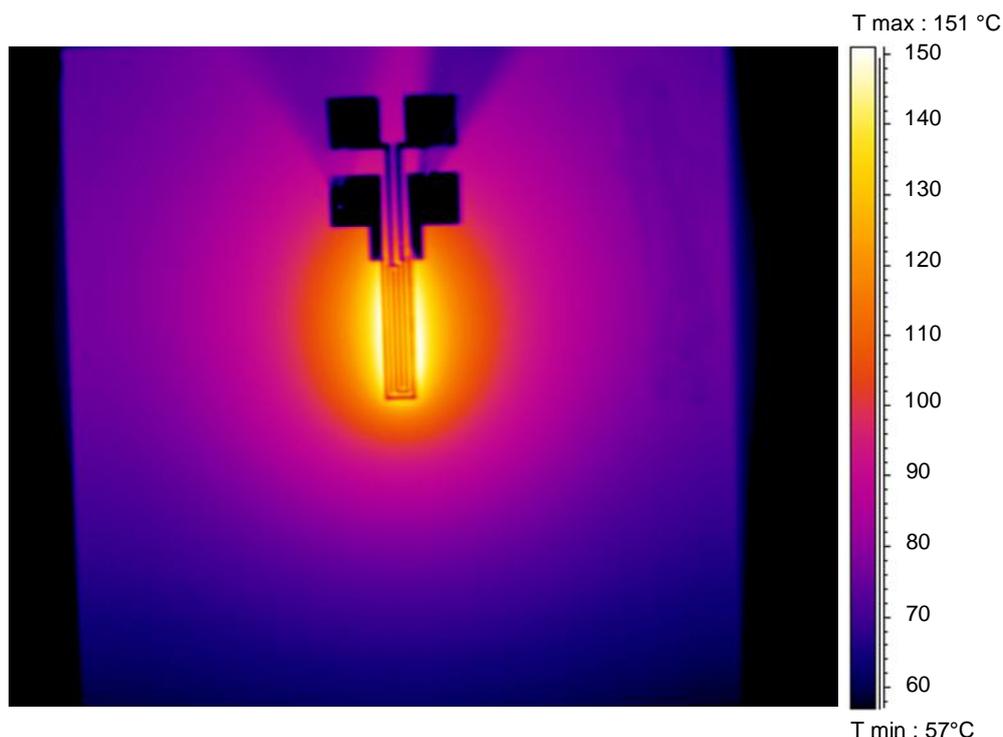
On constate une variation linéaire du delta T en fonction de la température fixée  $T_1$ . Comme prédit lors des simulations, on constate que le gradient mis en évidence à travers ces mesures est élevé.

Cette méthode de mesure est intéressante car elle nécessite de connaître uniquement la courbe de calibration des deux pistes testées. Néanmoins, elle a l'inconvénient de ne pas renseigner sur le profil de température existant le long du support. Pour cela la deuxième méthode a été utilisée en mesurant directement la température sur l'ensemble du support par caméra infrarouges.

## II.2 Mesures par caméra infrarouges le long du microcanal (sans couvercle)

Pour effectuer des mesures par caméra infrarouges (IR) il est nécessaire de connaître les caractéristiques des matériaux observés. Dans notre cas, le Pyrex est le matériau principal. La transmission et l'émissivité du matériau sont les valeurs à prendre en compte. La transmission a été fixée à 1 et l'émissivité à 0,90. Elles correspondent aux données pour la silice à 25°C [73].

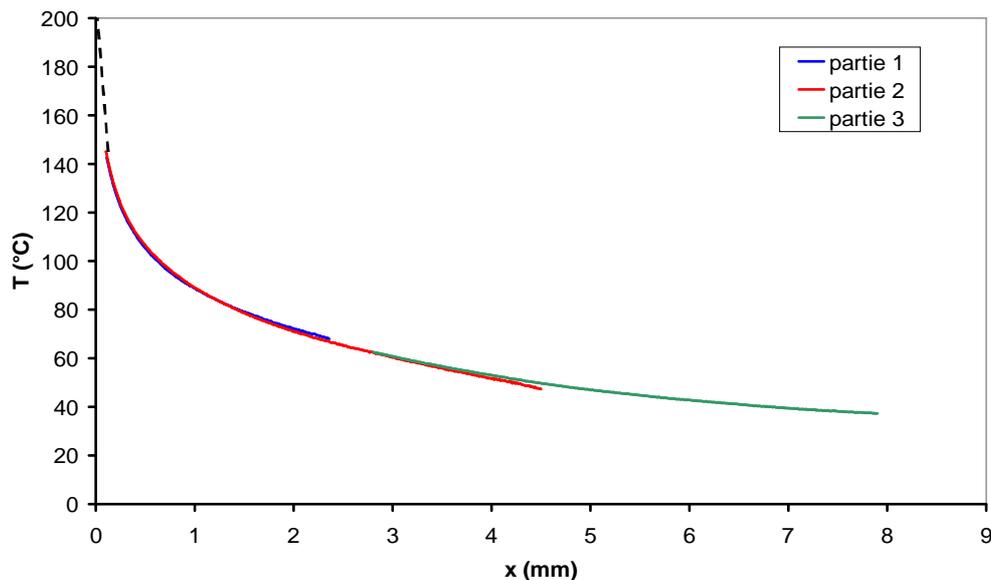
Lors de ces analyses, nous avons constaté que la température de la piste chauffée ne pouvait pas être mesurée (fig. 69). En effet, les paramètres de mesure de la caméra ont été adaptés à la mesure sur le Pyrex et non pas sur le platine qui a des caractéristiques très différentes ( $\varepsilon_{pt} \approx 0,05$ ). De plus, le fait que le platine reflète la quasi-totalité des rayons IR empêche la mesure de la température (mesure noire) avec ces paramètres. Il en résulte que seule la température à proximité de la piste a pu être déterminée. La température de la piste a donc été définie comme étant la température imposée par l'alimentation du chauffage intégré ( $T_1$ ).



**Figure 69 : Image par caméra IR du support pour une température de la piste fixée à 200°C.**

Les mesures ont été effectuées en trois parties car l'objectif de la caméra était trop petit pour pouvoir observer la totalité du support qui mesure 1,36 cm. L'intérêt de cela fut de pouvoir choisir un calibre adapté à chaque partie et d'avoir une meilleure résolution.

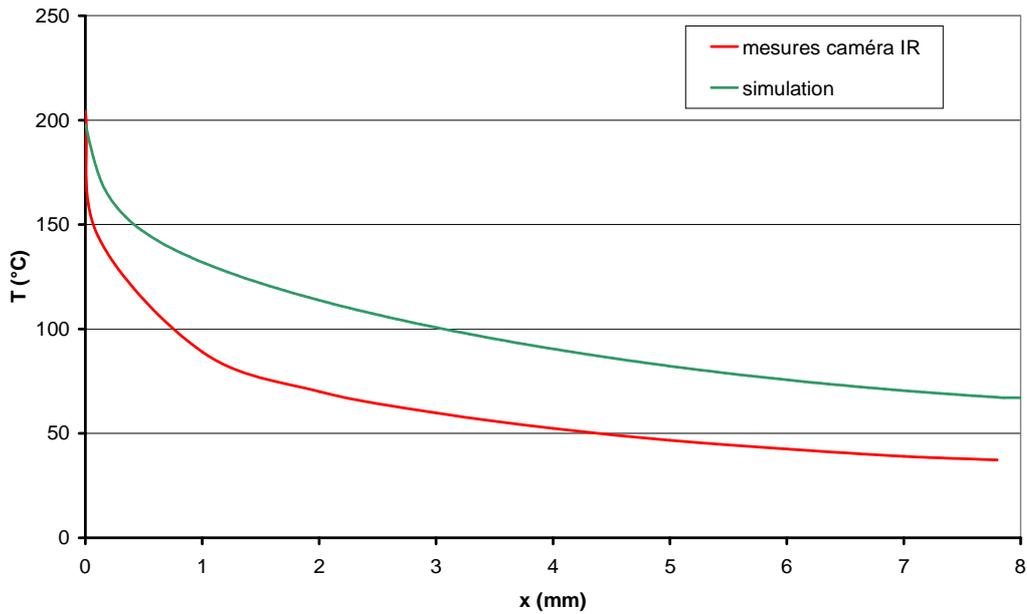
Un exemple de profil obtenu dans le cas d'un chauffage à 200°C (fig. 69) est présenté figure 70. Les trois mesures effectuées le long du microcanal sans couvercle sont représentées en trait plein. Une extrapolation de la courbe a été réalisée jusqu'au point  $x=0$  qui correspond à la piste chauffée à 200°C.



**Figure 70 : Profil du gradient thermique mesuré par caméra IR pour un chauffage à 200°C.**

### II.3 Validation des résultats de mesure du gradient thermique

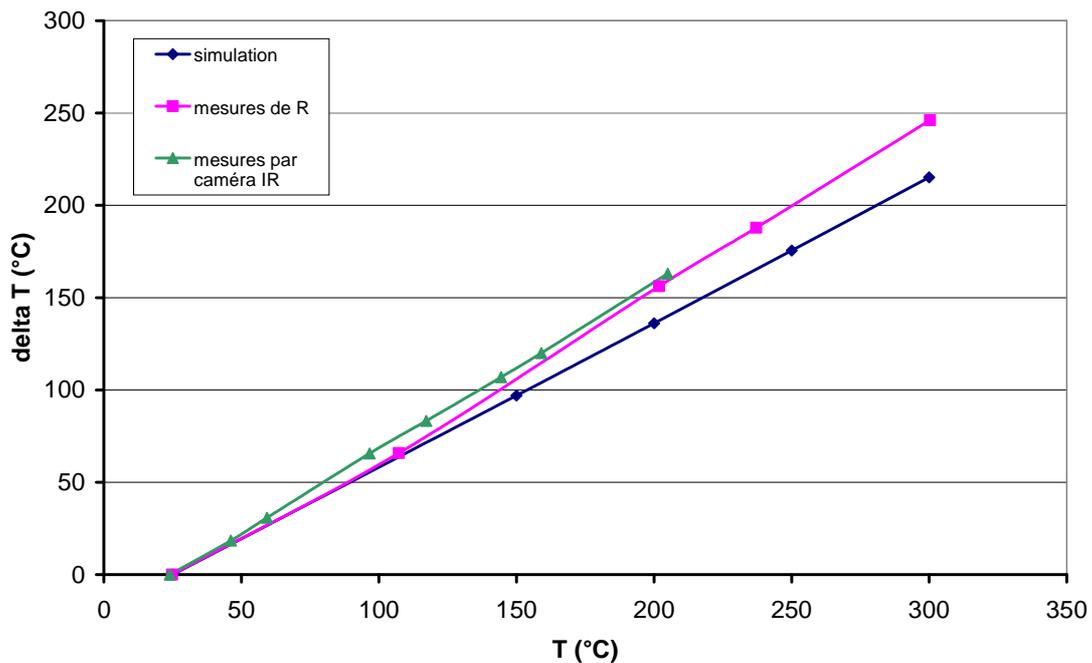
Afin de confirmer la fiabilité des mesures par caméra IR et de s'assurer du choix des paramètres et des calibres utilisés nous avons comparé le profil thermique mesuré par caméra IR au profil calculé à partir du modèle en Pyrex sans couvercle (fig. 71).



**Figure 71 : Comparaison du profil de température mesuré par caméra IR par rapport au profil simulé à 200°C.**

Nous pouvons noter que les deux courbes ne se superposent pas, bien que l'évolution de la température suive une même tendance.

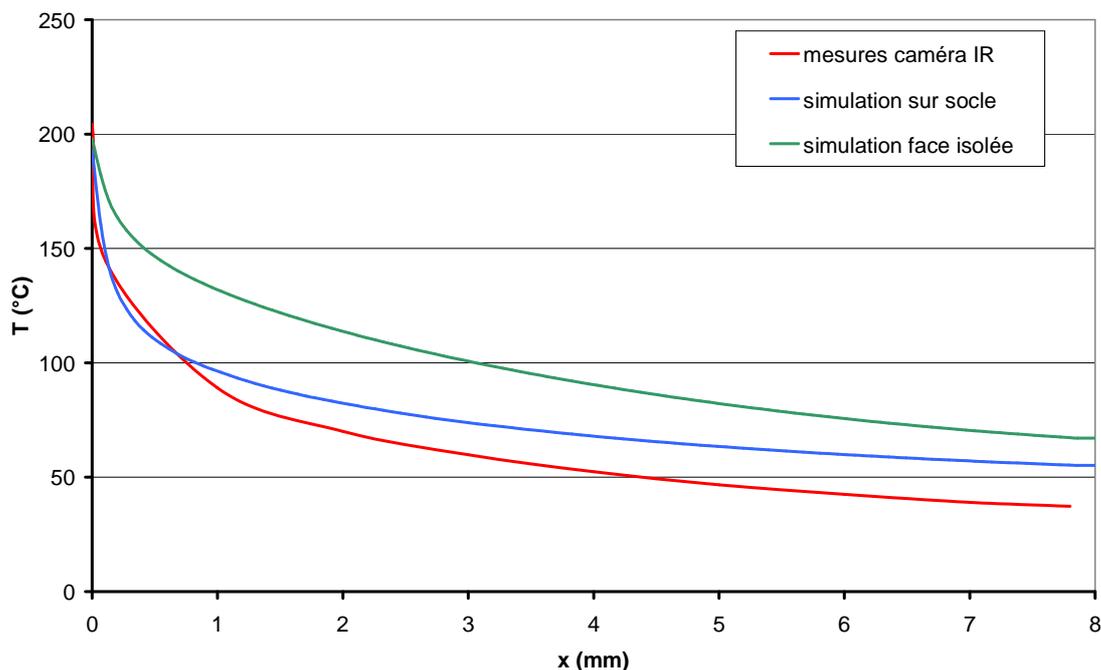
Afin de comprendre l'origine de cet écart de température entre les deux courbes nous avons choisi de représenter les deltas T (fig. 67) obtenus à partir des deux méthodes de mesures de température ainsi que ceux calculés avec le modèle (fig. 72) pour différentes températures de chauffage  $T_1$ .



**Figure 72 : Variation du gradient thermique (delta T) en fonction de la température du chauffage pour différentes méthodes.**

Les valeurs des deltas T obtenues par mesures électriques (R) et par caméra IR sont très proches pour chacune des températures. Cette constatation permet de valider les paramètres et la méthode de mesure par caméra IR.

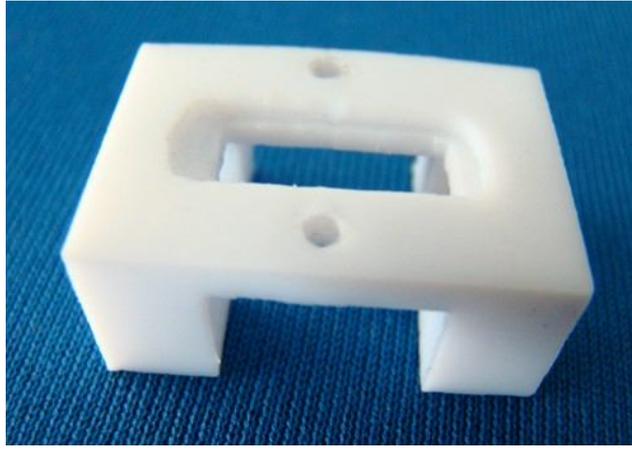
Il apparaît, par contre, un écart entre les valeurs mesurées et les valeurs simulées qui serait alors dû à une incohérence entre les paramètres du modèle du support et la réalité. Ceci pourrait s'expliquer par l'isolation imparfaite du socle en comparaison avec les simulations pour lesquelles l'isolation est définie comme totale. Pour confirmer cette hypothèse de nouvelles simulations ont été réalisées en intégrant comme nouveau paramètre le socle en téflon utilisé lors des mesures (fig. 73).



**Figure 73 : Profil de température le long du support par simulation avec et sans socle et par mesures caméra infrarouges.**

Cette comparaison montre que le socle en téflon n'est pas un assez bon isolant thermique, et donc mal adapté à notre application.

Un nouveau socle a donc été conçu afin de s'affranchir des pertes dues au téflon et donc de se rapprocher du cas idéal dans lequel le socle n'influence pas le fonctionnement du microsystème. Un socle de téflon plaçant le support en suspension a été imaginé (fig. 74). Cette géométrie permet de minimiser le contact entre l'échantillon et le téflon et ainsi de limiter les pertes de chaleur induites par la conduction thermique dans le téflon.



**Figure 74 : Photographie du socle suspendu.**

Par la suite, la détermination expérimentale du gradient thermique dans le microcanal avec couvercle a été réalisée en utilisant ce socle que nous nommerons socle suspendu.

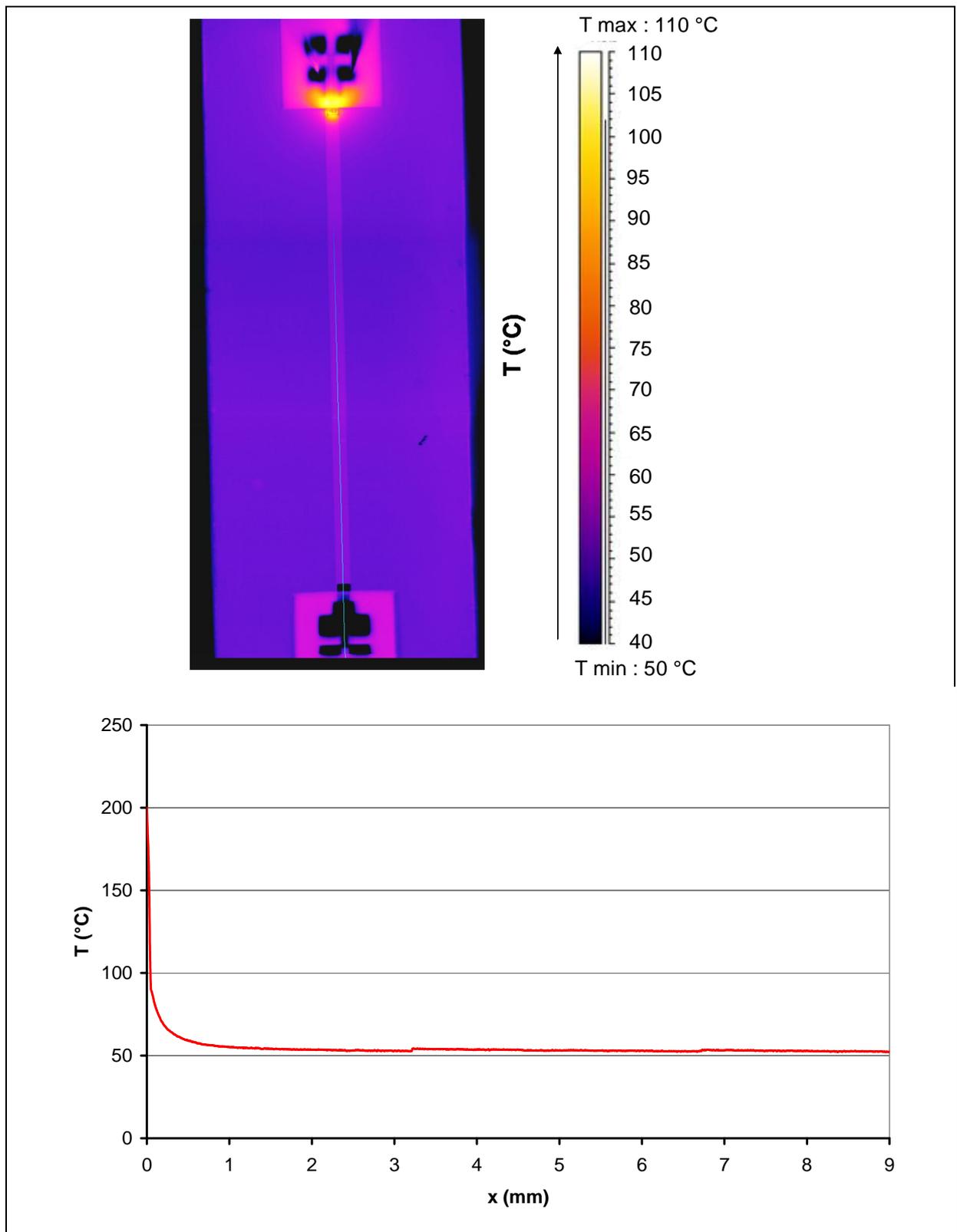
Ces mesures du gradient thermique le long du microcanal sans couvercle ont finalement permis de mettre en évidence l'existence d'un gradient thermique important qui est de l'ordre d'environ 140°C pour une température  $T_1$  de 200°C. Cela confirme les résultats obtenus à partir du modèle de la simulation. Cette partie conclut également sur l'importance du choix du socle avec lequel sera réalisée l'ensemble de l'étude du microsystème entier. Une isolation proche du cas idéal simulé doit être conservée afin d'éviter des modifications du gradient thermique qui influence le débit du pompage thermique attendu.

### **III. Mesures thermiques dans le microcanal du dispositif complet : support + couvercle**

L'existence d'un gradient thermique conséquent a été démontrée dans le cas où le microsystème ne comporte pas de couvercle. Pour notre application ce gradient thermique doit être conservé dans le cas du microsystème entier, c'est-à-dire avec couvercle.

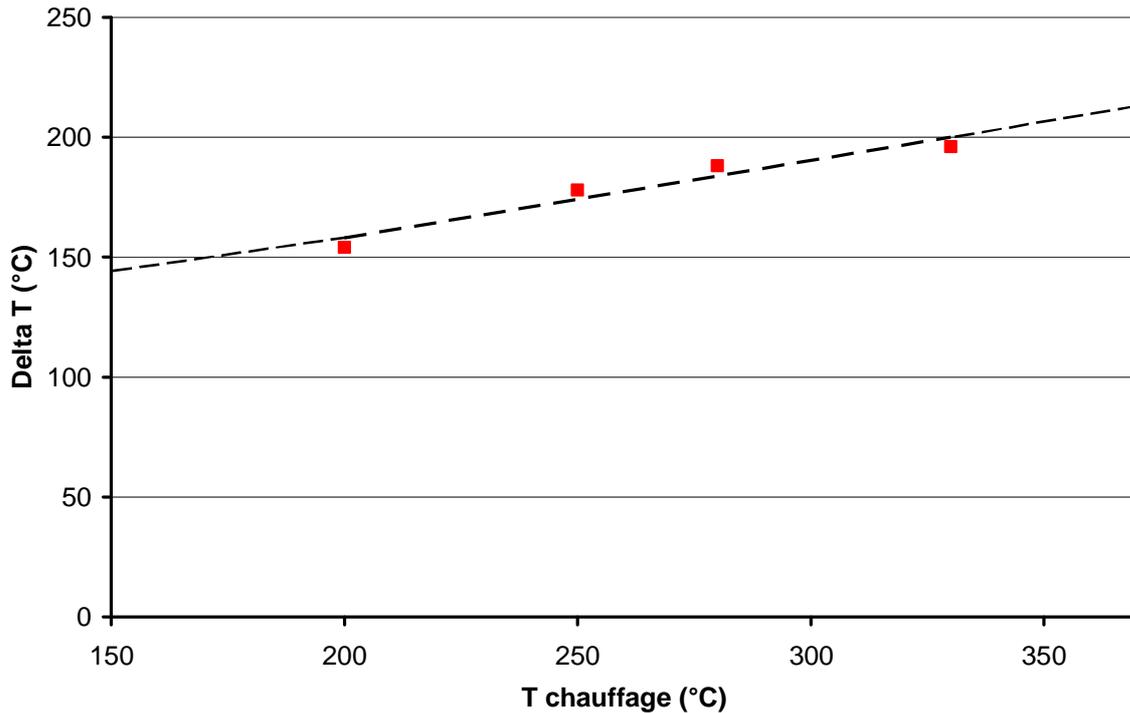
Le microsystème qui a été étudié lors de la suite des mesures thermiques est un microsystème avec un support Pyrex et un couvercle silicium assemblés par soudure anodique.

Les mesures par caméra infrarouges ont été réalisées pour différentes températures de chauffage. Un exemple de ces mesures réalisées pour un chauffage à 200°C est présenté figure 75.



**Figure 75 : Image et profil caméra infrarouges d'un microsystème Pyrex-silicium pour un chauffage à 200°C.**

L'allure du profil de température expérimental relevé correspond au résultat obtenu avec le modèle simulé. Le delta T à l'intérieur du microcanal est d'environ 150°C pour un chauffage à 200°C. Les mesures effectuées pour d'autres températures sont présentées sur la figure 76.



***Figure 76 : Gradients thermiques (delta T) le long du microcanal d'un microsystème Pyrex-silicium obtenus par caméra infrarouge en fonction de la température du chauffage intégré.***

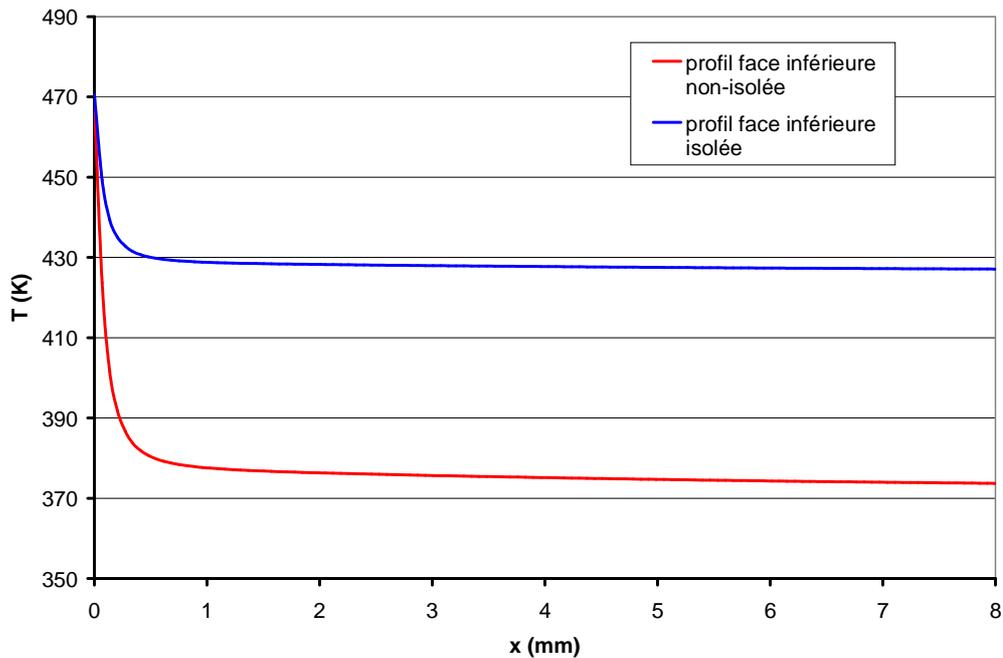
Le choix du socle a permis de conserver le delta T mesuré dans le cas sans couvercle. Ce gradient est suffisant pour induire un écoulement gazeux.

De nouvelles simulations ont été entreprises en considérant le nouveau socle suspendu. Ces simulations prennent en compte dans ce cas les échanges thermiques entre le bas du support et l'air.

#### **IV. Adaptation des modèles thermiques et microfluidiques**

##### IV.1 Optimisation des simulations thermiques

Afin de prendre en compte le nouveau socle dans les simulations, le modèle des microsystèmes Pyrex-silicium et Pyrex-Pyrex. Les dernières simulations considéraient la face inférieure totalement isolée. Le modèle a alors été amélioré en introduisant des pertes de chaleur à l'interface Pyrex/air sur la face inférieure. Les nouveaux profils obtenus ont la même forme mais un delta T très différent (fig. 77).



**Figure 77 : Simulation du profil thermique le long du microcanal pour un microsystème silicium-Pyrex chauffé à 473K isolé et non-isolé.**

D'après les nouveaux gradients déduits des simulations pour différentes températures on constate une augmentation par rapport au gradient préalablement calculé (tableau 14).

Il est donc important de négliger le socle où sera placé le microsystème et donc de faire un socle suspendu comme celui réalisé. De ce fait on néglige son influence et on augmente le gradient thermique donc le débit de l'écoulement qui sera généré par le chauffage.

**Tableau 14 : Comparaison des mesures de gradient thermique avec et sans isolation de la face inférieure du microsystème.**

<i>T de chauffage fixée (K)</i>	<i>Delta T max microsystème Pyrex- silicium (K)</i>		<i>Delta T max microsystème Pyrex-Pyrex(K)</i>	
	<i>Support isolé</i>	<i>Support non-isolé</i>	<i>Support isolé</i>	<i>Support non-isolé</i>
<b>473</b>	46	100	73	123
<b>523</b>	60	130	103	159
<b>573</b>	73	159	132	195
<b>623</b>	86	188	161	232

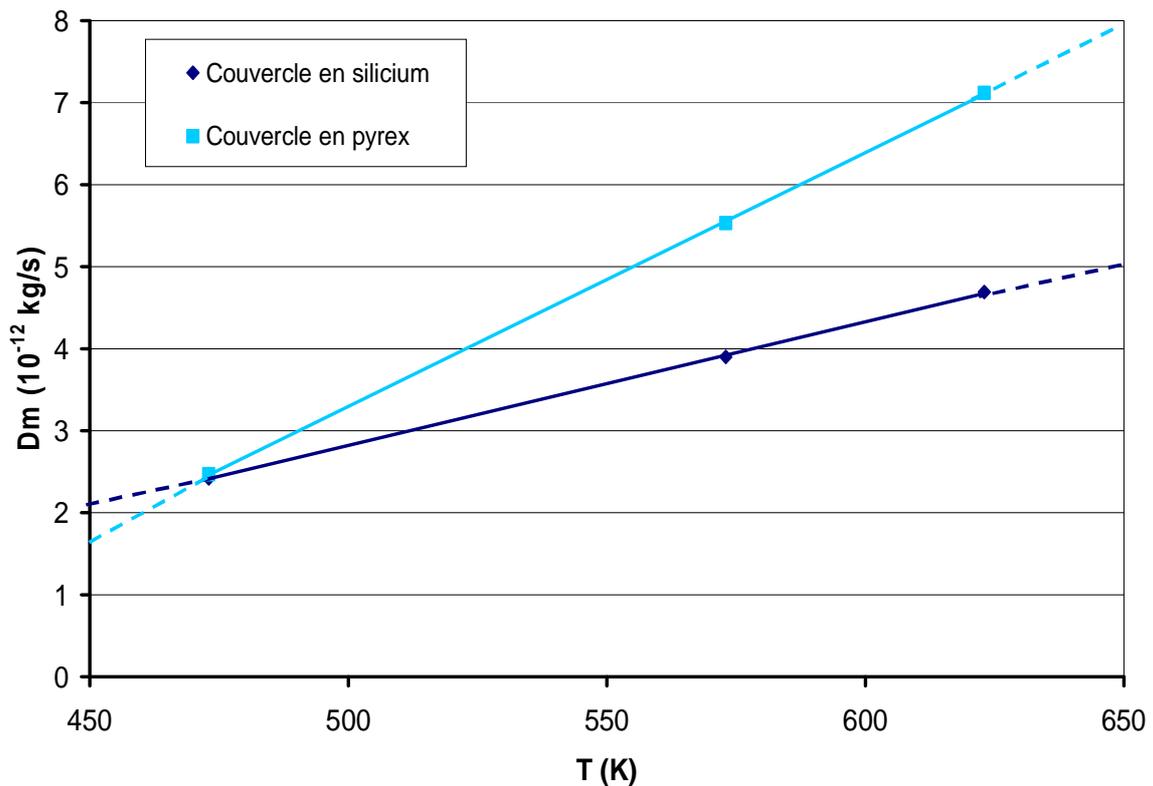
#### IV.2 Calculs de débits massiques

Les débits massiques calculés à partir des derniers profils simulés (tableau15) sont présentés dans le tableau ci-dessous (tableau 7). On en déduit la courbe de la figure 78.

Ces calculs sont réalisés en considérant un microcanal symétrique selon l'axe central.

**Tableau 15 : Débit massique d'air dans le système microfluidique en fonction de la température de la piste de chauffage pour différentes natures de couvercle.**

<i>Température de chauffage</i>	<i>Débit massique du profil simulé avec un couvercle silicium (<math>10^{-12}</math> kg/s)</i>	<i>Débit massique du profil simulé avec un couvercle Pyrex (<math>10^{-12}</math> kg/s)</i>
473	2,42	2,47
573	3,90	5,53
623	4,69	7,12



**Figure 78 : Variation du débit massique calculé en fonction de la température de la piste chauffée pour un couvercle en silicium et en Pyrex.**

On ne constate que peu d'écart entre les débits massiques des deux microsystèmes calculés à T=473 K. A 623 K la différence est par contre plus importante. L'écart entre les

deux deltas T calculés à cette température peut expliquer cela. Le profil du gradient a également une influence. On constate en effet que le delta T à 573 K pour un couvercle de silicium est égal au delta T à 473 K pour un couvercle de Pyrex (73K). Or le débit calculé à cette température est plus élevé dans le cas du silicium.

## V. Conclusion

Les caractérisations thermoélectriques et thermiques effectuées sur le support en Pyrex ont permis de calibrer le chauffage intégré afin de pouvoir choisir la température désirée, et de montrer sa reproductibilité.

Les mesures de gradient thermique le long du microcanal sans couvercle ont été indispensables à la validation des paramètres de simulation. On a pu ainsi confirmer l'existence d'un gradient thermique important le long du microcanal sans couvercle pour un support de Pyrex.

Les mesures de gradient de température ont soulevé le problème du socle sur lequel était placé d'échantillon caractérisé et qui servira à la caractérisation sous gaz. Son influence a engendré des erreurs entre la simulation et l'expérience. Un nouveau socle suspendu a donc été conçu pour palier à ces problèmes.

Des mesures de gradients thermiques par caméra IR effectuées sur le nouveau socle ont permis de caractériser le microsystème réalisé en salle blanche avec un couvercle de silicium.

Finalement, j'ai pu grâce à cette étude mettre en évidence l'existence d'un gradient thermique conséquent le long du microcanal avec un couvercle de silicium. On peut de même en déduire qu'un gradient thermique existe dans le cas d'un microsystème muni d'un couvercle de Pyrex et qu'il sera plus élevé, comme avaient pu le démontrer les simulations thermiques. Ceci valide un premier point sur l'hypothèse de l'existence d'un écoulement gazeux par pompage thermique au sein du microcanal.

En parallèle de ces caractérisations thermiques une étude des microcapteurs a été réalisée sous gaz polluant. Les mesures de détection ont été faites sur le socle suspendu. L'objectif de ce prochain chapitre est de définir les performances des microcapteurs et l'impact du microcanal sur leur fonctionnement. La présence du microécoulement par le biais de ces mesures sous gaz sera à démontrer.

## **CHAPITRE 5 :**

### **Caractérisation sous ammoniac**



Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes et les résultats de la caractérisation électrique des microsystèmes en présence d'ammoniac.

Il est introduit par un rappel sur les microcapteurs à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs. Il contient les éléments essentiels au principe de détection des capteurs tels que ceux que nous avons conçus.

Une étude des performances de détection des microcapteurs sous ammoniac est ensuite présentée. Dans un premier temps nous avons étudié les propriétés électriques du microcapteur de gaz seul, puis, dans un deuxième temps le comportement du microsystème complet. Les performances de détection ainsi que la vérification du phénomène de pompage ont été interprétées.

## **I. Principe de fonctionnement des microcapteurs de gaz à base d'oxyde métallique**

Ce paragraphe présente le principe de fonctionnement des capteurs de gaz à base d'oxyde métallique et leur intérêt pour notre étude.

### I.1 Les oxydes métalliques semiconducteurs

Les oxydes métalliques doivent leur caractère semiconducteur dopé du fait de la présence de défauts dans leur réseau cristallin. Ces défauts peuvent être ponctuels ou linéaires [74].

Les défauts linéaires sont des défauts de dislocation. La dislocation implique une discontinuité dans l'organisation atomique du réseau.

Les défauts ponctuels sont classés selon trois principaux types :

- les défauts lacunaires, qui sont dus à l'absence d'un atome dans le réseau cristallin,
- les défauts interstitiels, qui concernent le déplacement d'un atome de sa position cristalline d'origine vers un site interstitiel ou un autre défaut,
- les défauts dus à la présence d'un atome étranger.

Ces défauts vont engendrer des écarts de stœchiométries dans le matériau le rendant déficitaire en anions ou en cations. L'électroneutralité de l'oxyde est alors rétablie par la présence d'électrons et de trous. La conduction électrique au sein du matériau est alors assurée par les ions, les électrons et les trous issus des défauts. La mobilité des électrons et trous étant plus importante ils sont les principaux vecteurs de courant dans de nombreux oxydes.

Selon la nature des défauts, deux types d'oxydes métalliques sont identifiés ; le type p, et le type n. La conduction est assurée grâce aux trous dans le cas d'un type p et aux électrons

libres dans le cas d'un type n. Ils sont présentés dans le tableau 16. Le trioxyde de tungstène fait partie des oxydes de type n.

**Tableau 16 : Tableau récapitulatif des différents types d'oxydes métalliques semiconducteurs [74].**

*M : atome métallique , O : atome d'oxygène, x : écart stoechiométrique*

<i>Type de d'oxyde</i>	<i>Nature des défauts</i>	<i>Stœchiométrie de l'oxyde</i>	<i>Exemples d'oxydes</i>
<i>Type p</i>	Anions interstitiels	$MO_{1+x}$	UO <sub>2</sub>
	Lacunes cationiques	$M_{1-x}O$	NiO, CuO <sub>2</sub> , CoO, MnO
<i>Type n</i>	Cations interstitiels	$M_{1+x}O$	ZnO, TiO <sub>2</sub>
	Lacunes anioniques	$MO_{1-x}$	WO <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub>

## I.2 Phénomènes de surface

La détection de molécules de gaz est basée sur des phénomènes de surface qui peuvent induire une modification des propriétés conductrices de l'oxyde métallique. Les principaux phénomènes sont l'adsorption, la désorption et la recombinaison.

Deux phénomènes d'adsorption existent : la physisorption et la chimisorption.

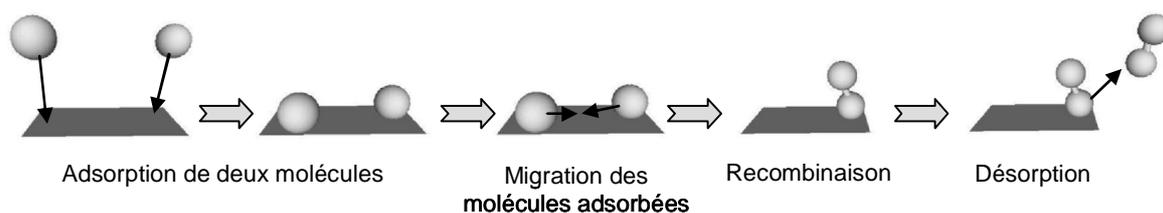
Lors de la physisorption les molécules de gaz interagissent avec la surface de l'oxyde par des forces de type Van Der Waals [1] ou des interactions électrostatiques.

Dans le cas de la chimisorption les molécules interagissent avec la surface en échangeant des électrons. Ceci induit une variation du nombre d'électrons dans le matériau et donc une augmentation ou une diminution de sa conductivité.

Le phénomène inverse de l'adsorption est la désorption. Elle consiste en la libération des molécules de gaz qui se sont adsorbées en surface de l'oxyde. La désorption est d'autant plus difficile que les liaisons créées lors de l'adsorption sont fortes. L'apport en énergie nécessaire sera alors différent selon le cas. Les molécules physisorbées se détacheront facilement alors que les molécules chimisorbées nécessiteront un apport d'énergie plus conséquent. Il faut considérer également le fait que certaines chimisorptions sont irréversibles.

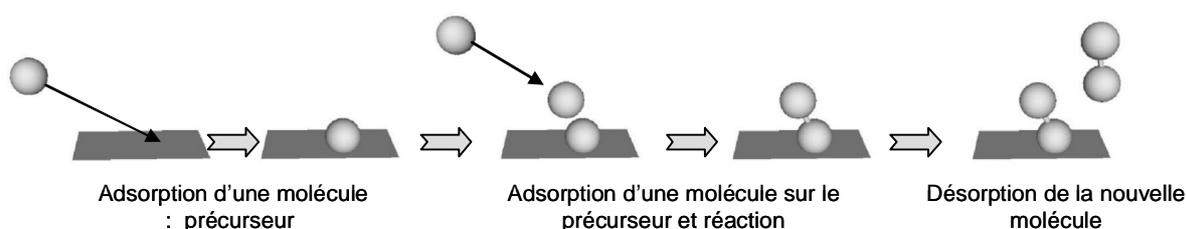
La recombinaison est une variante de l'adsorption directe. Une molécule gazeuse adsorbée en surface peut réagir par migration avec l'une des molécules préalablement

adsorbée et donner un nouveau produit qui sera plus tard désorbé (fig. 79). Ce phénomène est appelé « recombinaison de Langmuir Hinshelwood » [1].



**Figure 79 : Schéma de la recombinaison de Langmuir Hinshelwood [1].**

Une autre forme de recombinaison existe. C'est la « recombinaison de Eley-Rideal ». Dans ce cas une molécule gazeuse va s'adsorber directement sur une molécule déjà adsorbée en surface. Elles vont alors réagir ensemble pour former une nouvelle molécule qui sera désorbée grâce à un apport d'énergie suffisant (fig. 80).



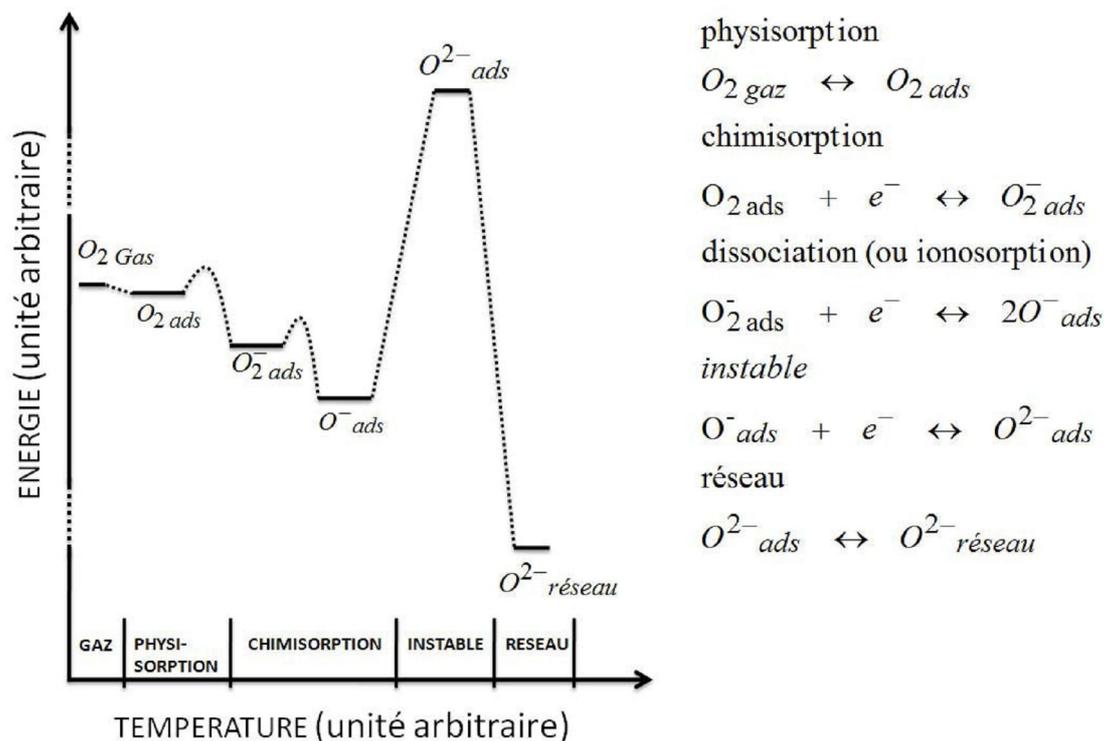
**Figure 80 : Schéma de la recombinaison de Eley-Rideal [1].**

### I.3 Adsorption de l'oxygène

Les oxydes métalliques semiconducteurs de type n acquièrent leurs propriétés conductrices grâce à leurs lacunes en oxygène. Ce manque est compensé par l'adsorption d'oxygène en surface du matériau.

La présence d'oxygène est indispensable au fonctionnement des capteurs à oxydes métalliques et dans le processus de détection.

Lorsque que le capteur est placé sous air, l'oxygène est chimisorbé en surface de l'oxyde. On peut identifier plusieurs types d'espèces oxygènes adsorbées. La forme de ces espèces va être influencée par la température de la surface. La figure 81 schématise les différentes réactions apparaissant en surface des oxydes métalliques de type n en fonction de la température. La littérature reste peu précise sur les domaines de températures pour lesquels apparaissent les différentes espèces, mais il semblerait qu'il n'y ait plus d'espèces adsorbées au delà de 600°C pour ce type de matériau [75].



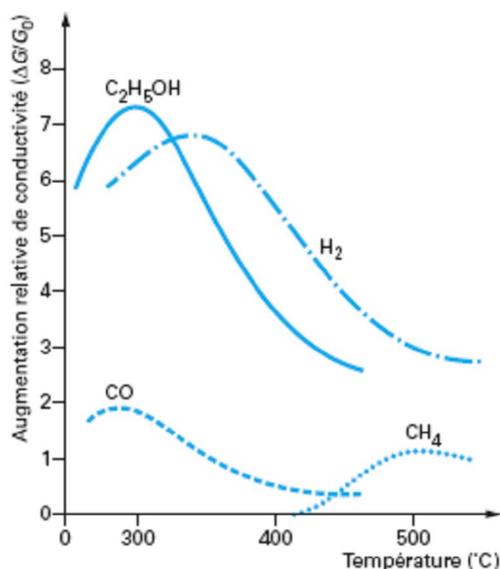
**Figure 81 : Schéma des espèces oxygènes en fonction de la gamme de température [1].**

En présence de gaz polluant des réactions d'oxydo-réductions vont intervenir entre le gaz à détecter et l'oxygène adsorbé. Ces réactions de recombinaison induisent des échanges d'électrons qui vont modifier la conductivité et donc la résistivité du matériau sensible. Ce sont ces variations électriques qui seront mesurées et qui permettront d'interpréter la détection.

#### I.4 Influence de la température

Outre la création de différentes espèces oxygènes la température aura un rôle sur la sensibilité du capteur aux gaz à détecter. L'influence de la température dépendra notamment de la nature du matériau sensible ainsi que du gaz cible (fig. 82). La méthode de dépôt, la taille et la régularité des grains d'oxyde jouent également un rôle important.

La température a de même un rôle primordial sur la désorption des composés adsorbés en surface lors de la détection. Le choix de ce paramètre ne sera alors pas seulement fait en fonction de la plus grande sensibilité mais également en fonction de la facilité à désorber le composé formé en surface et donc du temps de retour à la résistivité d'origine du matériau, on parle de temps de recouvrement.



**Figure 82 : Variation de la conductivité relative d'un oxyde métallique en fonction de sa température pour plusieurs gaz cibles [76].**

## I.5 Le trioxyde de tungstène comme capteur d'ammoniac

### I.5.1. Le matériau sensible

Le matériau utilisé lors de cette thèse est le trioxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>).

C'est un semiconducteur de type n. Il doit ses qualités de détection à ses lacunes en oxygène.

Pour ce matériau, la détection de gaz se fait majoritairement via les ions oxygènes chimisorbés en sa surface. Aussi, face à un composé gazeux réducteur sa résistivité diminue (gain d'électrons) et en présence d'un composé oxydant elle augmente (perte d'électrons).

Il nécessite un chauffage de l'ordre de plusieurs centaines de degrés Celsius afin d'augmenter sa conductivité et d'accélérer la désorption des composés adsorbés.

Il est étudié depuis plusieurs années au laboratoire IM2NP et a déjà démontré ses performances dans plusieurs équipes en tant que matériau sensible (dopé ou non) pour les microcapteurs d'ozone (O<sub>3</sub>) [48, 77, 78], d'oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) [79, 80, 81, 82], d'ammoniac (NH<sub>3</sub>) [80, 83, 84], d'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S) [80, 85, 84] ainsi que d'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) [87, 88].

### I.5.2. Le gaz cible

Pour l'étude de notre microsystème nous avons choisi comme gaz cible l'ammoniac qui est l'un des gaz étudiés au laboratoire.

Ce gaz, issu des cycles biologiques naturels, est naturellement présent dans l'atmosphère. Mais les activités humaines sont la cause de son taux anormalement élevé [88].

C'est un polluant que l'on retrouve principalement dans le secteur agricole. Il est produit par les déjections animales qui sont souvent confinées dans des endroits clos et qui engage donc la santé des ouvriers y travaillant. De plus, les engrais azotés qui sont couramment utilisés par les cultivateurs contiennent de l'ammoniac ce qui augmente les sources de pollution agricole [89].

On le compte également comme fluide frigorigène. Ce qui peut présenter un danger en cas de fuite ou de mauvais recyclage des appareils frigorifiques.

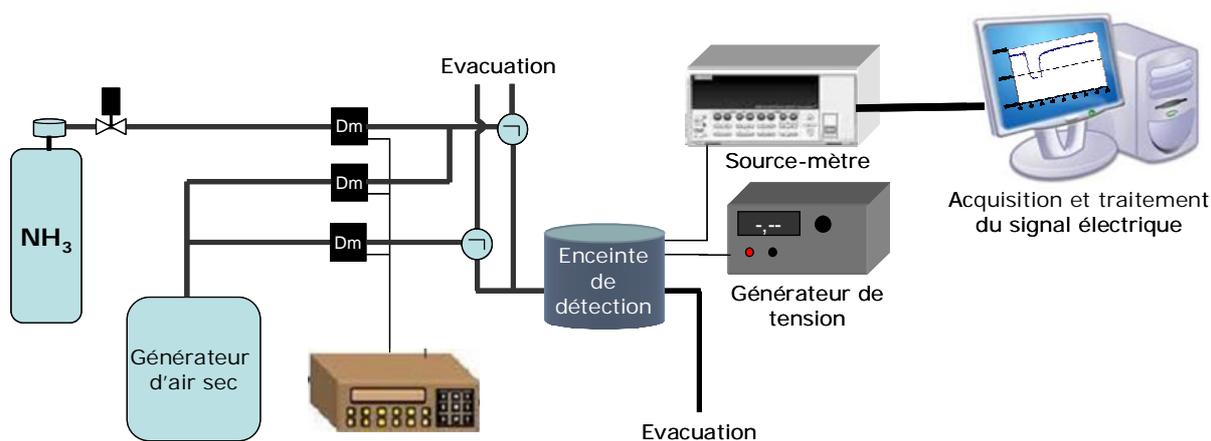
## **II. Performances de détection du microcapteur**

Les capacités de détection des microcapteurs à base de  $WO_3$  ont été étudiées. Dans cette partie nous n'avons considéré que le microcapteur seul (hors canal) en présence d'ammoniac. La première étape a consisté en la détermination de la température optimale de détection. Cette température étant fixée, une série de tests a été réalisée pour analyser le comportement du matériau en fonction de la concentration en ammoniac auquel il est exposé. Enfin l'étude de la reproductibilité a été faite pour une concentration et une température fixes.

### **II.1 Montage expérimental**

Pour les mesures électriques faites avec le microcapteur, un banc de détection a été mis en place. Il est composé d'une arrivée d'air sec et d'une arrivée de gaz en communication avec une seconde arrivée d'air sec servant à sa dilution. Les gaz arrivent dans une enceinte de détection à l'aide d'une buse mobile. Une deuxième voie permet leur évacuation par un faible pompage. Chaque source de gaz est contrôlée par un débitmètre massique.

L'échantillon est placé dans l'enceinte sur le socle suspendu et les contacts électriques sont pris grâce à des micromanipulateurs munis de pointes en or. Deux pointes permettent d'alimenter la piste chauffante du capteur et sont reliées à un générateur de tension. Les deux autres servent à mesurer les variations de courant traversant le matériau, pour une tension de polarisation donnée, à l'aide d'un source-mètre (fig. 83).



**Figure 83 : Schéma du montage expérimental servant à l'étude du microcapteur de gaz en présence d'ammoniac.**

Ces paramètres sont ensuite associés dans un programme HPVEE. Grâce à ce programme on peut choisir la polarisation appliquée au microcapteur. On récupère ensuite les valeurs de courants mesurées en temps réel qui associées à la valeur de la polarisation mènent à la valeur de la résistance du matériau sensible au cours du temps.

La méthode restera la même pour la détection de gaz par le microsystème

## II.2 Etude de la température de détection

La température optimale de détection a été étudiée. Ce paramètre est important car les performances du microcapteur varient en fonction de la température du matériau. La sensibilité et le temps de retour à la ligne de base sont les points essentiels de l'évaluation de la valeur optimale de travail.

Les paramètres de mesure pour cette étude sont présentés dans le tableau suivant (tableau 17).

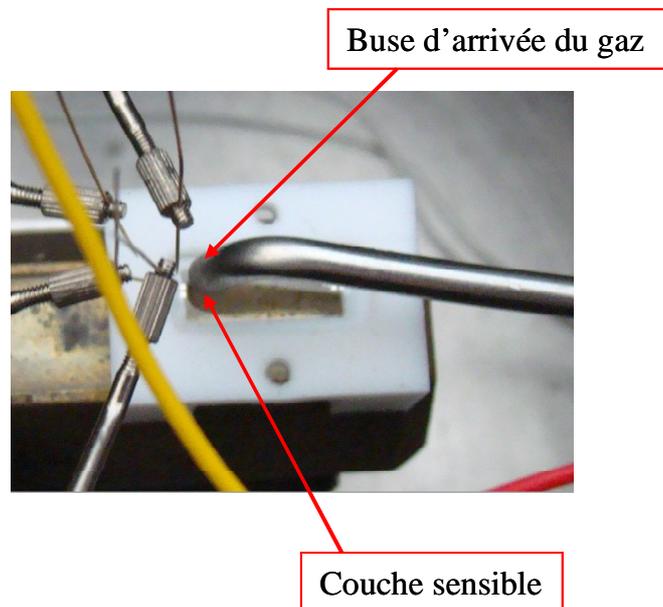
**Tableau 17 : Paramètres expérimentaux utilisés pour la caractérisation du microcapteursous ammoniac à différentes températures.**

<i>Paramètres</i>	<i>Température</i>	<i>Débit</i>	<i>Concentration en NH<sub>3</sub></i>	<i>Temps d'exposition</i>	<i>Position de la buse</i>
<i>Valeur</i>	100°C-350°C	200 ml/min	25 ppm	5 min	proche

Une première série de mesures à été réalisée pour des températures comprises entre 100°C et 350°C afin d'avoir une vision large du comportement du matériau sensible sous gaz. Puis la gamme de température a été restreinte entre 150°C et 250°C. Cette gamme permet

d'observer plus précisément le comportement du microcapteur autour de la température optimale.

- Le débit est fixé à 200 ml/min. Le choix du débit a été fait de manière à pouvoir obtenir par la suite les concentrations par dilution qui nous intéressent en conservant néanmoins une valeur peu élevée.
- La concentration étudiée en premier lieu est fixée à 25 ppm. Elle correspond à la valeur limite fixée par la loi française dans le cadre professionnel (VEMP) [90]. Elle est d'ailleurs couramment testée dans la littérature. De plus cette concentration étant assez élevée pour ce type d'étude, cela nous a permis d'observer de façon franche l'évolution du signal électrique en fonction des températures de chauffage du microcapteur.
- Le temps d'exposition a été choisi de façon à atteindre le plateau de saturation de la couche sensible à la température donnée.
- Enfin la buse a été placée au dessus du microcapteur afin d'optimiser le temps de détection et la concentration de polluant envoyée (fig. 84). En effet, le fait de placer la buse ailleurs impliquerait un temps de remplissage de l'enceinte où est disposé le microcapteur ce qui modifierait le temps de réaction ainsi que la concentration réelle détectée. Il faut également prendre en compte le fait que cette configuration peut induire une légère variation de la température du capteur.



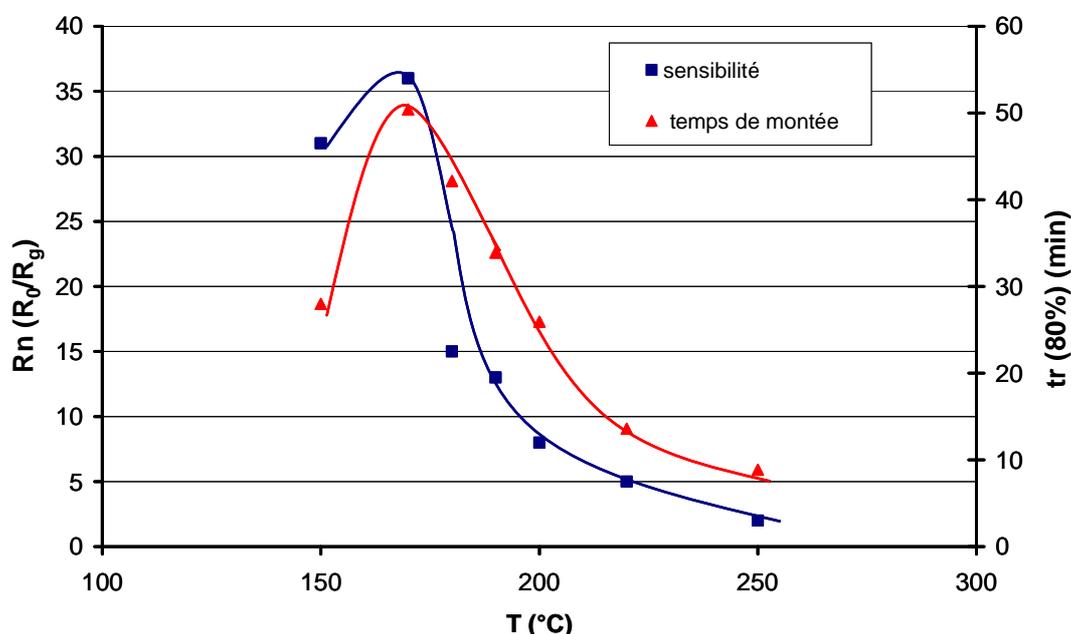
***Figure 84 : Photographie de la buse en position « proche ».***

Les paramètres clés du signal de détection mesuré pour caractériser le fonctionnement du microcapteur sont l'amplitude du signal, représentée ici par la réponse normalisée sous gaz, et le temps de retour à la ligne de base que nous appellerons temps de montée. On peut ainsi identifier les limites de détection, la fiabilité d'une mesure et enfin le temps nécessaire pour exécuter une mesure entière.

La réponse normalisée « Rn » est définie par le rapport de la valeur de la résistance du matériau sous air sec sur la résistance minimale mesurée lors de l'exposition sous gaz cible. Le temps d'exposition a donc un impact sur cette valeur. Nous avons choisi dans un premier temps de fixer ce temps à 5 minutes. Dans ces conditions nous pouvions atteindre le plateau de saturation de la couche sensible.

Le temps de retour « tr » a été déterminé comme étant le temps que la résistance met pour retrouver 80% de sa valeur initiale (ligne de base). En effet il est difficile de mesurer le temps pour atteindre les 100% du retour car la mesure est peu précise et parfois non atteinte dans le cas d'une dérive de la ligne de base.

Les résultats obtenus pour cette étude sont synthétisés sur la graphique de la figure 85.



***Figure 85: Détection de 25 ppm de NH<sub>3</sub> : évolution de la réponse normalisée et du temps de retour après exposition en fonction de la température.***

De façon générale, on constate une importante réponse normalisée ce qui caractérise le fait que le capteur soit très sensible à l'ammoniac entre 150°C et 220 °C. On remarque que la réponse normalisée présente un maximum à 170°C. Au-delà de cette température, la réponse du capteur présente une baisse franche. Les résultats obtenus au-delà de 250°C ne sont pas présentés car ils ne présentaient aucun intérêt de par la faiblesse du signal recueilli à cette température. Les variations observées sur cette courbe sont représentatives du comportement des capteurs à base d'oxyde métallique comme le décrit la figure 82. Si l'on compare les valeurs de Rn avec les résultats obtenus dans la littérature pour des microcapteurs à base de WO<sub>3</sub> déposé par pulvérisation cathodique réactive on constate que nos résultats sont intéressants. Les réponses normalisées à 200°C sont comparables à celles obtenues dans d'autres travaux [12, 81, 91]. Par contre les réponses normalisées obtenues au deçà de 200°C sont supérieures à celles référencées dans la littérature [12, 81]. Vallejos et son équipe ont développés dernièrement des microcapteurs à base de WO<sub>3</sub> capables de détecter l'ammoniac

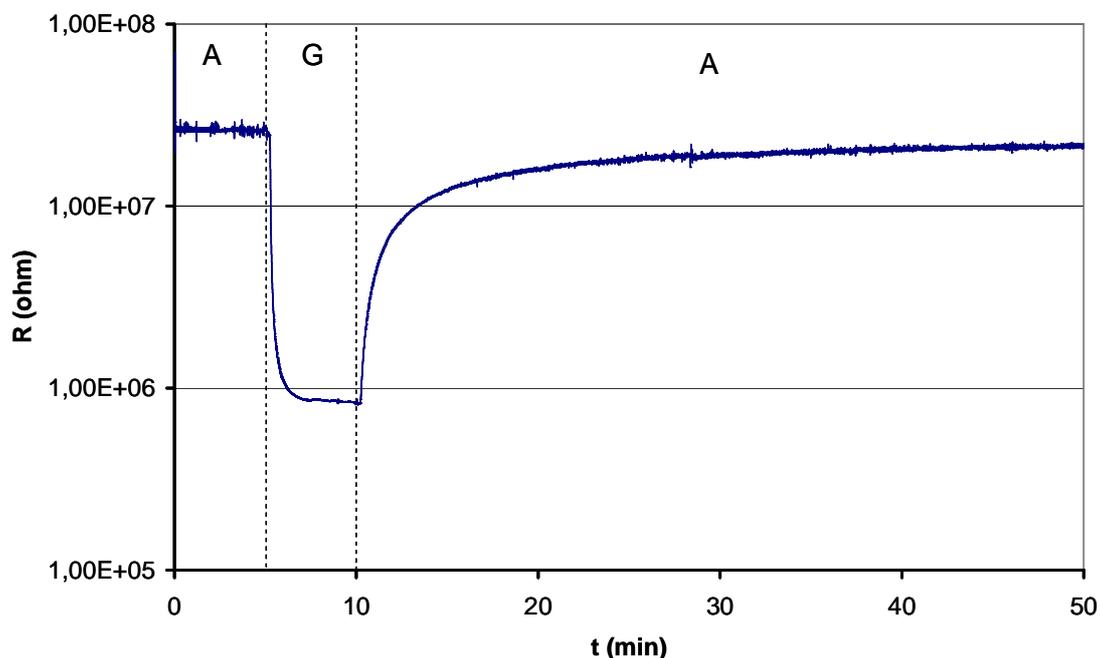
de façon très sensible pour des concentrations de l'ordre de la ppm. Mais le capteur développé ne permet pas de relier le signal mesuré à une concentration de gaz précise car aucune relation entre la réponse normalisée mesurée et la concentration en gaz n'a pu être mise en évidence [92]. La sensibilité est alors limitée aux faibles concentrations.

Le temps de retour à la ligne de base est très long pour des températures inférieures à 180°C. Il diminue entre 180°C et 250°C. En effet, une faible sensibilité du capteur et une température plus élevée favorisent la vitesse de désorption des composés détectés.

Pour choisir la température la plus adéquate il est nécessaire de concilier une grande sensibilité et un faible temps de retour. Il a alors été établi que la température de 200°C serait un bon compromis. A cette température le retour à la ligne de base est inférieur à 30 min et la réponse normalisée est assez importante. Nous avons donc choisi de poursuivre notre étude sous ammoniac à cette température. Le débit sera fixé à 200 ml/min tout au long de l'étude sous ammoniac.

### II.3 Description du signal de détection

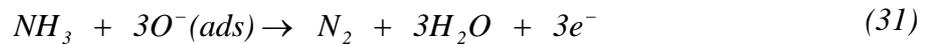
Une réponse du microcapteur sous ammoniac à la température optimale de 200°C est présentée figure 86.



**Figure 86 : Réponse électrique enregistrée pour la détection de 25 ppm d'ammoniac à 200°C.**

Les zones A correspondent aux plages de temps durant lesquelles le microcapteur est sous air sec et la zone G est la durée d'exposition sous ammoniac. On constate une bonne stabilité de la ligne de base qui ne subit pas de dérive sur la plage de temps totale de mesure. Lorsque le microcapteur est en présence d'ammoniac la valeur de la résistance du trioxyde de tungstène diminue fortement. L'ammoniac étant un gaz réducteur il cède des électrons

lorsqu'il réagit avec les ions oxygène adsorbés et augmente donc la conductivité du matériau ce qui induit une diminution de la résistance. La réaction mise en jeu en surface du WO<sub>3</sub> lors de la détection de l'ammoniac peut être décrite par l'équation suivante [10]:



Les ions oxygènes adsorbés en surface de la couche sensible sont le vecteur de la détection. La présence d'air, et donc d'oxygène, dans l'atmosphère du microcapteur est donc indispensable à son fonctionnement. Le plateau observé au bout d'environ 2 min d'exposition d'ammoniac est significatif d'une saturation de la surface de la couche sensible. Lorsque les molécules d'ammoniac réagissent avec l'oxygène adsorbé il se crée un équilibre entre adsorption et désorption et on observe une stabilisation de la résistance du matériau correspondant au nombre de sites occupés. Une régénération par désorption des molécules adsorbées et un renouvellement du taux d'oxygène adsorbé à la surface est alors nécessaire. C'est la raison pour laquelle le retour à ligne de base se fait sous air sec.

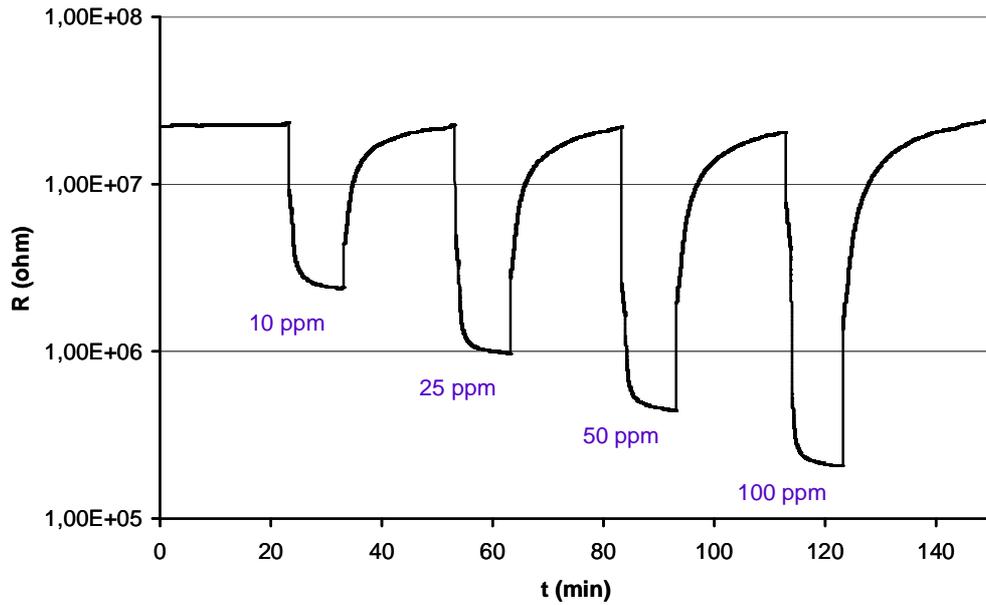
#### II.4 Influence de la concentration

Dans cette partie de la caractérisation du WO<sub>3</sub> sous ammoniac nous avons étudié la sensibilité pour différentes concentrations d'ammoniac à 200°C. Les paramètres de cette série de tests sont répertoriés dans le tableau 18.

**Tableau 18 : Paramètres expérimentaux utilisés pour la caractérisation du microcapteur sous différentes concentrations en ammoniac.**

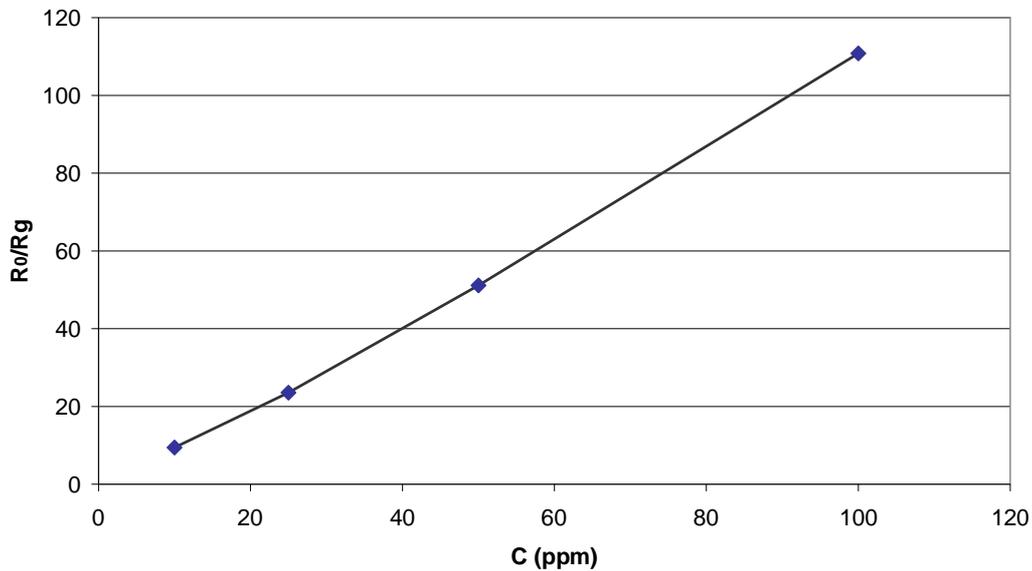
<i>Paramètres</i>	<i>Température</i>	<i>Débit</i>	<i>Concentration en NH<sub>3</sub></i>	<i>Temps d'exposition</i>	<i>Position de la buse</i>
<i>Valeur</i>	200°C	200 ml/min	10 à 100 ppm	5 min	proche

Les signaux de détections relevés lors de cette série de tests sont présentés figure 87.



**Figure 87 : Réponse électrique du microcapteur en fonction de la concentration en ammoniac.**

On observe une très bonne stabilité de la ligne de base au début avec une faible dérive en fin de série. L'amplitude du signal électrique évolue en fonction de la concentration en ammoniac envoyé. En traçant la variation de la réponse normalisée en fonction de la concentration on constate que la réponse du microcapteur varie linéairement (fig. 88).

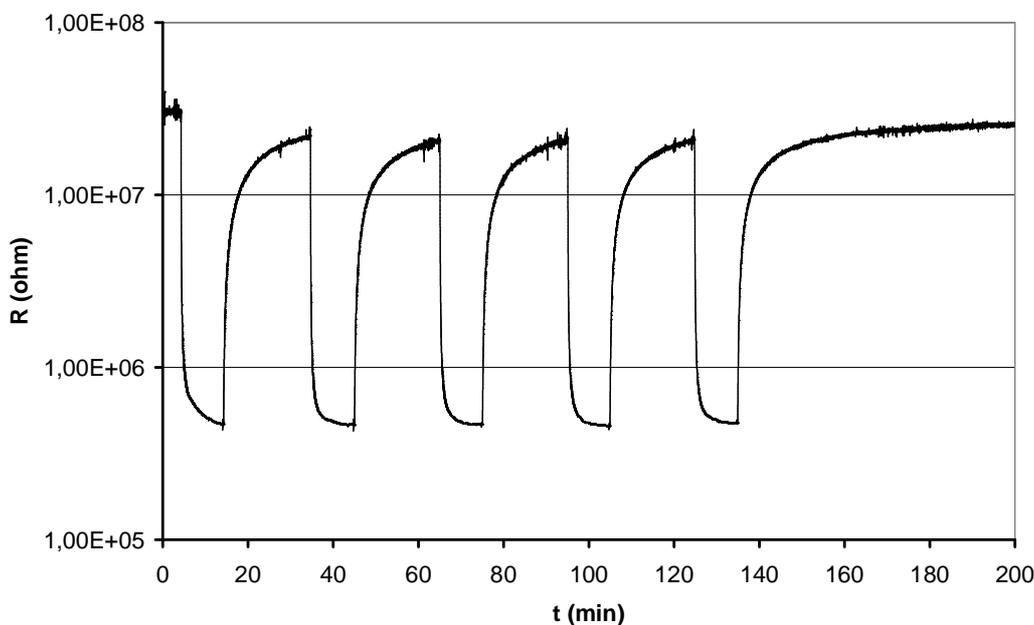


**Figure 88 : Variation de la réponse normalisée du microcapteur à 200°C en fonction de la concentration en ammoniac.**

On a pu ainsi définir un lien direct entre la réponse normalisée et la concentration détectée. Par la suite les mesures pourront être effectuées en exposant le microcapteur ou le microsystème à une concentration en ammoniac donnée.

## II.5 Etude de la reproductibilité

La caractérisation du microcapteur à base de  $\text{WO}_3$  a été finalisée par une étude de la reproductibilité des mesures pour des paramètres fixes. Pour ces tests la température est toujours fixée à  $200^\circ\text{C}$  et la concentration est de 50 ppm (fig. 89).



***Figure 89 : Reproductibilité du signal de détection du microcapteur à  $200^\circ\text{C}$ .***

Les réponses électriques du microcapteur montrent une bonne reproductibilité. La sensibilité ne varie pas au cours des mesures. De plus, on constate que la ligne de base ne dérive pas.

Grâce à cette série de tests sous ammoniac nous avons pu démontrer les performances de détection du  $\text{WO}_3$  sous ammoniac. Ce matériau est très sensible à l'ammoniac. Une température optimale de détection a été déterminée à  $200^\circ\text{C}$ . A cette température une détection sensible et rapide est réalisable. Il a été démontré que la sensibilité du microcapteur était proportionnelle à la concentration en ammoniac. Ce résultat nous permettra par la suite de s'affranchir de l'influence de la concentration sur le signal de détection et de s'intéresser au comportement général de nos microcapteurs de gaz insérés dans le microcanal pour une concentration donnée. Enfin les réponses sont stables dans le temps et le retour à la ligne de base est total ce qui nous permet de travailler avec une référence fiable.

## **III. Etude du microsystème de détection Pyrex-silicium**

Nous avons réalisé une étude des performances de détection du microsystème avec un couvercle de silicium dans lequel a été inséré un microcapteur de gaz à base de  $\text{WO}_3$ . De nouveaux calculs microfluidiques basés sur les derniers profils de température simulés démontrent l'existence théorique d'un flux gazeux au sein du microsystème Pyrex-silicium ainsi que du microsystème Pyrex-Pyrex.

### III.1 Positionnement de la buse

L'ensemble de l'étude des performances de détection sous ammoniac du  $\text{WO}_3$  a été effectué en plaçant la buse au dessus du microcapteur (fig. 84).

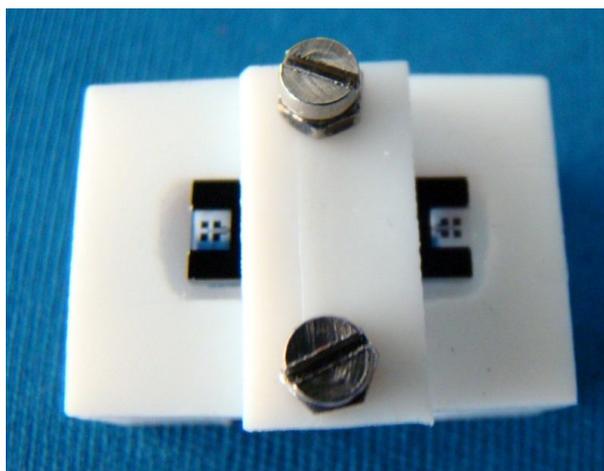
Par la suite nous avons choisi de déplacer la buse d'arrivée du gaz. Il semblait important de pouvoir s'affranchir des phénomènes dus au débit du gaz arrivant sur le microcapteur et ainsi de se placer dans le contexte réaliste d'un microcapteur placé en atmosphère polluée. Il faut alors prendre en compte le temps de remplissage de l'enceinte de détection et anticiper une modification du comportement du microcapteur. Cette configuration sera appliquée pour la comparaison de la sensibilité du microcapteur avec et sans couvercle de silicium.

Une mesure de la réponse normalisée dans cette configuration expérimentale a mis en évidence un facteur de 2,6 entre les réponses normalisées mesurées au plateau en buse proche et en buse éloignée. Le positionnement de la buse est donc très important dans l'interprétation des résultats.

### III.2 Tests préliminaires de détection dans microsysteme Pyrex-silicium

Lors de la réalisation en salle blanche du microsysteme avec un couvercle de silicium nous avons remarqué une dégradation de la couche sensible.

Afin de palier à ce défaut et de pouvoir caractériser ce type de microsysteme l'idée a été de réaliser un nouveau microsysteme en utilisant les deux parties qui le composent (support Pyrex muni du microcapteur, couvercle silicium avec microcanal) et de les assembler. Un support de Pyrex comportant deux microcapteurs de gaz avec un chauffage intégré déjà caractérisé a été assemblé avec un couvercle de silicium grâce à un maintien mécanique. Pour cela le socle en téflon suspendu est percé de deux trous et une plaque de téflon est maintenue par-dessus le couvercle afin de le fixer au support muni des microcapteurs (fig. 90).



**Figure 90 : Photographie de l'assemblage mécanique du microsysteme : support Pyrex + couvercle silicium.**

Cette alternative n'induit que peu de changement concernant la répartition de la chaleur au sein du microcanal. Un manque d'herméticité est néanmoins impliqué ce qui pourrait compromettre l'apparition du microécoulement.

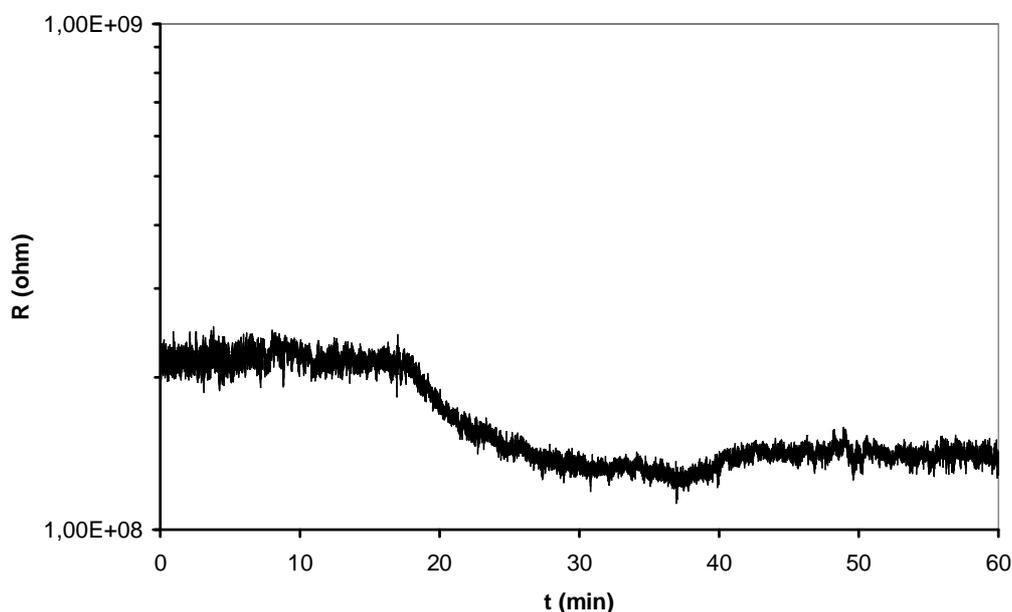
### III.3 Tests de détection dans l'enceinte

Les conditions expérimentales pour cette étude sont répertoriées ci-dessous (tableau 19).

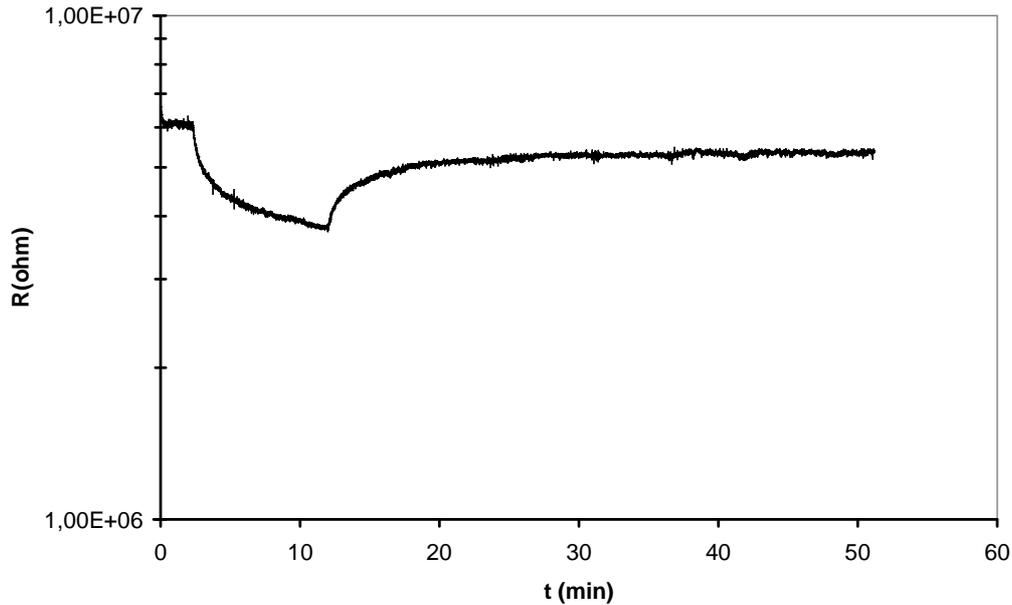
**Tableau 19 : Paramètres expérimentaux utilisés pour la caractérisation du microsystème Pyrex-silicium sous ammoniac.**

<i>Paramètres</i>	<i>Température</i>	<i>Débit</i>	<i>Concentration en NH<sub>3</sub></i>	<i>Temps d'exposition</i>	<i>Position de la buse</i>
<i>Valeur</i>	180°C, 200°C, 220°C	200 ml/min	50 ppm	20 min	éloignée

Une variation de la résistance du microcapteur a été enregistrée pour les trois températures choisies. La température semble avoir uniquement un impact sur la sensibilité du microcapteur. Des réponses électriques enregistrées à 200°C avec puis sans couvercle silicium sont présentées figure 91 et 92.



**Figure 91: Réponse électrique du microsystème sous 50 ppm d'ammoniac à 200°C avec couvercle silicium.**



**Figure 92 : Réponse électrique du microcapteur de gaz sous 50 ppm d'ammoniac à 200°C sans couvercle.**

On a pu constater en comparant les deux réponses du microcapteur que la sensibilité était proche. Le temps de retour à la ligne de base est par contre beaucoup plus long dans le cas du microsystème. L'espace confiné entre la surface du microcapteur et la paroi supérieure du microcanal pourrait contraindre le renouvellement des sites actifs de la couche sensible et donc la désorption.

### III.4 Tests de détection dans la cellule de test

Afin de confirmer la présence d'un écoulement à l'intérieur du microcanal nous avons fabriqué une nouvelle cellule de test (fig. 93).

#### III.4.1. Description de la cellule de test

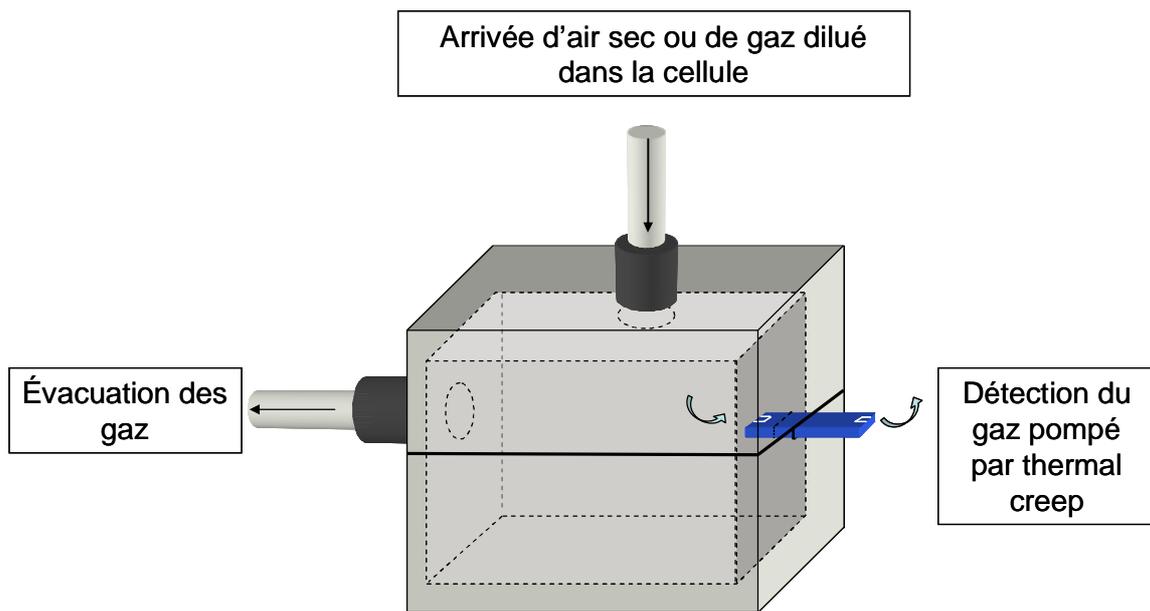
Cette cellule dont j'ai étudié la conception a été fabriquée par l'ingénieur de notre équipe. Elle a pour but d'isoler les gaz arrivant à l'entrée du microcanal de la sortie où se trouve le microcapteur chauffé.

Le volume moyen de la cellule est d'environ 8 ml. Le diamètre intérieur des tuyaux d'arrivée et d'évacuation de gaz est de 2,5 mm soit une section de 4,9 mm<sup>2</sup>. La section du microcanal est quant à elle de 5.10<sup>-3</sup> mm<sup>2</sup>. Le rapport entre les deux est donc de 980.

La sortie du microcanal est placée à l'extérieur de la cellule et communique donc directement avec l'enceinte (fig. 93). L'entrée du microcanal est quant à elle à l'intérieur de la cellule. Le gaz cible est envoyé directement dans la cellule. Pour ne pas modifier la pression dans la cellule et garder un équilibre fluide constant l'évacuation du gaz se fait naturellement par l'évacuation de la cellule (léger pompage très inférieur au débit d'arrivée de

gaz). Les débits restent constants entre l'arrivée et l'évacuation. La pression au sein de la cellule est donc égale à la pression de l'enceinte.

Compte-tenu également du rapport du diamètre du tuyau d'évacuation sur la section du microcanal, on peut penser que la sortie du gaz se fera par l'évacuation et non par le microcanal. Seul un pompage généré par le chauffage du microcapteur peut alors engendrer un flux de gaz dans le microcanal. Ainsi si l'on détecte une variation de la résistance du matériau elle pourra être attribuée à l'existence d'un écoulement de l'entrée à la sortie du microcanal (microcapteur chauffé) et donc démontrer que le gaz est détecté suite à un pompage thermique dans le microcanal.



**Figure 93 : Cellule de test pour la détection d'ammoniac via le microsysteme.**

### III.4.2. Tests de détection

Une série de test de détection sur 20 minutes d'exposition à 50 ppm d'ammoniac a été réalisée. L'ammoniac est envoyé dans la cellule.

Aucune réponse n'a pu être obtenue dans ces conditions.

Une nouvelle série de tests a alors été mise en place. Le microcapteur est toujours placé dans la cellule positionnée dans l'enceinte mais le gaz est envoyé directement dans l'enceinte.

On constate dans ce cas une diminution de la résistance de la couche sensible. Par contre la sensibilité est faible et le signal difficilement interprétable.

On peut déduire de ces résultats qu'aucun pompage n'est créé dans le microcanal mais également qu'aucune évacuation « naturelle » ne se fait par le microcanal. Il semble difficile de conclure sur l'inefficacité de ce microsysteme muni d'un couvercle silicium car

l'herméticité du système peut facilement être remise en question. Le maintien mécanique des deux parties n'est pas aussi fiable qu'un collage.

De nouvelles expérimentations ont été menées avec le microsystème Pyrex-Pyrex parfaitement collé.

#### **IV. Etude du microsystème de détection Pyrex-Pyrex**

Le microsystème étudié dans ce paragraphe a été réalisé avec un support et un couvercle de Pyrex. Il a été assemblé avec succès par collage or-or. La couche sensible, composée d'une sous-couche de titane et d'une couche de trioxyde de tungstène, est restée intacte. Aucun maintien mécanique n'a donc été utilisé. Les débits de gaz théoriquement créés dans ces conditions sont présentés dans le chapitre précédent.

##### IV.1 Stabilité de la résistance de la couche sensible

Comme pour les séries de tests de détection précédemment présentées, la résistance de la couche sensible est stabilisée à 200°C sous air sec avec un débit de 200 ml/min.

On a pu constater que dans le cas des microcapteurs comportant une couche d'accroche en titane il est difficile d'obtenir une valeur de R stable dans le temps. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la présence du titane. Le titane serait alors susceptible de migrer dans la couche sensible, induisant des variations de la résistance du matériau au cours du temps. On peut penser qu'une oxydation du métal au préalable pourrait favoriser la stabilité des couches.

##### IV.2 Tests de détection dans l'enceinte

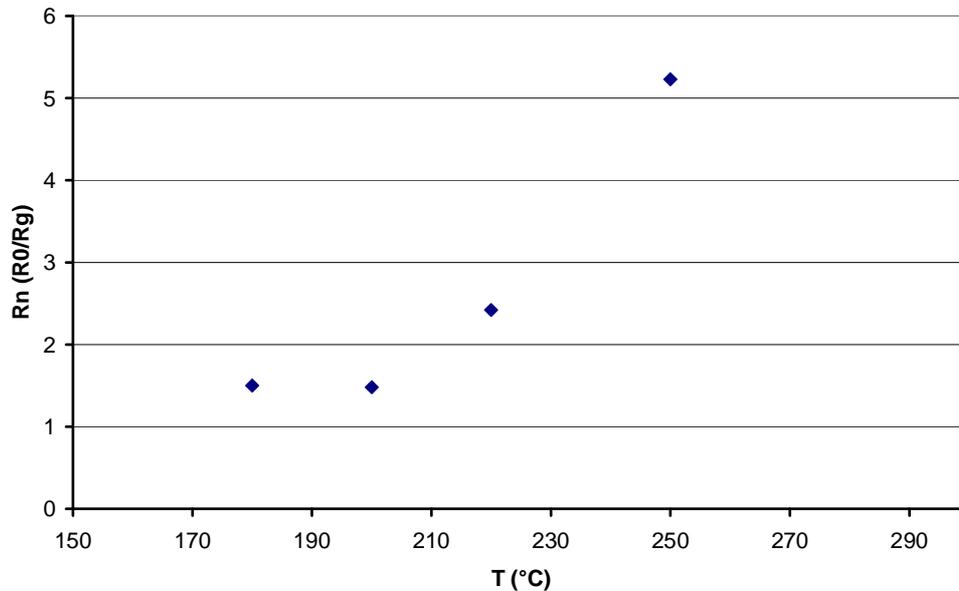
La première série de tests a été effectuée en plaçant le microsystème sur le socle téflon suspendu (fig. 74). Le tout est installé dans l'enceinte de détection.

Les mesures ont été effectuées pour une concentration en ammoniac de 50 ppm pendant 20 min. Plusieurs températures proches de la température optimale déterminée précédemment (200°C) ont été testées (tableau 20). La température de 250°C ne peut être dépassée car critique pour la couche sensible qui sature.

**Tableau 20 : Paramètres expérimentaux utilisés pour la caractérisation du microsystème Pyrex-Pyrex sous ammoniac.**

<i>Paramètres</i>	<i>Température</i>	<i>Débit</i>	<i>Concentration en NH<sub>3</sub></i>	<i>Temps d'exposition</i>	<i>Position de la buse</i>
<i>Valeur</i>	180°C, 200°C, 220°C, 250°C	200 ml/min	50 ppm	20 min	éloignée

Les réponses normalisées issues des signaux relevés sont représentées sur la courbe ci-dessous (fig. 94).



**Figure 94 : Détection de 50 ppm de  $NH_3$  : évolution de la réponse normalisée après exposition en fonction de la température.**

Les signaux de détections enregistrés montrent que le microsysteme détecte l'ammoniac de façon sensible. Les réponses normalisées sont proches de celles mesurées avec le microcapteur hors microcanal (sans couvercle) en position buse éloignée. Ces résultats permettent de confirmer le fonctionnement du microcapteur réalisé avec une couche d'accroche de titane. Celle-ci ne perturbe donc pas la sensibilité de la couche sensible. La variation de la réponse normalisée en fonction de la température du microcapteur est différente de celle constatée avec le microcapteur sans couche de titane (fig. 85). Ceci peut s'expliquer en grande partie par l'instabilité de la couche sensible observée, due à la présence de titane.

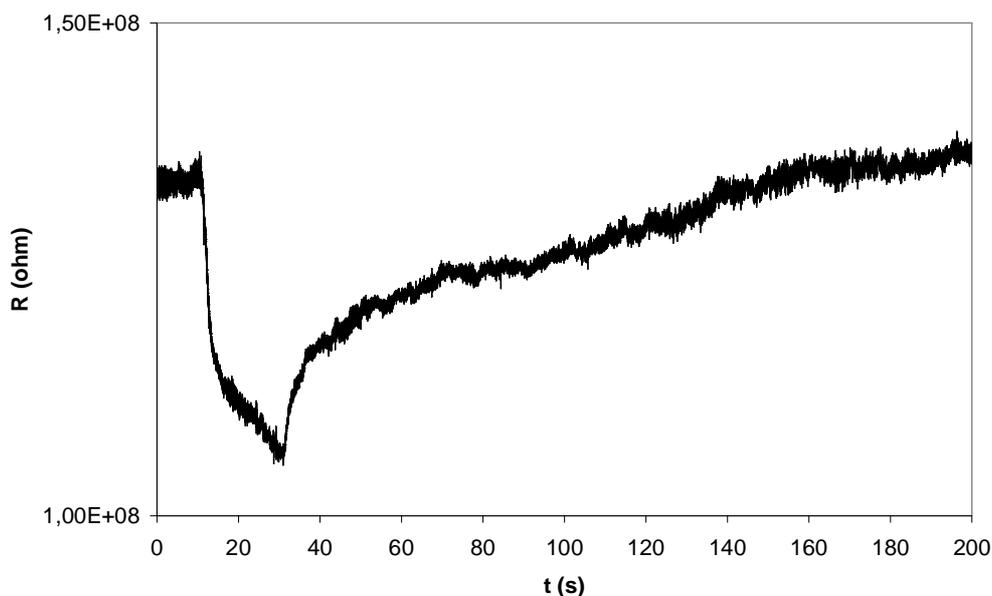
On peut également déduire de ces mesures qu'un flux gazeux semble exister au sein du microsysteme comme cela est attendu.

Pour confirmer ce point une série de tests de détection a été réalisée à l'aide de la cellule de test.

### IV.3 Tests de détection dans la cellule

Cette série de tests a été réalisée en plaçant le microsysteme dans la cellule de test (fig. 93).

Le microchauffage est porté à 200°C. Puis après stabilisation de la couche, l'ammoniac de concentration 50 ppm est envoyé dans la cellule (fig. 95).



**Figure 95 : Réponse électrique du microcapteur de gaz sous 50 ppm d'ammoniac à 200°C avec couvercle Pyrex. Test réalisé dans la cellule.**

On constate que le microcapteur détecte la présence d'ammoniac. On peut en déduire qu'un flux existe bien dans le microcanal de son entrée (cellule) vers sa sortie (enceinte). Ces résultats confirment l'existence d'un pompage thermique pour le microsystème avec couvercle Pyrex, tel que cela est décrit par des flèches dans la figure 93.

Le gradient thermique calculé lors des simulations thermiques est donc adapté à la création du phénomène de *thermal creep*. Celui-ci engendre un flux gazeux de l'entrée du microcanal vers la sortie où se trouve le microcapteur chauffé en accord avec les derniers calculs microfluidiques.

## **V. Conclusion**

L'étude des performances du microcapteur de gaz à base de  $WO_3$  montre que notre microcapteur est très sensible à l'ammoniac. La variation de la réponse normalisée en fonction de la concentration est linéaire et permettrait de retrouver facilement la concentration détectée lors d'une mesure à concentration inconnue. Des mesures répétées ont démontrées également la stabilité du matériau.

La température optimale de détection de l'ammoniac par le  $WO_3$  a été déterminée. Pour cela la réponse normalisée ainsi que le temps de retour à la ligne de base ont été analysés pour des températures de la couche allant de 150°C à 250°C. On a pu constater qu'à 200°C la réponse normalisée bien que pas maximale permettait d'obtenir une détection sensible de l'ammoniac avec un temps de retour raisonnable inférieur à 30 minutes.

Les deux microsystèmes réalisés par des techniques de salle blanche ont été testés à des températures proches de la température optimale déterminée. Dans le cas du microsystème muni d'un couvercle silicium aucun pompage thermique n'a pu être mis en évidence. Dans le

cas du microsysteme muni d'un couvercle de Pyrex les quelques mesures réalisées sous 50 ppm d'ammoniac ont démontré la capacité du microsysteme à détecter l'ammoniac dans des conditions standards (sans cellule de test). Un test dans la cellule a finalement prouvé que cette mesure était bien due à la présence d'un flux gazeux de l'entrée du microcanal vers sa sortie où est placé le microcapteur.

On en conclut que notre microsysteme (support Pyrex, couvercle Pyrex avec un microcanal de dimensions  $10\ \mu\text{m} * 500\ \mu\text{m} * 1\ \text{cm}$ ) permet la création d'un flux gazeux avec un débit massique théorique d'environ  $2,47\ \text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$  pour une température de  $200^\circ\text{C}$  ( tableau 15). La réponse normalisée obtenue dans ces conditions pour la détection d'ammoniac à 50 ppm est égale à 1,4.



## **CONCLUSION GENERALE**



Le but de ces travaux était de développer un microsystème fluide de détection de gaz auquel est intégré un pompage thermique. Ce microsystème comprend un microcapteur inséré à l'une des deux extrémités d'un microcanal, réalisé par collage de deux plaquettes (wafers) de silicium et/ou de verre. Son fonctionnement est basé sur la mise en place du phénomène de *thermal creep*. Pour définir les paramètres adéquats à l'existence de celui-ci, des simulations microfluidiques et thermiques ont été réalisées. Le modèle microfluidique développé à l'IUSTI est basé sur les équations de Navier-Stokes. Il a permis de déterminer les dimensions du microcanal. La hauteur du microcanal est la dimension qui a retenu le plus notre attention car elle agit sur le nombre de Knudsen qui influence directement le régime du flux de gaz qui doit être généré à l'intérieur du microcanal. Les dimensions définies suite à ces premiers calculs ont finalement été les suivantes : 1 cm pour la longueur, 500  $\mu\text{m}$  pour la largeur et 10  $\mu\text{m}$  pour la hauteur du microcanal.

Des simulations thermiques ont ensuite été réalisées en prenant en compte ces dimensions. Elles avaient pour but de déterminer la nature du support puis du couvercle dans lequel est gravé le microcanal. Les deux matériaux testés ont été le silicium et le Pyrex. Il s'agit de matériaux couramment utilisés dans les technologies microélectroniques. La différence entre les propriétés de ces matériaux implique une modification du gradient thermique résultant le long du microcanal lors du chauffage du microcapteur. D'après les résultats de ces simulations, le support en Pyrex est le plus favorable à la création d'un gradient thermique convenable. Concernant le couvercle, les deux matériaux semblaient pouvoir être utilisés car les deux permettaient d'obtenir un gradient thermique suffisant mais avec un profil différent le long du canal. De nouveaux calculs microfluidiques basés sur ces profils de température ont démontré finalement l'existence d'un flux de débit de l'ordre de  $10^{-12} \text{ kg.s}^{-1}$  dans les deux cas, pour des températures de chauffage comprises entre 150°C et 350 °C.

Le choix de la nature du couvercle a donc été fait d'après les étapes technologiques qu'il impliquait. Nous avons donc décidé de réaliser dans un premier temps un microsystème muni d'un couvercle en silicium car le Pyrex est plus difficilement usinable sur de grandes profondeurs et le « collage » des deux parties est moins fiable. Concernant le support en Pyrex nous avons choisi d'utiliser un wafer de 700  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour limiter la fragilité du dispositif final.

Ce premier microsystème a donc été réalisé en salle blanche. Nous avons utilisé la pulvérisation cathodique magnétron et la pulvérisation réactive pour le dépôt des couches sensibles des microcapteurs. Le microchauffage et les électrodes de mesures ont été réalisés en platine avec une couche d'accroche en titane. La couche sensible a été réalisée en trioxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ). La gravure du silicium a été faite à l'aide de la DRIE qui est une méthode rapide qui n'induit que peu de rugosité sur les parois du microcanal. Enfin l'étape d'assemblage du support et du couvercle gravé a été premièrement réalisée par soudure anodique puis par compression des deux parties sur lesquelles nous avons déposé au préalable une couche d'or permettant le collage. Ces deux méthodes n'ont pas permis d'obtenir le dispositif complet. Lors de l'utilisation de la première méthode, la couche de trioxyde de tungstène s'est décollée et pour la seconde le microsystème était également trop fragile.

Un autre microsystème a été réalisé avec un couvercle de Pyrex. Afin d'éviter le décollement de la couche sensible des microcapteurs nous avons décidé d'utiliser une couche

d'accroche en titane sous la couche de trioxyde de tungstène et de les recuire avec l'étape de « collage ». Le support et le couvercle ont ensuite été assemblés grâce à une compression or-or de 4000 N renforcée par une compression sous presse hydraulique à 30000 N. Nous avons pu grâce à ces solutions préserver la couche de  $WO_3$  et obtenir un microsystème solide.

La caractérisation thermoélectrique du microsystème Pyrex-silicium a été menée afin notamment de valider l'existence du gradient thermique précédemment simulé. Le chauffage intégré au microcapteur a donc été calibré en température. Nous avons ensuite mesuré le gradient thermique le long du microcanal par caméra IR pour différentes températures fixées grâce à la courbe de calibration du microchauffage. L'influence du socle de fixation du microsystème a été prise en compte dans les simulations thermiques pour comparer les gradients simulés et mesurés. Les profils et valeurs de ces gradients se sont avérés proches. Ceci a permis de valider les résultats des simulations. De plus, vu l'existence d'un fort gradient thermique la possibilité de création d'un pompage thermique est fort probable. Les microsystèmes ont par la suite été caractérisés sous gaz.

Nous avons choisi d'étudier la détection de l'ammoniac qui fait partie des polluants majeurs de l'atmosphère, notamment dans les zones agricoles. L'étude des performances du microcapteur de gaz à base de  $WO_3$  a montré que le matériau était sensible à l'ammoniac. La variation de la réponse normalisée et le temps de retour à la ligne de base ont été étudiés pour différentes températures comprises entre 150°C et 250°C. Dans cette gamme c'est à 150°C que la sensibilité s'est trouvée être maximale, mais pour cette température le temps de recouvrement était très long. Par contre à 200°C la réponse reste importante et le temps de recouvrement est inférieur 30 minutes. Nous avons donc choisi cette température comme température de travail. La stabilité du matériau a été également démontrée par l'exposition répétée à l'ammoniac. Nous avons mis en évidence le fait que la variation de la réponse normalisée était linéaire en fonction de la concentration jusqu'à 100 ppm.

Les deux types de microsystèmes réalisés ont été testés à des températures proches de 200°C. Les premières mesures sous ammoniac ont confirmé la sensibilité du microcapteur présent dans le microcanal. Afin de valider le mode de détection qui doit se faire via le pompage thermique, une cellule de test a été fabriquée. Cette cellule isole l'entrée de la sortie du microcanal. Dans le cas du premier microsystème muni d'un couvercle silicium aucun pompage n'a été mis en évidence. L'étanchéité du microsystème est peut être à l'origine de ce problème. Dans le cas du microsystème tout en Pyrex l'ammoniac envoyée dans la cellule a été détecté par le microcapteur. Le fonctionnement de ce microsystème a donc été validé.

La couche d'accroche en titane a permis de finaliser le microsystème. Néanmoins la stabilité de la couche sensible est remise en question lors du chauffage. Une des perspectives à envisager serait donc de tester de nouvelles conditions de recuits afin de la stabiliser. De plus une caractérisation chimique en coupe de cette association de couche Ti- $WO_3$  devrait être réalisée. On pourra ainsi déterminer les raisons de l'instabilité du microcapteur lorsqu'il est chauffé pour trouver des solutions ciblées. Il peut être utile aussi de déterminer le degré d'oxydation de la couche de titane après les recuits et différentes étapes technologiques réalisées.

Une optimisation de l'isolation du chauffage devrait être entreprise. La diminution de l'épaisseur du substrat supportant le capteur, par la création d'une membrane au niveau du

microcapteur serait une bonne voie d'amélioration afin de réduire la consommation électrique qui est actuellement d'environ 180 mW pour une température de 200°C.

Durant ma thèse, nous nous sommes concentrés sur le fonctionnement du microsysteme dans son aspect général en utilisant un seul gaz. Il serait intéressant aujourd'hui d'évaluer le comportement face à d'autres gaz. Ce point nous permettrait de déterminer la capacité du microcapteur à détecter certains polluants et par la suite développer les performances du microsysteme en termes de sélectivité. Il pourra être envisagé de recouvrir les parois du microcanal d'un matériau de type catalyseur afin de limiter les interférents lors de la détection.

Dans ce même objectif, l'association de microcapteurs de natures différentes disposés le long du microcanal serait également une piste intéressante à explorer. Des tests préliminaires sur le ZnO ont montrés une grande sensibilité de ce matériau au NO<sub>2</sub>. Ce qui n'a pas été pas le cas pour notre couche sensible de WO<sub>3</sub>. Une première étape serait alors d'associer à notre microsysteme deux microcapteurs basés sur ces oxydes métalliques.



## **ANNEXE**



## Paramètres de réalisation technologique

*Tableau 1 : Produits et paramètres utilisés pour la photolithographie avant dépôt.*

<i>Etape</i>	<i>Enduction</i>	<i>Recuit</i>	<i>Insolation</i>	<i>Développement</i>	<i>Lift-off</i>
<i>Produit ou méthode</i>	S1813	115°C	UV	MF319	acétone ultrasons
<i>Temps</i>	1 min	1 min	13 s	40 s	qq min
<i>Plus</i>	4000 tr/min	/	mode contact	/	éthanol et séchage

*Tableaux 2 et 3 : Produits et paramètres utilisés pour les étapes de gravure du micro-canal sur silicium.*

<i>Etape</i>	<i>Enduction FAR</i>	<i>Recuit</i>	<i>Enduction FAV</i>	<i>Recuit</i>
<i>Produit</i>	S1805	120°C	SPR 220 3.0	115°C
<i>Temps</i>	30 s	2 min	30 S	1 min 30 s
<i>Plus</i>	4000 tr/min	/	1500 tr/min	/

<i>Etape</i>	<i>Insolation</i>	<i>Recuit</i>	<i>Développement</i>	<i>Gravure</i>	<i>Strippage</i>
<i>Produit</i>	UV	115 °C	MF26A	DRIE : SF6/C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	Acétone ultrasons
<i>Temps</i>	300 mJ/cm <sup>2</sup>	1 min 30 s	30 s	1 min 8 s	/
<i>Plus</i>	/	Repos de 5 min	/	/	Ethanol et séchage

FAR : face arrière, FAV : face avant.

**Tableaux 4 et 5 : Produits et paramètres utilisés pour les étapes de gravure des fenêtres d'accès sur silicium.**

<i>Etape</i>	<i>Enduction FAR</i>	<i>Recuit</i>	<i>Enduction FAV</i>	<i>Recuit</i>
<i>Produit</i>	AZ9260	De 20°C à 45°C, de 45°C à 105°C, et 105°C	SPR 220 3.0	115°C
<i>Temps</i>	30 s	3 min, 15 min et 10 min	30 s	1 min 30 s
<i>Plus</i>	2000 tr/min	+ repos 10 min	1500 tr/min	+ repos

<i>Etape</i>	<i>Insolation</i>	<i>Développement</i>	<i>Gravure DRIE</i>	<i>Stripping</i>
<i>Produit</i>	UV	AZ400K + eau DI	SF6/C4F8	Acétone ultrasons
<i>Temps</i>	1000 mJ/cm <sup>2</sup>	1 min 30 s	1 h	/
<i>Plus</i>	/	/	/	Ethanol et séchage

FAR : face arrière, FAV : face avant.

On ne constate que peu d'écart entre les débits massiques des deux microsystèmes calculés à T=473 K. A 623 K la différence est par contre plus importante. L'écart entre les deux deltas T calculés à cette température peut expliquer cela. Le profil du gradient a également une influence. On constate en effet que le delta T à 573 K pour un couvercle de silicium est égal au delta T à 473 K pour un couvercle de Pyrex (73K). Or le débit calculé à cette température est plus élevé dans le cas du silicium.

## **BIBLIOGRAPHIE**



- [1] TROPIS, Cyril. *Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO<sub>2</sub> nanoparticulaire : Application à la détection de CO et CO<sub>2</sub>*. Microélectronique. Université de Toulouse III- Paul Sabatier. 20 octobre 2009. Chap. 1, cadre de l'étude, p7-76.
- [2] BITTENCOURT C., FELTEN A., ESPINOSA E.H. *et al.* WO<sub>3</sub> films modified with functionalised multi-wall carbon nanotubes: Morphological, compositional and gas response studies. *Sensors and Actuators B*, 115. 2006, p33-41.
- [3] GONG H., HU J.Q., WANG J.H., *et al.* Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO. *Sensors and Actuators B*, 115. 2006, p247-251.
- [4] CHUNQIAO GE, CHANGSHENG XIE, SHUIZHOU CAI. Preparation and gas-sensing properties of Ce-doped ZnO thin-film sensors by dip-coating. *Material Science Engineering B*, 137. 2007, p53-58.
- [5] ZUNXIAN YANG, YUN HUANG, GUONAN CHEN, *et al.* Ethanol gas sensor based on Al-doped ZnO nanomaterial with many gas diffusing channels. *Sensors and Actuators B*, 140. 2009, p549-556
- [6] LI G.J., ZHANG X.H., KAWI S. Relationships between sensitivity, catalytic activity, and surface areas of SnO<sub>2</sub> gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 60. 1999, p64-70.
- [7] CHIORINO A., GHOTTI G., PRINETTO F. *et al.* Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> and WO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> nanosized powders and thick films for gas sensing. *Sensors and Actuators B*, 78. 2001, p89-97.
- [8] IVANOV P., LLOBET E., VILANOVA X. *et al.* Screen-printed nano-grain tin oxide films for micro-hotplate gas sensors. *Proceedings of the fourth Conferencia de Dispositivos Electronicos*, Calella de la Costa, Barcelona. 2003, p145.
- [9] TELEKI A., PRATSINIS S.E., KALYANASUNDARAM K. *et al.* Sensing of organic vapors by flame-made TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Sensors and Actuators B*, 119. 2006, p683-690.
- [10] MARQUIS B.T., VETELINO J.F. A semiconducting metal oxide sensor array for the detection of NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub>, *Sensors and Actuators B*, 77. 2001, p100-110.
- [11] PENZA M., CASSANO G., TORTORELLA F. Gas recognition by activated WO<sub>3</sub> thin-film sensors array. *Sensors and Actuators B*, 81. 2001, p115-121.
- [12] TOMCHENKO A.A., HARMER G.P., MARQUIS B.T. *et al.* Semiconducting metal oxide sensor array for the selective detection of combustion gases. *Sensors and Actuators B*, 93. 2003, p126-134.
- [13] SHENG LI, SAY J.C., PARK J.J. *et al.* A fast-response microfluidic gas concentrating device for environmental sensing. *Sensors and Actuators A*, 136. 2007, p69-79.
- [14] IVANOV P., BLANCO F., GRACIA I. *et al.* Improvement of the gas sensor response via silicon -preconcentrator. *Sensors and Actuators B*, 127. 2007, p288-294.

- [15] CAMARA E.H.M., BREUIL P., BRIAND D. *et al.* A micro gas preconcentrator with improved performance for pollution monitoring and explosives detection. *Analytica Chimica Acta*, 688. 2011, p175–182.
- [16] SERRANO
- [17] ZAMPOLLI S. Selectivity enhancement of metal oxide gas sensors using a micromachined gas chromatographic column. *Sensors and Actuators B*, 105. 2005, p400–406.
- [18] SANCHEZ J.B., BERGER F., FROMM M. *et al.* A selective gas detection micro-device for monitoring the volatile organic compounds pollution. *Sensors and Actuators B*, 119:1. 2006, p227-233.
- [19] YE W., YOON Y.K., ALLEN M. Theoretical investigation of gas separation inside a microchannel by thermal diffusion. *Engineering Analysis with Boundary Elements*, 30. 2006, p1006–1010.
- [20] Ministère du Développement Durable [en ligne]. *Les organismes scientifiques et techniques au service du développement durable*. Disponible sur <<http://www.developpement-durable.gouv.fr>>.
- [21] TransAlp'air [en ligne]. *La pollution anthropique*. Disponible sur <<http://www.transalpair.eu>>.
- [22] ANSES [en ligne]. *Pollution intérieure*. Disponible sur <<http://www.afsset.fr>>.
- [23] Notre planète [en ligne]. Disponible sur <<http://www.notre-planete.info>>.
- [24] InVS [en ligne]. *Rapport Extrapol 29*. Disponible sur <<http://www.invs.sante.fr/publications/extrapol/29/extrapol29.htm>>.
- [25] RISE [en ligne]. *Fiche risque environnement travail*. Disponible sur <<http://www.rise.be>>.
- [26] Techniques de l'ingénieur [en ligne]. *Pollution atmosphérique gazeuse : principes de mesure*. Disponible sur <<http://www.techniques-ingenieur.fr>>.
- [27] Certech [en ligne]. *Pollution atmosphérique*. Disponible sur <<http://www.certech.be>>.
- [28] Académie Nancy-Metz [en ligne]. Rapport de stage MAFPEN. *La chromatographie*. Disponible sur <<http://www.ac-nancy-metz.fr>>.
- [29] TRANCHANT J. Sélection des Techniques de l'ingénieur [en ligne]. *Chromatographie en phase gazeuse*. Disponible sur <<http://www.techniques-ingenieur.fr>>.
- [30] Faculté des Sciences, Université du Var. Cours de chimie [en ligne]. *Analyse spectroscopique*. Disponible sur <<http://gfev.univ-tln.fr>>.
- [31] Techniques de l'ingénieur [en ligne]. *Pollution atmosphérique gazeuse : mesure des gaz*. Disponible sur <<http://www.techniques-ingenieur.fr>>.

- [32] Webbook de Chimie NIST [en ligne]. *L'ozone*. Disponible sur <http://webbook.nist.gov>.
- [33] DA SILVA MOREIRA F. *Réalisation et caractérisation d'un capteur de gaz à ondes de Love à base de la structure Polyaniline/ZnO/Quartz*. Plasma, Optique, Opto-Electronique et Micro-Nanosystèmes. Université Henri Poincaré- Nancy 1. 15 novembre 2007. Chap 1, Dispositifs à ondes élastiques : généralités et état de l'art, p3-30.
- [34] LE VIET THONG, LE THI NGOC LOAN, NGUYEN VAN HIEU. Comparative study of gas sensor performance of SnO<sub>2</sub> nanowires and their hierarchical nanostructures. *Sensors and Actuators B*, 150. 2010, p112–119.
- [35] ZAO YANG, LI L.M., QING WAN, LIU Q.H. *et al.* High-performance ethanol sensing based on an aligned assembly of ZnO nanorods. *Sensors and Actuators B*, 135. 2008, p57–60.
- [36] KWON O.S., HWANG S.I., SHIM C.H. *et al.* Effect of thermal-oxidized tin black filter on SnO<sub>2</sub> gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 89. 2003, p158–163.
- [37] VIRICELLE J.P., PAULY A., MAZET L. *et al.* Selectivity improvement of semi-conducting gas sensors by selective filter for atmospheric pollutants detection. *Materials Science and Engineering C*, 26. 2006, p186 – 195.
- [38] SANCHEZ J.B., BERGER F., FROMM M. *et al.* Use of a chromatographic column to improve the selectivity of the SnO<sub>2</sub> gas sensors: first approach towards a miniaturised device and selective with hydrogen fluoride vapours. *Sensors and Actuators B*, 106. 2005, p823–831.
- [39] OHIRA S-I., TODA K. Micro gas analyzers for environmental and medical applications. *Analytica Chimica Acta*, 619. 2008, p143–156.
- [40] BECKER T., MULHBERGER S., BOSCH-V.BRONMUHL C. *et al.* Microreactors and microfluidic systems: an innovative approach for gas sensing using tin oxide-based gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 77. 2001, p48-54.
- [41] KOHLER H., ROBER J., LINK N. *et al.* New applications of tin oxide gas sensors. I. molecular identification by cyclic variation of the working temperature and numerical analysis of the signals. *Sensors and Actuators B*, 61. 1999, p163–169.
- [42] HO C.K., HUGHES R.C. In-Situ Chemiresistor Sensor Package for Real-Time Detection of Volatile Organic Compounds in Soil and Groundwater. *Sensors*, 2. 2002, p23-34.
- [43] ZHU L., MEIER D., BOGER Z. *et al.* Integrated microfluidic gas sensor for detection of volatile organic compounds in water, *Sensors and Actuators B*, 121. 2007, p679–688.
- [44] JERMAN J.H., TERRY S.C. A miniature gas chromatograph for atmospheric monitoring. *Environment International*, 5. 1981, p77-83.
- [45] VOICULESCU I., ZAGHLOUL M., NARASIMHAN N. Microfabricated chemical preconcentrators for gas-phase microanalytical detection systems. *Trends in Analytical Chemistry*, 27:4. 2008, p327-343.

- [46] LAHLOUA H., SANCHEZ J-B., VILANOVA X. *et al.* Towards a GC-based microsystem for benzene and 1,3 butadiene detection: Pre-concentrator characterization *Sensors and Actuators B*, 156. 2011, p680– 688.
- [47] BOULMANI R., BENDAHAN M., LAMBERT-MAURIAT C. *et al* Correlation between rf-sputtering parameters and WO<sub>3</sub> sensor response towards ozone, *Sensors and Actuators B*, 125. 2007, p622-627.
- [48] BOULMANI R. *Etude et réalisation d'un microcapteur à base d'oxyde de tungstène pour la détection d'ozone.* Micro et nanoélectronique. Université Aix-Marseille III. 29 mars 2006.
- [49] EM KARNIADAKIS G., BESKOK A. *Micro flows: fundamentals and simulation.* Springer-Verlag New York, Inc. 2002. ISBN 0-387-95324-8.
- [50] BIRD G.A. *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows,* Clarendon Press, Oxford. 1998.
- [51] COLIN S., BALDAS L. Effets de raréfaction dans les micro-écoulements gazeux. *C. R. Physics*, 5. 2004, p521-530.
- [52] SHARIPOV F., SELEZNEV V. Data on internal rarefied gas flow, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 27:3. 1998, p657-706.
- [53] MEOLANS J.G., GRAUR I.A. Continuum analytical modelling of thermal creep, *European Journal of Mechanics B/Fluids*, 27. 2008, p785-809.
- [54] DUAN Z., MUZYCHKA Y.S. Slip flow in elliptic microchannels, 46. 2007, p1104-1111.
- [55] COLIN S., LALONDE P., CAEN R. Validation of a Second-Order Slip Flow Model in Rectangular Microchannels, *Heat Transfer Engineering*, 25:3. 2004, p23-30.
- [56] CERCIGNANI C.. Higher order slip according to the linearized boltzmann equation, *Institute of Engineering Research*, Report AS-64-19, University of California, Berkeley. 1964.
- [57] EWART T. *Etude des écoulements gazeux isothermes en microconduits : du régime hydrodynamique au proche régime moléculaire libre.* Mécanique énergétique. Université Aix-Marseille III. 21 septembre 2007. Disponible sur <<http://tel.archives-ouvertes.fr>>
- [58] MORINI G.L., SPIGA M., TARTARINI P. *et al.* The rarefaction effect on the friction factor of gas flow in microchannels. *Superlattices and Microstructures*, 35. 2004, p587-599.
- [59] YAN JI, KUN YUAN, CHUNG J.N. Numerical simulation of wall roughness on gaseous flow and heat transfer in a microchannel. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 49. 2006, p1329–1339.
- [60] GUO Z.Y., LI Z.X. Size effect on microscale single-phase flow and heat transfer. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 46. 2003, p149-159.

- [61] KHADEM M.H., SHAMS M., HOSSAINPOUR S. Numerical simulation of roughness effects on flow and heat transfer in microchannels at slip flow regime. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 36. 2009, p69–77.
- [62] TAINE J., IACONA E., PETIT J.P. *Transferts Thermiques : Introduction aux transferts d'énergie*. Dunod. 2008. ISBN 978-2-10-051625-4.
- [63] Schott [en ligne]. *Borofloat 33*. Disponible sur <<http://www.schott.com>>.
- [64] BÖHNKE T., KRATZ H., HULTAKER A. *et al.* Surfaces with high solar reflectance and high thermal emittance on structured silicon for spacecraft thermal control. *Optical Materials*, 30. 2008, p1410-1421.
- [65] <http://www.nanohealthalliance.org>
- [66] CALLIES REYSSAT Mathilde. Splendeur et misère de l'effet lotus. Université Paris VI. 6 mars 2007. Disponible sur <<http://tel.archives-ouvertes.fr>>.
- [67] CHANDRASEKARAN S., SUNDARARAJAN S. Effect of microfabrication processes on surface roughness parameters of silicon surfaces, *Surface & Coatings Technology*, 188–189. 2004, p581– 587.
- [68] TABATA S., HIGAKI K., OHNISHI H. *et al.* A micromachined gas sensor based on a catalytic thick film/SnO<sub>2</sub> thin film bilayer and thin film heater Part 1: CH<sub>4</sub> sensing. *Sensors and Actuators B*, 109. 2005, p185–189.
- [69] SIMON I., BARSAN N., BAUER M. *et al.* Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance. *Sensors and Actuators B*, 73. 2001, p1-26.
- [70] LEE S.M., DYER D.C., GARDNER J.W. Design and optimisation of a high-temperature silicon micro-hotplate for nanoporous palladium pellistors. *Microelectronics Journal*, 34. 2003, p115–126.
- [71] YANG L. , ZHAO Y., FENG C. *et al.* The influence of size effect on sensitivity of Cu/CuNi thinfilm thermocouple. *Physics Procedia*, 22. 2011, p 95-100.
- [72] SABATE N., SANTANDER J., GRACIA I. *et al.* Characterization of thermal conductivity in thin film multilayered membranes. *Thin Solid Films*, 484. 2005, p328–333.
- [73] Table of emissivity. Disponible sur <<http://www.optotherm.com/emiss-table.htm>>.
- [74] CHALABI, Habib. *Conception et réalisation d'une plate-forme multi-capteurs de gaz conductimétriques...Vers le nez électronique intégré*. Micro et nanoélectronique. Université Aix-Marseille III-Paul Cézanne. 13 décembre 2007. Chap. 1 : Généralités sur les capteurs de gaz à oxydes semi-conducteurs, p5-50.
- [75] MONTMEAT P. *Rôle des éléments métalliques sur les mécanismes de détection d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain. Application à l'amélioration de la sélectivité à l'aide d'une membrane de platine*. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des mines de Saint-Etienne, 29 octobre 2002.
- [76] YAMAZOE N. *Chemical sensor technology*. Elsevier. 1991.

- [77] VALLEJOS S., KHATKO V., AGUIR K. *et al.* Ozone monitoring by micro-machined sensors with WO<sub>3</sub> sensing films. *Sensors and Actuators B*, 126. 2007, p573–578.
- [78] UTEMBE S.R., HANSFORD G.M., SANDERSON M.G., *et al.* An ozone monitoring instrument based on the tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) semiconductors. *Sensors and Actuators B*, 114. 2006, p507–512.
- [79] AKIYAMA M., TAMAKI J. MIURA N. *et al.* Tungsten oxide-based semiconductor sensor highly sensitive to NO and NO<sub>2</sub>, *Chem. Lett.* 1991, p1611–1614.
- [80] CHUNG Y.K., KIM M.H., UM W.S. *et al.* Gas sensing properties of WO<sub>3</sub> thick film for NO<sub>2</sub> gas dependent on process condition, *Sensors and Actuators B*, 60. 1999, p49–55.
- [81] STANKOVA M., VILANOVA X., CALDERER J. *et al.* Sensitivity and selectivity improvement of rf sputtered WO<sub>3</sub> microhotplate gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 113. 2006, p241–248.
- [82] YONG-GYU CHOI., GO SAKAI, KENGO SHIMANOE *et al.* Wet process prepared thick films of WO<sub>3</sub> for NO<sub>2</sub>. *Sensors and Actuators B*, 95. 2003, p258–265.
- [83] WANG X., MIURA N., YAMAZOE N. Study of WO<sub>3</sub>-based sensing materials for NH<sub>3</sub> and NO detection. *Sensors and Actuators B*, 66. 2000, p74–76.
- [84] SRIVASTAVA V., JAIN K. Highly sensitive NH<sub>3</sub> sensor using Pt catalyzed silica coating over WO<sub>3</sub> thick films. *Sensors and Actuators B*, 133. 2008, p46–52.
- [85] LIN H.M., HSU C.M., YANG H.Y. *et al.* Nanocrystalline WO<sub>3</sub>-based H<sub>2</sub>S sensors. *Sensors and Actuators B*, 22. 1994, p63–68.
- [86] FRUHBERGER B., GRUNZE M., DWYER D.J. Surface chemistry of H<sub>2</sub>S sensitive tungsten oxide films. *Sensors and Actuators B*, 31. 1996, p167–174.
- [87] LABIDI, A., LAMBERT-MAURIAT, C., JACOLIN, C. *et al.* Dc and ac characterizations of WO<sub>3</sub> sensors under ethanol vapors. *Sensors and Actuators B*, 119. 2006, p374–379.
- [88] ZHANG J., LIU X., XU M., *et al.* Pt clusters supported on WO<sub>3</sub> for ethanol Detection. *Sensors and Actuators B*, 147. 2010, p185–190.
- [89] Ether [en ligne]. *Chimie atmosphérique : l'ammoniac*. Disponible sur <[http://titan.akka.eu/presentation-omeric/fiches/POLLUANTS/P8\\_NH3.pdf](http://titan.akka.eu/presentation-omeric/fiches/POLLUANTS/P8_NH3.pdf)>.
- [90] Commission de la santé et de la sécurité du travail [en ligne]. *Ammoniac*. Disponible sur <<http://www.reptox.csst.qc.ca>>.
- [91] KHATKO V., CALDERER J., LLOBET E. *et al.* New technology of metal oxide thin film preparation for chemical sensor application. *Sensors and Actuators B*, 109. 2005, p128–134.
- [92] VALLEJOS S., KHATKO V., CALDERER J. *et al.* Micro-machined WO<sub>3</sub>-based selective to oxidizing gases. *Sensors and Actuators B*, 132. 2008, p209–215

## **LISTE DES ABREVIATIONS**



AASQA	Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
Au	Or
$\beta$	Coefficient de dilatation volumique du fluide = $1/T_K$ dans le cas de l'air
$C_2H_5OH$	Ethanol
Cr	Chrome
$D_h$	Diamètre hydrodynamique
$\delta$	Taux de raréfaction
$\Delta\theta$	Différence de température
DRIE	Deep Reactive Ion Etching
$\varepsilon$	Emissivité totale
Ec	Nombre d'Eckert
EDS ou EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
$f$	Facteur de friction
g	Accélération de la pesanteur
Gr	Nombre de Grashof
$h$	Constante de Planck
$H_2S$	Hydrogène sulfuré
HF	Acide fluorhydrique
IM2NP	Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence
INERIS	Institut National de l'EnviRonnement Industriel et des Risques
IR	Infrarouges
IUSTI	Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels
$k_B$	Constante de Boltzmann
$k_\lambda$	Coefficient dépendant du modèle d'interaction moléculaire
$Kn$	Nombre de Knudsen
KOH	Hydroxyde de potassium

$\angle$	Nombre de Lorentz
$\lambda$	Conductivité thermique
$\mu$	Viscosité dynamique
$Ma$	Nombre de Mach
$\nu$	Fréquence
$NH_3$	Ammoniac
$NO_x$	Oxydes d'azote
NS	Navier-Stokes
Nu	Nombre de Nusselt
$O_3$	Ozone
$Po$	Le nombre de Poiseuille
Pr	Nombre de Prandtl
Ra	Nombre de Rayleigh
Re	Nombre de Reynolds
RIE	Reactive Ion Etching
Rn	Réponse normalisée
$\rho$	Masse volumique du fluide
$\sigma$	Conductivité électrique
$\sigma_v$	Coefficient d'accomodation pour la quantité de mouvement tangentielle
$\sigma_T$	Coefficient d'accomodation pour l'énergie thermique
$\bar{\tau}$	Tension pariétale de cisaillement moyenne
TMAH	Tétraméthylammonium hydroxyl
tr	Temps de retour
$\varphi_p$	Flux convectif local à la paroi
$\Phi$	Coefficient de friction
VLS	Valeur limite de seuil d'exposition
$WO_3$	Trioxyde de tungstène