Nancy-Université
Université Henri Poincaré

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

Toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

➢ Contact SCD Nancy 1 : theses.sciences@scd.uhp-nancy.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Nancy-Université
Université Henri Poincaré

Faculté des Sciences et Techniques - UFR Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
École Doctorale EMMA (Énergétique, Mécanique, MAtériaux) - ED 409
Département de Formation Doctorale : Plasma, Optique, Opto-Électronique et Micro-Nanosystèmes

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 15 Novembre 2007

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université Henri Poincaré - Nancy 1

en Plasma, Optique, Opto-Électronique et Micro-Nanosystèmes

par

Felicidade DA SILVA MOREIRA

Réalisation et caractérisation d'un capteur de gaz à ondes de Love à base de la structure Polyaniline/ZnO/Quartz

Composition du jury

Présidente :	
Mme M. Lumbreras	Professeur à l'Université Paul Verlaine, Metz
Rapporteurs :	
Mme F. Poncin-Epaillard	Directeur de Recherche à l'Université du Maine, Le Mans
M A. Pauly	Professeur à l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand
Examinateurs :	
M M. Bendahan	Professeur à l'Université Paul Cézanne, Marseille
M O. Elmazria	Professeur à l'Université Henri Poincaré, Nancy
M F. Sarry	Maître de Conférences HDR à l'Université Henri Poincaré, Nancy

Laboratoire de Physique des Millieux Ionisés et Applications - UMR 7040
Faculté des Sciences et Techniques, UHP, BP 239 - 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex

"La civilisation a pour but, non pas le progrès de la science et des machines, mais celui de l'homme."

Alex Carrel, extrait de *L'homme, cet inconnu*

A meu tio Zé

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications (LPMIA) sous la direction de Messieurs Omar Elmazria et Frédéric Sarry. Je tiens donc à remercier tout d'abord, Messieurs Bernard Weber et Jamal Bougdira, directeurs successifs du laboratoire, de m'avoir accueilli au sein du LPMIA durant mes années de thèse.

Je remercie chaleureusement Madame Françoise Poncin-Epaillard (LPCI, Le Mans) et Monsieur Alain Pauly (LASMEA, Clermont-Ferrand) de l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail en acceptant d'être rapporteurs de ce mémoire. Un grand merci également à Madame Martine Lumbreras (LICM, Metz) et Monsieur Marc Bendahan (L2MP, Marseille) qui m'ont fait l'honneur de faire partie du jury. J'adresse à tous les membres du jury un merci général pour leurs remarques et discussions constructives.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Patrick Alnot (le plus chef de tous les chefs) pour la confiance qu'il m'a accordée en me permettant d'intégrer l'équipe Micro et Nano-systèmes. Merci pour nos discussions, même si trop rares, emploi du temps oblige.

J'adresse tous mes remerciements à mes encadrants Omar Elmazria et Frédéric Sarry (dits Omar et Fred) pour leur aide, leur soutien quotidien, leurs conseils et leur apport à ce travail. Je leur exprime toute ma reconnaissance.

Je souhaite exprimer mes plus vifs remerciements à Madame Dominique Nicolas-Debarnot pour sa contribution à ces travaux par la réalisation des couches de polyaniline mais aussi pour sa disponibilité, ses remarques pertinentes et sa gentillesse en général.

Je remercie vivement Laurent Le Brizoual pour sa disponibilité et sa précieuse aide lors de l'élaboration des couches de ZnO. Merci de m'avoir initiée aux joies de la pulvérisation cathodique magnétron !!

Que serait une thèse à 80% réalisée en salle blanche sans le cerbère de ces lieux, Monsieur Laurent Bouvot ?! Réponse : Rien !! C'est pourquoi, je remercie sincérement notre Ingénieur de Recherche spécialiste de la blouse et de la surchausse pour son aide, son savoir-faire, son expérience, ses astuces et surtout son humour qui m'a offert de franches rigolades.

Je remercie tout particulièrement mon cher collègue de bureau, Denis Beyssen, pour nos discussions scientifiques ou non, pour les bons moments passés ensemble, pour ses talents indiscutables de chanteur et surtout pour m'avoir fait découvrir lapatate.com et Kamini.

Je remercie également Pascal Nicolay, mon collègue de simulation. Je n'en dirai pas plus, histoire que tu puisses encore passer les portes !! Bon, merci pour tout le travail que l'on a réalisé

ensemble mais aussi pour tous nos fous rires.

Je tiens à remercier tous les autres membres de l'équipe (encore en poste ou non) Didier Rouxel, Badreddine Assouar, Brice Vincent, Mohamed El Hakiki, Abdelkrim Talbi, Philippe Kirsch, Mathias Link, Julien Eschbach, Yassin Hamini, Thierry Aubert, Souhila Bensmaine et Amina Mammeri pour leurs conseils, les discussions constructives que nous avons pu avoir et avant tout pour leurs qualités humaines.

J'adresse tous mes remerciements à Messieurs Jean-François Pautex et Jean-Luc Briançon pour leurs dépannages informatiques et leur bonne humeur permanente.

J'exprime également tous mes remerciements à notre équipe de choc de l'atelier de mécanique, Messieurs Dominique Mulot et Jean Georges Mussot pour toutes les pièces qu'ils ont gentiement réalisées pour moi, avec une rapidité exemplaire et toujours avec le sourire!!

Je souhaite remercier Messieurs Ghanbaja et Emeraux pour les analyses MET et DRX qu'ils ont réalisées sur mes échantillons.

Je ne pourrais écrire ces remerciements sans penser aux secrétaires du laboratoire, Sophie Klein et Nathalie Turki toujours prêtes à rendre service mais aussi à notre Madame Propre, Joëlle. Merci à vous les filles pour votre serviabilité, bonne humeur et humour!!

Je remercie également tous les autres membres du LPMIA qui m'ont apporté un soutien par des échanges d'idées ou de bons moments de camaraderie durant ces années.

Je tiens à exprimer ma gratitude aux enseignants mais aussi secrétaires, Marie-Pascale Saint-Michel de l'IUT de Longwy et Annie Audinot de l'IUT de Nancy-Brabois pour leurs bons conseils, leur amabilité et leur aide durant mes périodes d'enseignement.

J'adresse un grand merci à Monsieur Christian Moyne, directeur du LEMTA, de m'avoir permis de "squatter" les locaux et par la même occasion d'apprendre ou mieux apprendre à connaître les gens formidables qui y travaillent. Je pense tout d'abord à la bande des supers secrétaires avec Edith Lang, Valérie Reichhart, Catherine Denis, Anne-Marie Louis-Dam, Marie-Hélène Zoberman, Dalida Simonigh, Françoise Hirtt et Fatiha Boumendjel. Merci pour tout ce que vous êtes et faites, les filles!! Je pense également à Alain Gérard, Bernard Antoine, Alain Chenu, Christophe Baravian, Michel Gradeck et Gaël Maranzana pour son aide précieuse sous Matlab. Un merci spécial pour les Wii players Ophélie Caballina et Mathieu Jenny, en espérant qu'on continue longtemps nos parties de lapins crétins. Pour finir, un grand merci à Ghania Benbelkacem, Damien Descieux, Jérôme Dillet et Anthony Collin pour leur bonne humeur et les rires que nous avons partagés.

Bien évidemment, ces remerciements ne seraient pas complets sans un grand merci à ma famille et plus particulièrement mes parents, frère, sœur, oncles, tantes, cousins, "presque" belle-mère, belles-sœurs et beau-frère qui m'ont soutenue et encouragée tout au long de cette aventure. Merci à vous!!

Je remercie vivement mes amis et notamment Céline et Alexandre d'avoir été et d'être toujours là quand il faut prêts à m'aider, me soutenir et penser à moi. Vraiment La Bonne Mère, Merci à vous pour tout!!

Pour finir, j'adresse d'énormes remerciements à Ludovic. Merci à toi, pour ta patience, ta compréhension, pour le réconfort moral et les encouragements que tu m'as apportés mais aussi pour ton aide précieuse d'un point de vue informatique et technique LaTeX(c'est vrai qu'elle a bien fonctionné la hotline, "Allô, dépannage LaTeX"). Merci pour ton soutien et pour avoir su me supporter dans les moments les plus difficiles, je te dois une bonne partie de ce travail. Merci pour ce que tu es et que tu m'apportes chaque jour.

Table des matières

Introduction **1**

1 Dispositifs à ondes élastiques : généralités et état de l'art **3**
1.1 Contexte de l'étude . . . 3
1.2 Généralités sur les capteurs de gaz . . . 4
1.2.1 Capteurs à électrolytes solides . . . 4
1.2.2 Capteurs à variation d'impédance . . . 6
1.2.3 Capteurs paramagnétiques . . . 7
1.2.4 Capteurs optiques . . . 8
1.2.5 Gaz-FET . . . 10
1.2.6 Récapitulatif . . . 11
1.3 Généralités sur les capteurs à ondes élastiques . . . 11
1.3.1 Principe de génération d'ondes élastiques . . . 11
1.3.2 Principe de détection . . . 15
1.4 Rétrospective des capteurs à ondes élastiques . . . 16
1.4.1 Capteurs à ondes de volume BAW . . . 16
1.4.2 Capteurs à ondes de surface SAW . . . 18
1.5 Capteurs à ondes de Love . . . 21
1.5.1 Généralités et intérêt . . . 21
1.5.2 Aspect théorique . . . 21
1.5.3 Aspect expérimental . . . 24
1.6 Couches sensibles et gaz analysés . . . 27
1.7 Choix de la structure à onde de Love . . . 27
1.8 Conclusion . . . 29

2 Techniques de réalisation et de caractérisation utilisées au cours de cette étude **31**
2.1 Introduction . . . 31
2.2 Réalisation des dispositifs SAW . . . 31
2.2.1 Dépôt de couches d'oxyde de zinc . . . 32
2.2.2 Dépôt de couches métalliques . . . 32
2.2.3 Lithographie . . . 34
2.2.4 Gravure . . . 37
2.2.5 Intégration des dispositifs SAW sur circuit imprimé : bonding . . . 39
2.3 Techniques de caractérisation structurale des couches minces . . . 40
2.3.1 Profilomètrie . . . 40
2.3.2 Diffraction de rayons X . . . 40
2.3.3 Microscopie Electronique en Transmission (MET) . . . 42
2.4 Caractérisation des paramètres fonctionnels des dispositifs SAW . . . 42
2.4.1 Mesure de la vitesse de phase . . . 44

2.4.2 Mesure du coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température (TCF) . . . 44
2.5 Conclusion . . . 48

3 Elaboration et caractérisation de la couche de ZnO 49
3.1 Introduction . . . 49
3.2 Généralités sur la pulvérisation . . . 49
3.2.1 Introduction . . . 49
3.2.2 Rendement et vitesse de pulvérisation . . . 50
3.2.3 Pulvérisation à courant continu . . . 51
3.2.4 Pulvérisation à décharge RF . . . 51
3.2.5 Pulvérisation à cathode magnétron . . . 53
3.2.6 Pulvérisation polarisée . . . 53
3.3 Paramètres expérimentaux . . . 54
3.4 Résultats . . . 55
3.4.1 Analyse DRX . . . 55
3.4.2 Réponses fréquentielles . . . 59
3.4.3 Caractérisation MET . . . 61
3.4.4 Vitesse et homogénéité du dépôt . . . 63
3.5 Conclusion . . . 65

4 Caractérisation de la structure ZnO/Quartz, base du capteur 67
4.1 Introduction . . . 67
4.2 Modélisation de la propagation des ondes élastiques de surface . . . 68
4.2.1 Déformations . . . 69
4.2.2 Contraintes . . . 69
4.2.3 Loi de Hooke . . . 69
4.2.4 Propagation des ondes dans les solides non piézoélectriques . . . 70
4.2.5 Propagation des ondes dans les solides piézoélectriques . . . 70
4.2.6 Propagation des ondes dans la structure choisie ZnO/Quartz ST . . . 71
4.2.7 Coefficient de couplage électromécanique K^2 . . . 76
4.2.8 Coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température TCF . 76
4.3 Structure ZnO/Quartz ST-35° . . . 77
4.3.1 Dispositif réalisé . . . 77
4.3.2 Réponse fréquentielle . . . 78
4.4 Structure ZnO/Quartz ST-90° . . . 80
4.4.1 Considérations théoriques préliminaires . . . 81
4.4.2 Résultats expérimentaux . . . 83
4.5 Ajout d'une couche sensible polymère à la structure ZnO/Quartz ST-90° . . . 93
4.5.1 Choix de la couche sensible . . . 93
4.5.2 Méthode de dépôt de la couche sensible . . . 95
4.5.3 Influence de la couche sensible sur la structure de base . . . 97
4.6 Conclusion . . . 98

5 Application de la structure ZnO/Quartz ST aux tests sous gaz 101
5.1 Introduction . . . 101
5.2 Montages expérimentaux et choix des gaz . . . 101
5.2.1 Montage 1 : pression de vapeur saturante . . . 101
5.2.2 Montage 2 : perméamètre . . . 103

5.2.3 Montage 3 : enceinte sous vide . . . 104
5.3 Structure ZnO/Quartz ST-35° . . . 105
5.3.1 Résultats expérimentaux . . . 105
5.3.2 Approche Langmuir/BET : tests avec l'enceinte sous vide . . . 110
5.4 Structure PANi/ZnO/Quartz ST-90° : tests sous flux . . . 115
5.4.1 Structure ZnO/Quartz ST-90° : résultats expérimentaux . . . 115
5.4.2 Structure PANi/ZnO/Quartz ST-90° : résultats expérimentaux . . . 116
5.5 Structure PANi/ZnO/Quartz ST-90° : tests sous vide . . . 119
5.5.1 Approche Langmuir/BET . . . 119
5.5.2 Tests de détection . . . 120
5.6 Conclusion . . . 127

Conclusion et perspectives **131**

Liste des travaux **135**

A Tension mécanique d'un solide par l'analyse tensorielle **137**
A.1 Vecteur déplacement . . . 137
A.2 Tenseur des déformations . . . 137
A.3 Tenseur des contraintes . . . 137
A.4 Relation entre contraintes et déformations : Loi de Hooke . . . 138
A.5 Piézoélectricité dans les solides . . . 139
A.6 Induction électrique . . . 139

B Ondes élastiques **141**
B.1 Introduction . . . 141
B.2 Les ondes dans un substrat semi-infini . . . 142
B.2.1 Matériau isotrope . . . 142
B.2.2 Matériau anisotrope . . . 142
B.3 Les ondes de plaque . . . 144
B.3.1 Matériau isotrope et anisotrope . . . 144
B.4 Les ondes dans une structure bicouche . . . 145
B.4.1 Matériau isotrope et anisotrope . . . 145
B.5 Récapitulatif . . . 146

C Constantes physiques des matériaux utilisés **147**
C.1 Structures cristallographiques . . . 147
C.2 Constantes physiques du quartz . . . 148
C.3 Constantes physiques du ZnO massif . . . 149

Bibliographie **151**

Introduction

Les capteurs, quels que soient leurs principes et leurs applications, ont une place importante dans notre société. Leur développement a suivi l'évolution de notre mode de vie et des diverses technologies nécessaires à leur fabrication. C'est ainsi que la prise en compte de la sécurité des individus, de la protection de l'environnement et la nécessité des économies d'énergie ont induit un essor important des travaux de recherche et de développement des capteurs de gaz.

Pour participer à cette évolution, une Action Concertée Incitative (ACI) intitulée "Nouvelles méthodologie analytiques et capteurs" a été mise en place par le Ministère de la Recherche, le CNRS et la Délégation Générale pour l'Armement (DGA). Les travaux de thèse, présentés dans ce manuscrit, s'inscrivent dans le cadre de cette ACI.

Le LPMIA (Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications) travaillant depuis quelques années sur les dispositifs à ondes élastiques de surface (SAW : Surface Acoustic Wave), c'est tout naturellement le principe de base que nous avons choisi pour développer notre capteur de gaz. Les dispositifs à ondes élastiques de surface sont constitués d'un substrat piézoélectrique permettant de générer les ondes. En fonction du matériau, de la coupe cristallographique et de la direction de propagation, on peut générer différents types d'ondes. En ce qui nous concerne, nous nous sommes orientés vers les ondes de Love. Les dispositifs à ondes de Love se différencient des dispositifs classiques à ondes de Rayleigh par la présence d'un substrat et d'une couche mince et rigide : la couche guidante. Cette couche supportant la propagation de l'onde et dont on contrôle l'épaisseur permet de confiner l'énergie acoustique. Ceci induit une sensibilité accrue aux perturbations extérieures. De surcroît, la polarisation transverse horizontale de l'onde de Love la rend attractive pour une utilisation en milieu liquide.

Pour utiliser les dispositifs à ondes de Love en tant que capteur on ajoute sur le trajet de propagation de l'onde une couche sensible. Celle-ci est choisie en fonction de ses affinités avec les substances à détecter. Lorsque les molécules de gaz sont en contact avec la couche sensible, elles sont adsorbées perturbant ainsi la propagation de l'onde. Cette perturbation se traduit par une atténuation et une modification de la vitesse de l'onde induisant une variation de la fréquence de fonctionnement du dispositif. Ainsi les variations de fréquence du dispositif sont le reflet des perturbations de l'onde élastique. Dans le cas de capteurs de gaz, ces perturbations reflètent les substances chimiques et leurs concentrations.

Le travail présenté dans ce mémoire concerne les premières études sur les capteurs de gaz réalisées au Laboratoire avec plus particulièrement l'utilisation d'un dispositif à ondes de Love. Il est donc consacré à l'étude, la réalisation et la caractérisation d'une structure multicouche nécessaire à la génération de telles ondes et offrant un capteur chimique en milieu gazeux.

Dans le premier chapitre, après avoir décrit brièvement les différents principes de base des capteurs de gaz les plus utilisés, nous nous consacrons plus particulièrement aux capteurs à ondes élastiques de surface. Nous présentons, tout d'abord, leur principe général de détection puis nous donnons un état de l'art du développement de ces dispositifs en partant des balances à quartz

pour aboutir aux capteurs à ondes de Love. Une synthèse bibliographique des études menées sur ces derniers est présentées. Elle fait apparaître les propriétés, les avantages et les applications possibles des dispositifs à ondes de Love. Un récapitulatif de quelques couches sensibles utilisées et des gaz analysés, quel que soit le principe du capteur, est donné en fin de chapitre avant de conclure quant au choix de la structure à ondes de Love à réaliser et étudier.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des différentes techniques de réalisation et de caractérisation des dispositifs à ondes élastiques de surface. En effet, l'élaboration d'un dispositif SAW fait appel à divers procédés qu'il convient de connaître pour mieux les appréhender. Ainsi nous présentons les différentes étapes de réalisation d'un dispositif en partant du dépôt de couches minces pour aboutir à la gravure en passant par la lithographie. Nous nous intéressons également aux techniques de caractérisation structurale des couches minces avec notamment la présentation de la profilométrie, la diffraction de rayons X et la Microscopie Electronique en Transmission. Nous clôturons le chapitre par un descriptif des techniques de caractérisation des paramètres fonctionnels des dispositifs SAW avec plus particulièrement la mesure de la vitesse de phase et du coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration et la caractérisation de la couche guidante de la structure à ondes de Love. Il s'agit d'une couche d'oxyde de zinc déposée par pulvérisation cathodique RF magnétron. Après avoir donné quelques généralités sur la pulvérisation, nous présentons le protocole expérimental suivi pour l'étude et l'optimisation des paramètres de dépôt de la couche de ZnO. Ainsi les différents échantillons réalisés sont caractérisés en terme de diffraction de rayons X, de propagation des ondes au travers de réponses fréquentielles de dispositifs SAW développés sur les couches de ZnO et pour certains par microscopie électronique en transmission.

Le quatrième chapitre concerne la réalisation et l'étude des deux structures à la base des capteurs réalisés : ZnO/Quartz ST-35° et ZnO/Quartz ST-90°. Nous établissons leurs vitesses de phase, leurs sensibilités à l'effet de masse et à la température en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO. Un comparatif entre les valeurs théoriques et expérimentales est mené. Le chapitre se termine par le choix de la structure, la technique de dépôt de la couche sensible (polyaniline = PANi) et son influence sur les paramètres de la structure de base tels que la réponse fréquentielle et la sensibilité à la température.

Le cinquième et dernier chapitre est dédié aux tests sous gaz des capteurs précédemment réalisés et caractérisés. Nous commençons par un descriptif des différents montages expérimentaux puis nous présentons les résultats obtenus avec les deux structures. Différentes substances et différentes concentrations sont testées. Les différents tests réalisés permettent de valider certains résultats et surtout de confirmer l'utilisation de la structure PANi/ZnO/Quartz ST-90° en tant que capteur de gaz.

Chapitre 1

Dispositifs à ondes élastiques : généralités et état de l'art

La prise en compte de la protection de l'environnement et la nécessité des économies d'énergie ont provoqué un essor considérable des travaux de recherche et de développement des capteurs de gaz. Ceux-ci sont de nature très diverses (capteur à électrolyte solide, capteur à variation d'impédance, capteur catalytique, ...) et doivent permettre une analyse qualitative et quantitative des gaz composant une atmosphère, dans des domaines très divers tels que la sécurité civile ou militaire, le contrôle de la qualité des aliments, l'évaluation de la qualité de l'air domestique ... C'est pour participer à cette évolution qu'une Action Concertée Incitative (ACI) intitulée "Nouvelles méthodologies analytiques et capteurs" a été mise en place par le Ministère de la Recherche, le CNRS et la Délégation Générale pour l'Armement (DGA).

1.1 Contexte de l'étude

Au cours des travaux concernant le développement des capteurs de gaz, il a été établi que, bien qu'élaboré pour réagir à un gaz précis, un capteur donné présente des réponses à d'autres gaz. Il s'agit du problème bien connu de la sélectivité. A cette difficulté de sélectivité s'ajoutent d'autres problèmes tels que l'effet du gaz, de la température, des dérives du capteur à plus ou moins long terme. L'idée développée depuis quelques temps pour palier les divers problèmes est de multiplier le nombre de capteurs pour former une matrice. Il est vrai que par la même occasion les problèmes sont multipliés mais avec l'espoir que l'information amenée alors par cette matrice soit bien meilleure. En effet, la matrice étant constituée de capteurs aux couches sensibles différentes, on récolte différentes informations pour une même atmosphère gazeuse testée. Avec un traitement informatique des données ainsi recueillies, on peut espérer parvenir à discriminer les différentes substances présentes dans l'environnement des capteurs. Ce choix de regrouper les capteurs, dans le domaine de la détection des gaz, est une volonté plus ou moins proche d'imiter la nature en s'approchant du fonctionnement du nez. C'est dans cette optique que se sont engagés ces travaux de thèse dans le cadre de l'ACI pré-citée. L'objectif du projet est de pouvoir discriminer et localiser, au moyen d'un microsystème, une source olfactive dans un environnement peu confiné et éventuellement en présence de sources multiples. Les verrous technologiques à lever sont multiples et concernent à la fois l'aspect matériel (intégration sur un même substrat de la matrice de capteurs miniature et de son électronique associée) et l'aspect logiciel (mise au point d'algorithmes pour résoudre le problème de non sélectivité des capteurs de gaz). L'aspect pluridisciplinaire de ce projet justifie la mise en commun de compétences diverses que l'on retrouve à travers les partenaires du projet. Plus précisément, le Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications (LPMIA)

a la charge de mettre au point la matrice de capteurs de gaz miniatures sur la base de dispositifs à ondes élastiques de surface, le Laboratoire d'Instrumentation Electronique de Nancy (LIEN) s'occupe de l'intégration de l'électronique associée et le Laboratoire Lorrain de Recherche en Informatique et ses Applications (LORIA) travaille sur la résolution du problème de non sélectivité des capteurs de gaz par une approche statistique ou d'inspiration biologique. C'est donc dans ce contexte que s'inscrivent les travaux présentés dans ce mémoire.
Avant d'expliciter la voie que nous avons choisi pour l'élaboration et la réalisation de capteurs de gaz, nous allons brièvement passer en revue les types de capteurs les plus couramment employés. Nous nous intéressons ensuite plus particulièrement aux capteurs à base d'ondes élastiques de surface qui constituent un sujet clé de recherche au Laboratoire. Pour finir, nous nous focalisons davantage sur les caractéristiques du capteur envisagé.

1.2 Généralités sur les capteurs de gaz

Un capteur est un dispositif qui transforme l'état d'une grandeur physique observée en une grandeur utilisable, exemple : une tension électrique, une hauteur de mercure, une intensité, la déviation d'une aiguille ... Pour cela, le capteur comporte au moins un transducteur permettant de convertir une grandeur physique en une autre. A partir de là, différents principes physiques peuvent être à la base du fonctionnement du capteur. Avant d'aborder les capteurs à ondes élastiques qui nous intéressent plus particulièrement, nous allons présenter brièvement les capteurs de gaz les plus couramment utilisés [**?**].

1.2.1 Capteurs à électrolytes solides

Les premières utilisations des électrolytes solides dans les cellules de mesures datent du début du XX ^{e}siècle. La production industrielle s'est développée depuis la fin des années soixante. Il s'agissait à la base d'un capteur d'oxygène mais des capteurs pour d'autres gaz se sont développés (Cl_2, SO_2, CO_2, NO_2...). Il existe deux types de capteurs à électrolyte solide : les capteurs potentiométriques et les capteurs ampérométriques. Ces derniers se sont développées à la fin des années quatre-vingts.

Capteurs potentiométriques

Les capteurs de gaz à électrolyte solide peuvent être schématisé sous la forme d'une cellule de concentration représentée sur la figure 1.1.
$M_e^{'}$ et $M_e^{''}$ sont deux conducteurs électriques supposés inertes chimiquement et de même nature,

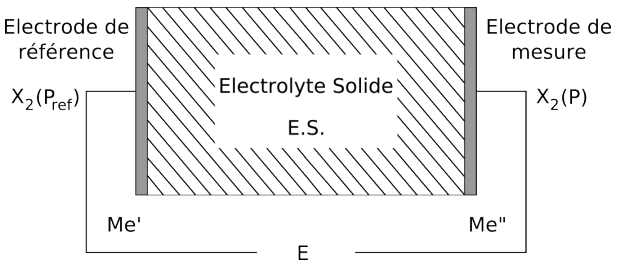


Fig. 1.1: Schéma de principe d'un capteur potentiométrique à électrolyte solide

leurs contacts avec l'électrolyte solide $E.S$ forment les électrodes.
L'électrolyte solide est un matériau physiquement imperméable aux gaz et conducteur ionique

contenant des ions X^{n-}.
X_2 est le gaz analysé par le capteur, il peut être pur, dilué dans un fluide ou en équilibre avec un système chimique gazeux, liquide ou solide.
P et P_{ref} sont les pressions partielles de ce gaz de part et d'autre de l'électrolyte.
Chaque électrode est le siège d'une réaction du type :

$$\frac{1}{2}\,X_2 \quad (gaz) \quad + \quad n\,e^- \quad (Me) \quad \longrightarrow \quad X^{n-} \quad (E.S) \tag{1.1}$$

Dans les conditions idéales de fonctionnement, cette cellule est caractérisée par une différence de potentiel ou une fem E_{th} entre les conducteurs $M_e^{'}$ et $M_e^{''}$ obéissant à la loi de Nernst [?] :

$$E_{th} = \frac{RT}{2nF}\,ln\left(\frac{P}{P_{ref}}\right) \tag{1.2}$$

avec $R = 8,32 J.mol^{-1}.K^{-1}$, la constante des gaz parfaits
$F = 96500C$, la constante de Faraday
n, le nombre d'électrons échangés dans la réaction 1.1
T, la température absolue de la cellule

Ceci nous donne,

$$E_{th} = 0,9926.10^{-4}\,\frac{T}{n}\,log\left(\frac{P}{P_{ref}}\right) \tag{1.3}$$

En connaissant la température T, la pression partielle P_{ref} à l'électrolyte de référence et en mesurant E_{th} (quelques dizaines ou centaines de mV), on peut déterminer la pression partielle de gaz inconnue [**?**, **?**]. Les domaines d'application sont variés : contrôle de la combustion des chaudières industrielles, des atmosphères utilisées en conservation et maturation des fruits et légumes ...

Capteurs ampérométriques

Les capteurs ampérométriques sont utilisés pour la mesure de la concentration en oxygène O_2 dans un gaz ou un liquide. Le principe du capteur repose sur la réduction électrochimique de l'oxygène [**?**, **?**]. Lorsque l'oxygène est dissout dans un liquide, la réaction de réduction s'écrit :

$$\frac{1}{2}\,O_2 \quad + \quad 2\,H^+ \quad + \quad 2\,e^- \quad \longrightarrow \quad H_2O \tag{1.4}$$

Lorsqu'un oxyde électrolyte solide est utilisé pour l'analyse dans un gaz, la réaction s'écrit :

$$\frac{1}{2}\,O_2 \quad + \quad 2\,e^- \quad \longrightarrow \quad O^{2-} \tag{1.5}$$

Si une barrière de diffusion limite l'apport de l'oxygène vers la cathode de la cellule, la courbe de polarisation présente un palier ou courant limite $i_{[O_2]}$, dont la valeur est proportionnelle à la concentration d'oxygène $[O_2]$ (cf. figure 1.2).

$$i_{[O_2]} = K.D.[O_2] \tag{1.6}$$

avec K, une constante
D, le coefficient de diffusion de l'oxygène

En général dans le cas de l'oxygène dissous dans un liquide, la barrière de diffusion est une membrane de Téflon. Dans un gaz, le coefficient de diffusion étant beaucoup plus élevé et la

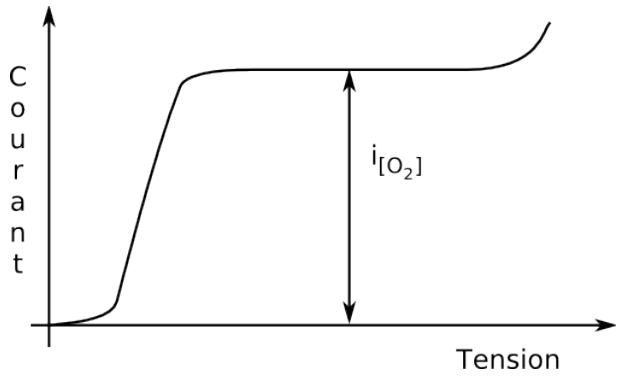


Fig. 1.2: Variation du courant de réduction de l'oxygène en fonction de la tension de l'électrode dans le cas d'une barrière de diffusion

conductivité des $E.S$ étant considérablement inférieure, la barrière de diffusion doit réduire fortement la diffusion de l'oxygène. On utilise soit une couche poreuse déposée sur la cathode de la cellule, soit un orifice de faible diamètre (inférieur à 20 μm).
Par rapport aux capteurs potentiométriques, les capteurs ampérométriques offrent une variation linéaire du signal avec la concentration en oxygène, un domaine de concentration en oxygène de 0,1 à 95 %, une température de fonctionnemnt plus faible, une moins grande sensibilité à une variation de température, un système de référence non nécessaire et une durée de vie élevée (supérieure à 3 ans).

1.2.2 Capteurs à variation d'impédance

Parmi les capteurs à variation d'impédance, on trouve deux types de mesure : la mesure de la conductivité superficielle et la mesure de capacité électrique.

Mesure de la conductivité superficielle

Le principe du capteur repose sur la variation de la conductivité électrique d'un solide semi-conducteur déposé en couche mince, due à l'adsorption d'un gaz sur sa surface. Les matériaux principalement utilisés sont l'oxyde de titane TiO_2 [**?**], l'oxyde d'étain SnO_2 [**?**, **?**], l'oxyde de tungstène WO_3 [**?**, **?**] ... [**?**]
L'adsorption d'un gaz à la surface d'un oxyde semi-conducteur crée une charge d'espace provoquant une variation de la conductivité superficielle, $\Delta\sigma$ selon :

$$\Delta\sigma = q\ \mu_s\ \Delta N \tag{1.7}$$

avec ΔN, la variation de densité de charges due à l'adsorption de gaz analysé (excès ou défaut de charges)
q, la charge des espèces mobiles
μ_s, la mobilité superficielle des espèces mobiles

Nous présentons sur la figure 1.3 le schéma d'un capteur à variation de conductivité superficielle à base d'oxyde d'étain. Les gaz réducteurs (H_2) ainsi que la vapeur d'eau jouent le rôle de donneurs d'électrons lorsqu'ils sont adsorbés à la surface du capteur. Ils induisent ainsi une augmentation de la conductivité. Inversement les gaz oxydants provoquent une diminution de la conductivité. Ces capteurs sont peu sélectifs et la conductivité superficielle dépend de la température, de l'humidité et de la pression partielle du gaz. La sélectivité est améliorée par un choix adéquat de la

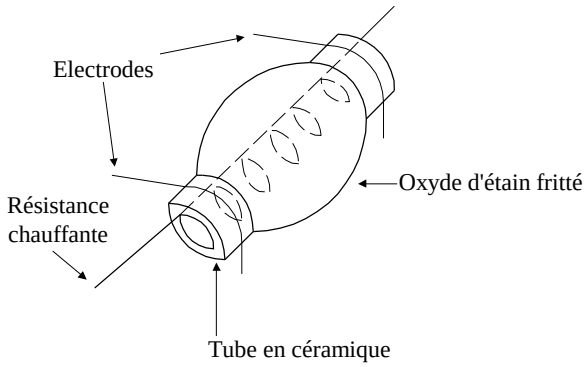


Fig. 1.3: Schéma d'un capteur à variation de conductivité superficielle à base d'oxyde d'étain

température de fonctionnement et par l'insertion dans la couche d'oxyde de matériau catalytique tel que le palladium Pd, le cuivre Cu, le nickel Ni ou le platine Pt [**?**, **?**]... [**?**, **?**, **?**, **?**]

Mesure de la capacité électrique

Les capteurs capacitifs sont principalement utilisés pour le dosage de la vapeur d'eau présente dans un gaz. Leur fonctionnement est basé sur la variation de capacité induite par l'adsorption d'eau sur un matériau diélectrique. En première approximation, la capacité du matériau varie linéairement avec l'humidité relative.
La plage de mesure de ces capteurs s'étend de 0 à 99 % d'humidité relative. La précision de mesure est de quelques %. Le temps de réponse est, en général, de l'ordre de quelques secondes.

1.2.3 Capteurs paramagnétiques

Lorsqu'un gaz est placé dans un gradient d'induction magnétique $\overrightarrow{B}$, il est soumis à une force parallèle au champ dont le sens et l'intensité dépendent de sa susceptibilité magnétique χ :

$$d\overrightarrow{F} = \frac{\chi}{2\mu_0}\, dV\, \overrightarrow{grad} B^2 \tag{1.8}$$

avec μ_0, la perméabilité magnétique du vide
dV, le volume élémentaire

La plupart des gaz sont diamagnétiques (χ négatif). Quelques gaz tels que l'oxygène, le monoxyde et le dioxyde d'azote possèdent au moins un électron célibataire et sont paramagnétiques (χ positif). Lorsqu'un mélange gazeux est placé dans un champ magnétique, celui-ci n'agit pratiquement que sur les gaz paramagnétiques. De plus la variation thermique de leur susceptibilité magnétique est inversement proportionnelle à la température. En se basant sur ces deux propriétés des gaz paramagnétiques, deux types de capteurs commerciaux ont été développés pour le dosage de l'oxygène : les appareils magnétodynamiques et à convection thermomagnétique [**?**, **?**].
En ce qui concerne les capteurs magnétodynamiques, divers appareils ont été commercialisés. Ils diffèrent entre eux par la manière dont est mesurée la force créée par le champ magnétique, soit on mesure un couple, soit un débit. On trouve par exemple le type d'appareil schématisé sur la figure 1.4. Dans une chambre en acier, parcourue par le gaz à analyser, un champ magnétique non uniforme est créé par des pôles de section triangulaire. Un haltère, constitué de deux bulles de

quartz de 2 mm de diamètre remplies d'azote, est suspendu à un fil de silice portant un miroir. Chaque sphère est dans l'entrefer de l'aimant. Si le gaz contient de l'oxygène, celui-ci est attiré vers le champ magnétique le plus intense, ce qui déplace les shpères qui tournent autour du fil de suspension jusqu'à ce que la force ainsi exercée soit équilibrée par le couple de torsion. Un rayon lumineux réfléchi sur le miroir transmet la position angulaire de l'équipage tournant. La teneur en oxygène est lue directement sur une échelle graduée sur laquelle se déplace le spot lumineux. La sensibilité de l'appareil peut être améliorée en utilisant une méthode de zéro : l'haltère est ramené à sa position d'équilibre à l'aide d'un champ électrique créé entre deux électrodes. La différence de potentiel est une mesure directe de la teneur en oxygène du gaz. On peut également mettre

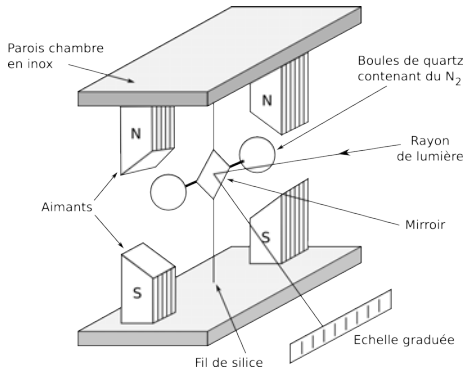


Fig. 1.4: Schéma de principe d'un capteur paramagnétique magnétodynamique

à profit l'effet Quinke. Dans un champ magnétique, l'oxygène tend à se concentrer alors que les gaz diamagnétiques ne subissent aucune influence. Une cellule utilisant cet effet est schématisée figure 1.5. Deux courants d'azote symétriques circulent dans la cellule est baignent deux filaments constituant les résistances R_1 et R_2 d'un pont de Wheatstone. Lorsqu'on introduit en E un gaz contenant de l'oxygène, celui-ci sera attiré dans la branche du circuit ou règne un champ magnétique (NS). La "pression magnétique" résultante, proportionnelle à la teneur en oxygène du gaz analysé, crée une perte de charge qui provoque une dissymétrie des deux débits de gaz inerte, d'où un déséquilibre du pont (G).

Les capteurs à convection thermomagnétique ont longtemps été les seuls disponibles sur le marché. Leur principe de fonctionnement est le suivant (cf. figure 1.6). Lorsque le gaz analysé est chauffé à l'intérieur même d'un champ magnétique, l'oxygène chaud devenant moins magnétique est chassé par le flux d'oxygène froid qui s'échauffe à son tour, il y a création d'un "vent magnétique". Dans les appareils de mesure, le gaz analysé circule de bas en haut dans un tore placé verticalement. Un petit tube parfaitement horizontal réunit les deux branches de la chambre. Deux filaments chauffants en platine, faisant partie d'un pont de Wheatstone entourent ce conduit. Les pôles d'un aimant permanent sont placés de part et d'autre d'une des résistances. Le pont est équilibré tant que la cellule est traversé par un gaz inerte. Lorsque le gaz analysé contient de l'oxygène, celui-ci est attiré par le champ magnétique dans le conduit central, il s'échauffe , sa susceptibilité magnétique diminue et il est remplacé par du gaz plus froid. Il s'établit donc un courant gazeux (vent magnétique). Ce dernier refroidit différemment les filaments et déséquilibre le pont. Ce déséquilibre est fonction de la teneur du gaz en oxygène.

1.2.4 Capteurs optiques

L'adsorption d'une radiation électromagnétique par une molécule de gaz peut provenir non seulement de l'excitation d'un électron mais aussi de variations des énergies vibrationnelles (vi-

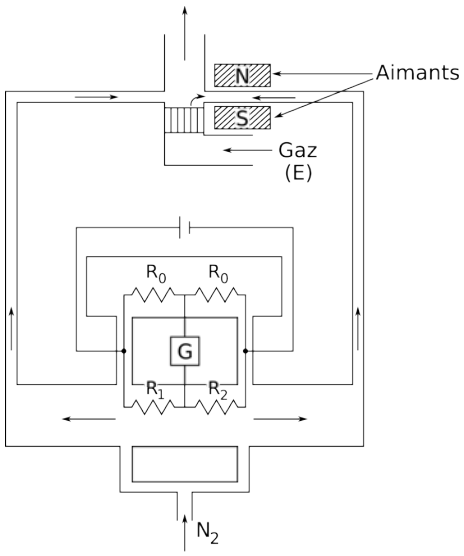


Fig. 1.5: Schéma de principe d'un capteur paramagnétique mettant à profit l'effet Quinke

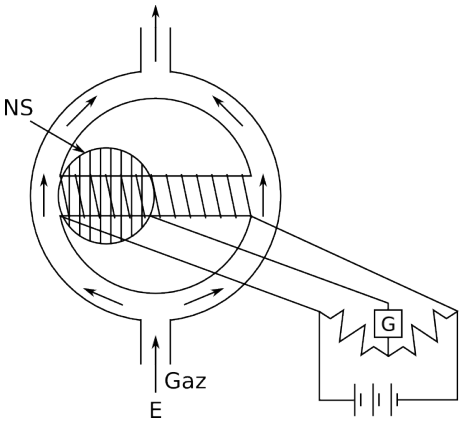


Fig. 1.6: Schéma de principe d'un capteur à convection thermomagnétique

brations relatives des atomes de chaque liaison chimique) et rotationnelles (rotation de toute ou une partie de la molécule). Ces variations d'énergie sont toutes quantifiées. Seules certaines valeurs particulières du moment angulaire de rotation ou de l'énergie de vibration sont possibles, ce sont les niveaux énergétiques vibrationnels et rotationnels.
L'absorption des rayonnements visibles, ultraviolet et X produit des variations de l'énergie électronique des molécules. L'absorption des rayonnements infrarouges provoque des modifications des états vibrationnels et rotationnels de la molécule. La spectroscopie d'absorption est donc un moyen d'identification sûr de la nature d'un gaz car les spectres d'absorption obtenus sont caractéristiques de celui-ci. La mesure de l'intensité d'un rayonnement électromagnétique, spécifique d'un gaz donné, absorbé par un mélange gazeux, permet de déterminer la concentration de ce gaz dans le mélange. La loi de Lambert-Beer exprime, en effet, que la fraction (I/I_0) de l'intensité du rayonnement absorbé dans une cellule contenant ce gaz varie exponentiellement avec la longueur l de

la cuve, la concentration c du gaz dans le mélange et le coefficient d'absorbance a :

$$log\left(\frac{I}{I_0}\right) = a.l.c \tag{1.9}$$

Il faut cependant faire attention aux conditions de validité de cette loi. En effet, cette loi n'est rigoureuse que si le rayonnement est parfaitement monochromatique, le coefficient d'absorbance varie avec la largeur de bande utilisée, une modification de la température du gaz analysé produit un déplacement des bandes d'absorption et pour finir, la loi ne tient pas compte de l'influence des gaz non absorbants présents dans le mélange et de la pression totale.
En se basant sur le principe présenté ci-dessus, on trouve des analyseurs de gaz à base de rayons X, ultraviolets, visibles et infrarouges. Le tableau 1.1 présente les principaux gaz analysés par spectroscopie d'absorption des différents rayonnements [?]. Un autre type de capteur optique que

Tab. 1.1: Principaux gaz analysés à l'aide de rayonnements optiques

	Rayons X	U.V.	Visible	I.R.
Longueurs d'ondes (nm)	$10^{-2} - 10$	$10 - 5.10^2$	$5.10^2 - 8.10^2$	$8.10^2 - 10^6$
Principaux gaz analysés	H_2S, gaz acides	O_2, O_3, SO_2, NH_3, Hg	Cl_2, ClO_2, NO_x, H_2O	H_2O, CO, CO_2 NO, N_2O, NH_3 SO_2, SO_3 alcanes, alcènes

l'on peut mentionné est le capteur à fibre optique. La majeur partie de la lumière se propageant dans une fibre optique reste confinée dans celle-ci. Cependant, une faible fraction du rayonnement (onde évanescente) s'échappe et peut réagir avec une très fine couche déposée sur la fibre et absorbant le gaz à analyser. Cette interaction diminue l'intensité lumineuse d'autant plus fortement que la concentration du gaz est élevée (cf. figure 1.7). Des capteurs pour le méthane, l'hydrogène ou l'ammoniac ont été réalisés [**?**, **?**]. On a également utilisé, pour le dosage de l'hydrogène, une fibre optique revêtue par pulvérisation cathodique d'une fine couche de palladium. En présence d'hydrogène, la formation d'hydrure, dont le paramètre de maille est supérieur à celui du palladium crée des contraintes qui modifient le chemin optique.

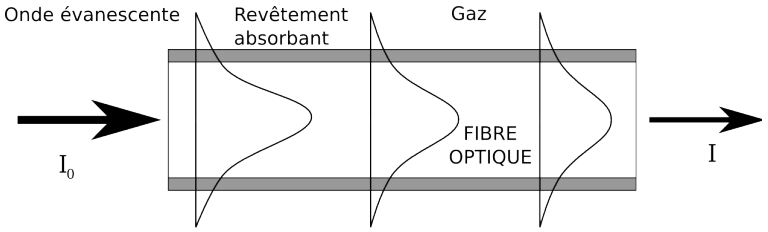


Fig. 1.7: Schéma de principe d'un capteur à fibre optique

1.2.5 Gaz-FET

Les recherches sur les gaz-FET (en anglais, Gas Sensitive Field Effect Transistors) datent du début des années quatre-vingts. Il s'agit d'un transistor de type MOSFET dont la grille est constituée d'une membrane sensible aux espèces à analyser (cf. figure 1.8). Lors de l'adsorption d'un gaz accepteur ou donneur d'électrons il va se produire une modification du potentiel de surface, et par suite de la concentration de porteurs au niveau du canal et donc de sa conductance [**?**, **?**]. En utilisant une grille de palladium on peut réaliser des dispositifs sensibles à un

éventail de gaz contenant de l'hydrogène tels certains composés organiques volatils (COV), mais aussi l'ammoniac NH_3 et l'hydrogène sulfuré H_2S. Avec des molécules telles que NO_x, CO ou SO_2, c'est à dire des molécules dépourvues d'atomes d'hydrogène, on utilise une grille en SnO_2 dopée au cadmium ou à l'antimoine. La température de fonctionnement est comprise entre 20°C et 200°C. Ces dispositifs présentent une bonne sensibilité mais il existe des dérives à long terme et des problèmes de réversibilité.

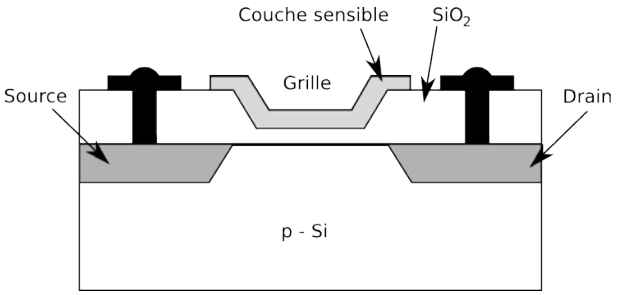


Fig. 1.8: Schéma d'un Gaz-FET

1.2.6 Récapitulatif

Le tableau 1.2 récapitule les différents principes de détection de substances gazeuses présentés ainsi que leurs avantages, inconvénients et sensibilité classique. Etant donné que nous nous intéressons par la suite aux capteurs à ondes élastiques de surface, nous les avons intégré dans le tableau récapitulatif. Ceci permet de les situer par rapport aux autres capteurs existants. Il existe donc différents principes de base pour les capteurs de gaz, présentant chacun leurs avantages et leurs inconvénients. Il convient de choisir le type de capteur en fonction du besoin. Cependant, on constate que les capteurs à ondes élastiques de surface peuvent présenter des sensibilités équivalentes aux appareils à spectre lumineux avec l'avantage d'être nettement moins encombrants.
Maintenant que nous avons brièvement présenté les principaux types de capteurs de gaz utilisés, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux capteurs de gaz à ondes élastiques.

1.3 Généralités sur les capteurs à ondes élastiques

L'utilisation de dispositifs à ondes élastiques pour la réalisation de capteurs est aujourd'hui bien connue [**?**, **?**, **?**, **?**, **?**, **?**]. Leur fort développement tient d'abord à leur bonne sensibilité, et à leur adaptabilité à un grand nombre d'applications, aussi bien pour la détection en milieu gazeux que liquide. Des caractéristiques telles que leur faible taille, leur bonne stabilité, le fait qu'ils puissent être passifs (batteryless) et interrogeable à distance (wireless) jouent également en leur faveur. Un grand nombre d'applications utilisant divers types d'ondes ont été présentées à ce jour [?, **?**, **?**, ?]. Afin de situer notre projet dans l'évolution des capteurs à ondes élastiques, nous nous proposons d'effectuer une rétrospective de leur développement, après avoir défini leur principe de fonctionnement.

1.3.1 Principe de génération d'ondes élastiques

Avant d'aborder le principe de détection d'un capteur de gaz à base d'ondes élastiques, voyons comment celles-ci sont générées. Certains matériaux dits piézoélectriques ($Quartz, ZnO, LiNbO_3$) possèdent des propriétés électroacoustiques permettant de générer des ondes élastiques. En effet,

Tab. 1.2: Tableau comparatif de différents principes de détection

Type de capteurs	Principe	Méthode de fabrication	Commercialisation	Sensibilité	Avantages	Inconvénients
Capteur ES	mesure pression partielle	microfabrication	large gamme	ppm	miniaturisation mesure absolue reproductibilité mesure in situ	T > 500° C
Capteur à variation d'impédance :						
Oxyde métallique (MOS)	conductivité	microfabrication	très large gamme	5-500ppm	coût, fabrication	haute température
Polymère conducteur (CP)	conductivité	microfabrication, electroplating, screen printing	sur commande	0.1-100ppm	fabrication, température ambiante	très sensible à l'humidité
Paramagnétique	mesure force créée par champ magnétique en présence de gaz		quelques types		bien connu peu couteux	faible sensibilité
Optique	fluorescence, luminescence	dip coating, MEMS, precision machining	en développement	ppb	immunité au bruit	restriction des sources lumineuses
Spectre IR	spectre lumineux transmis	MEMS	sur commande	ppb	bonne sensibilité bonne stabilité	appareillage encombrant
Spectre UV	spectre lumineux transmis		sur commande	ppb	bonne sensibilité	spectre doit être connu
Gaz-FET	couplage de charges capacitives	microfabrication	sur commande	ppm	intégration possible	possibilité de destruction de la grille
Quartz Crystal Microbalance (QCM)	piézoélectrique	screen printing, wire bonding MEMS	quelques types	ppm	technologie maîtrisée	sensibilité limitée par la limitation de fréquence
Film Bulk Acoustic Resonator (FBAR)	piézoélectrique	microfabrication	quelques types		intégration Si faible coût	membrane de support processus de fabrication dissipation thermique plus difficile
Onde acoustique de surface (SAW)	piézoélectrique	microfabrication, screen printing	quelques types	ppb	bonne sensibilité	intégration avec l'électronique associée

lorsqu'on leur applique un potentiel électrique alternatif, une onde mécanique est générée (effet piézoélectrique inverse) et réciproquement toute déformation mécanique induit une polarisation électrique (effet piézoélectrique direct). Ce sont les frères Curie qui ont observé et expliqué l'effet piézoélectrique direct en 1880. Lippmann suggéra théoriquement l'effet inverse qui fut confirmé expérimentalement par les frères Curie.
Certains cristaux naturels tels que le quartz sont piézoélectriques. Une maille de cristal de quartz est constituée d'atomes de silicium portant une charge électrique positive et d'atomes d'oxygène portant une charge électrique négative. Sur la figure 1.9, nous voyons qu'en l'abscence de déformation, le barycentre des charges positives est confondu avec celui des charges négatives (réprésenté par un point noir sur le schéma). Si on applique une force de compression la maille cristalline se déforme de telle sorte que les barycentres des charges positives et négatives s'écartent. On crée ainsi un dipôle électrique qui par réaction fait apparaître des charges de signes opposés sur les deux électrodes, c'est l'effet piézoélectrique direct. Si au contraire on apporte des charges électriques (en créant une différence de potentiel entre les électrodes), pour rétablir l'équilibre des charges électrostatiques, la maille cristalline se déforme. C'est l'effet piézoélectrique inverse. Les matériaux piézoélectriques ont donc la faculté de convertir l'énergie mécanique en énergie électrique et inversement. Le taux de conversion dépend du coefficient de couplage électromécanique K^2. On distingue deux types d'ondes :

- les ondes élastiques de volume BAW (Bulk Acoustic Wave)
- les ondes élastiques de surface SAW (Surface Acoustic Wave)

En fonction du matériau, de la coupe cristallographique, de la direction de propagation, on distingue encore différents types d'ondes parmi ces deux principaux groupes. Un bref descriptif des

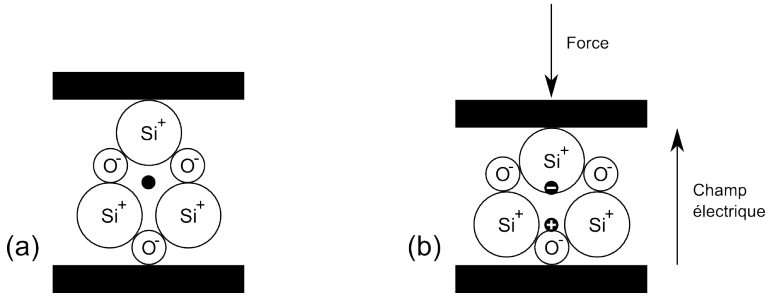


Fig. 1.9: Schéma de la piézoélectricité du quartz à l'équilibre (a) et avec une force appliquée (b)

principaux types d'ondes que l'on peut rencontrer est donné en annexe B.
Une différence importante entre les deux types d'ondes citées précédemment est le système d'excitation des ondes. En ce qui concerne les ondes de volume, cette excitation peut se faire à l'aide d'un dispositif constitué de deux électrodes réalisées en métallisant les deux faces d'une lame piézoélectrique (cf. figure 1.10). En appliquant un champ électrique alternatif sur les électrodes, on génère une onde de volume dont la fréquence de vibration du dispositif dépend du matériau, de sa coupe cristallographique et de ses dimensions selon la relation suivante :

$$f = \frac{V}{\lambda} \tag{1.10}$$

avec f, la fréquence du dispositif
V, la vitesse de propagation de l'onde
λ, la longueur d'onde

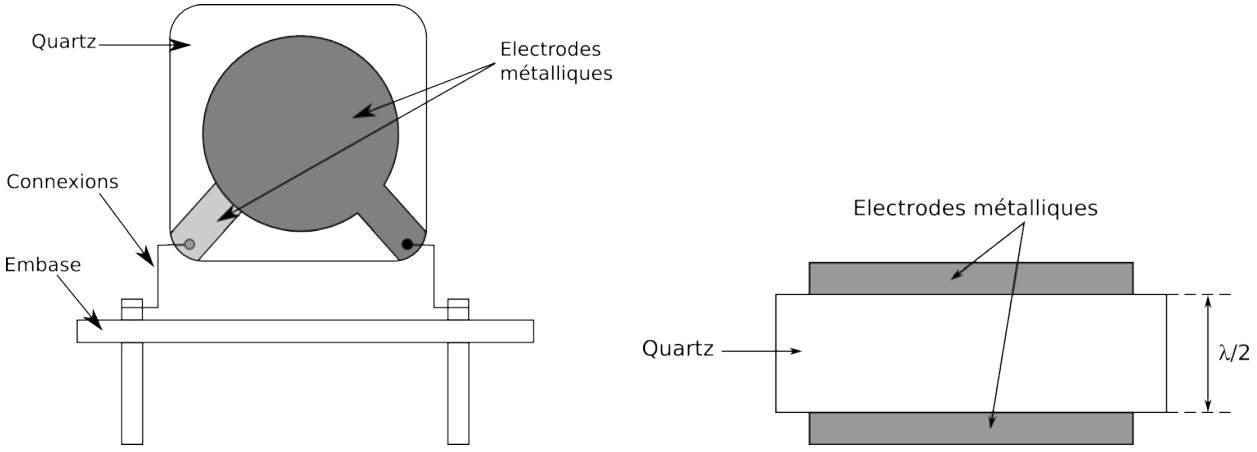


Fig. 1.10: Résonateur QCM (Quartz Crystal Microbalance) à ondes de volume (BAW)

En géneral on travaille avec les harmoniques de fréquence $n\ f$ (n impair).
Pour les ondes élastiques de surface, le système de génération de l'onde est différent. Il se fait au moyen de deux électrodes parallèles déposées à la surface du substrat piézoélectrique. Pour obtenir un effet cumulatif, on utilise un ensemble d'électrodes interdigitées (IdTs) qui constitue le transducteur (cf. figure 1.11). Lorsqu'on applique une tension alternative au niveau de ce trans-

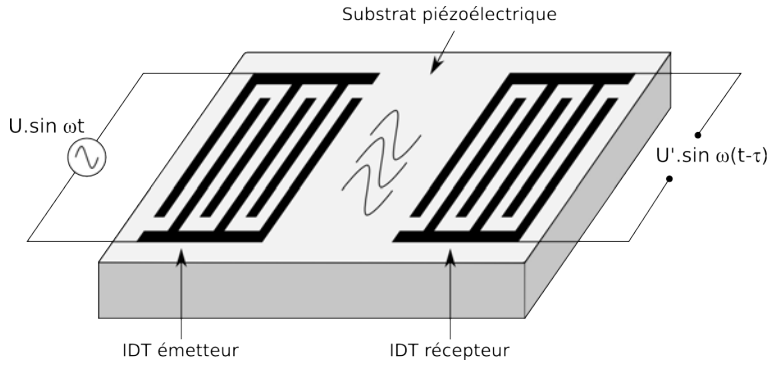


Fig. 1.11: Electrodes interdigitées (IdTs) déposées à la surface d'un substrat piézoélectrique

ducteur d'entrée, on induit une alternance de compressions et d'expansions se propageant le long du substrat. Grâce à la réciprocité du phénomène piézoélectrique, on peut récupérer le signal propagé sous forme électrique à l'aide d'un autre transducteur interdigité du même type. Le signal ainsi reçu est retardé et atténué par rapport au signal émis. C'est pourquoi on qualifie l'ensemble du système de génération-réception de ligne à retard. La distance constituée de deux largeurs de doigt et de deux fois la distance entre deux doigts est la longueur d'onde du dispositif. Elle est déterminée de façon à obtenir un phénomène cumulatif d'ondes constructives à une fréquence donnée, la fréquence de synchronisme f_0. Cette fréquence est alors déterminée par :

$$f_0 = \frac{V}{\lambda} \tag{1.11}$$

avec f_0, la fréquence de synchronisme du dispositif
V, la vitesse de propagation de l'onde
λ, la longueur d'onde.

On retrouve bien évidemment la même formule que pour les résonateurs QCM (Quartz Crystal Microbalance). Sur la figure 1.12 est représenté un dispositif à ondes élastiques de surface avec ses caractéristiques principales.

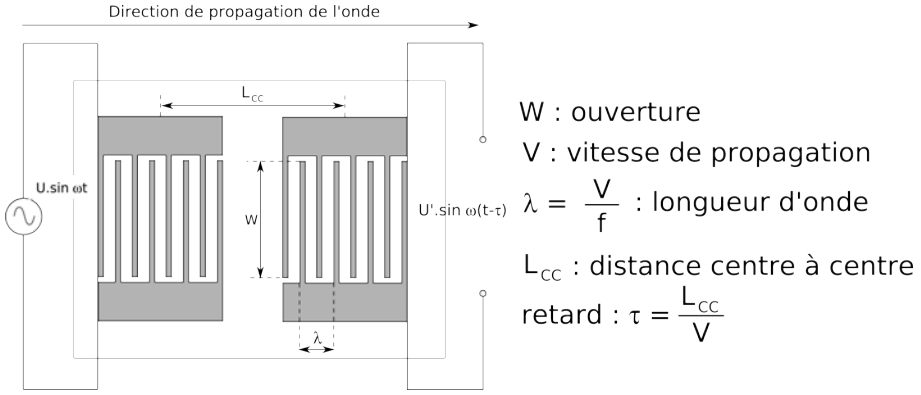


Fig. 1.12: Principe et caractéristiques d'un dispositif à ondes élastiques

On peut trouver une autre configuration différente de la ligne à retard, il s'agit de la configuration en résonateur. Elle s'obtient en ajoutant des réflecteurs métalliques constitués de bandes parallèles de chaque côté d'un transducteur interdigité. On parle de résonateur un port. Lorsque les réflecteurs métalliques sont situés de part et d'autre de deux transducteurs interdigités, on parle de résonateur deux ports (cf. figure 1.13). Cet ensemble forme une cavité acoustique résonante caractérisée par une fréquence de résonance et une bande passante très étroite. Il permet d'obtenir une meilleure stabilité des dispositifs et un rapport signal sur bruit amélioré.

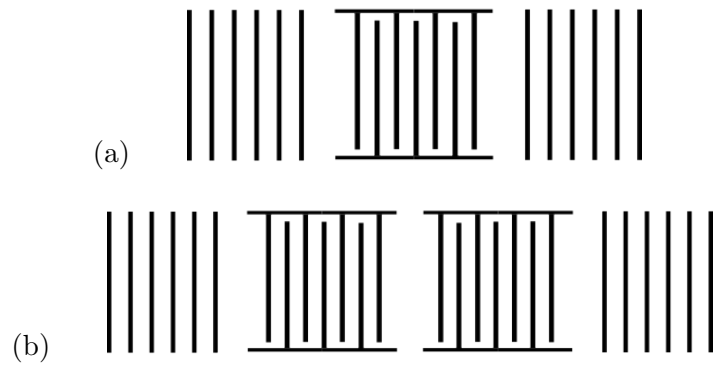


Fig. 1.13: Configuration en résonateur des dispositifs SAW : (a) configuration 1 port (b) configuration 2 ports

En ce qui concerne la détection d'espèces chimiques gazeuses, nous utilisons la configuration en oscillateur nous permettant de suivre les changements de fréquence dus à leur présence.

1.3.2 Principe de détection

Maintenant que nous avons établi le principe de génération d'ondes élastiques dans un substrat, intéressons-nous à la manière de détecter des espèces chimiques à partir de ce principe.
Le type d'onde élastiques se propageant dans un cristal piézoélectrique dépend de paramètres tels que la coupe cristallographique du cristal, les caractéristiques du milieu et la direction de propagation. Une variation de ces paramètres perturbe l'onde et en change les caractéristiques, vitesse de propagation et amplitude. Parmi les paramètres influents, on peut citer les propriétés des matériaux telles que la masse volumique, l'élasticité, la viscosité ou l'épaisseur des couches, ainsi que des paramètres extérieurs tels que la température ou la pression. Dans le cadre de l'application des dispositifs à ondes élastiques à la détection d'espèces chimiques, nous nous intéressons plus particulièrement à la masse volumique. En effet, l'étude de ces dispositifs montre que les caractéristiques de propagation de l'onde sont fortement liées à la masse volumique des matériaux de la structure considérée (substrat, couche sensible). Sous certaines conditions, cet effet appelé effet de masse est prépondérant par rapport aux effets induits par les autres paramètres. L'ajout d'une couche sensible sur le chemin de propagation perturbe l'onde par effet de masse dû au dépôt, sa vitesse de phase est modifiée. Si la couche est choisie pour ses affinités avec une espèce chimique particulière, lorsque l'espèce est présente dans l'atmosphère du capteur, elle interagit avec la couche sensible principalement par sorption, induisant ainsi une variation de sa masse, et perturbant à nouveau l'onde élastique. Ces perturbations se traduisent par une modification de la vitesse de l'onde et par conséquent de sa fréquence. En mesurant ces variations de fréquence nous pouvons détecter des espèces chimiques spécifiques et remonter à leur concentration. Plus la concentration en espèces chimiques sera importante, plus la perturbation le sera également et

par conséquent plus les effets en seront visibles sur la mesure de fréquence. Ceci bien entendu jusqu'à une valeur limite qui provoque la saturation. Le principe de détection d'espèces chimiques par un capteur à ondes élastiques de surface est représenté sur la figure 1.14. Après avoir établi

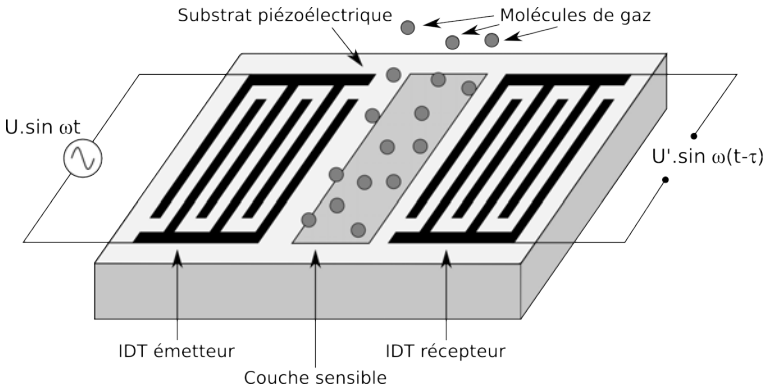


Fig. 1.14: Schéma du principe de détection d'un capteur à ondes élastiques

le principe de détection d'espèces chimiques à partir d'un capteur à ondes élastiques, nous nous proposons d'effectuer une rétrospective de ces différents types de capteurs.

1.4 Rétrospective des capteurs à ondes élastiques

L'idée de capteur à ondes élastiques utilisant l'effet de masse a été initiée par Sauerbrey en 1959 [**?**]. Il a quantifié cet effet sur un dispositif à ondes de volume, une microbalance à quartz. En ce qui concerne la première application à la détection d'une vapeur organique, elle a été proposée par King en 1964 avec une micro balance à quartz également [**?**]. A partir de là, les capteurs à ondes élastiques n'ont cessé de se développer avec la caractérisation de différentes structures, de différents types d'ondes et cela pour de nombreuses applications (pression, température, gaz ...). Dans ce qui suit, nous retraçons l'historique des capteurs à ondes élastiques les plus couramment utilisés.

1.4.1 Capteurs à ondes de volume BAW

Nous avons vu précédemment que le premier type d'onde utilisé dans la réalisation de capteurs à ondes élastiques est l'onde de volume. Cela consiste à faire vibrer une lame de quartz par application d'un potentiel électrique alternatif sur les électrodes placées sur les deux faces de la lame (cf. figure 1.10). L'application d'une tension sinusoïdale à un tel dispositif provoque une vibration selon un mode transversal. Une résonance apparait à une fréquence dépendant de la nature, de la coupe cristallographique et des dimensions du matériau piézoélectrique, des paramètres associés aux éventuels matériaux adjacents (couche sensible ...), ainsi que de paramètres extérieurs tels que la température. Ce dispositif simple a été étudié par Sauerbrey en 1959. Il a établi une équation empirique décrivant l'effet de masse sur la fréquence de résonance [?] :

$$\Delta f = \frac{-2\ \Delta m\ f_0^2}{A\ \sqrt{\rho_q\ \mu_q}} = \frac{-2\ f_0^2}{\rho_q\ v_q}\ \Delta m_s \tag{1.12}$$

avec Δf, la variation de fréquence due à l'effet de masse
Δm, la variation de masse
f_0, la fréquence de résonance

A, la surface active
ρ_q, la densité du quartz
μ_q, le module de rigidité élastique transverse du quartz
$v_q = \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}}$, la vitesse de phase de l'onde de volume transverse du quartz
$\Delta m_s = \frac{\Delta m}{A}$, la variation de masse surfacique .

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

$$S_m = \frac{\Delta f}{f_0 \, \Delta m_s} \tag{1.13}$$

Les paramètres les plus importants à prendre en compte lors du développement de capteur à ondes élastiques pour la détection d'espèces gazeuses sont :

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

En combinant les équations 5.2 et 1.13, on fait apparaître immédiatement que la sensibilité à l'effet de masse est directement proportionnelle à la fréquence de résonance du dispositif. Or la fréquence de résonance d'un dispositif à onde de volume n'est pas très élevée, de l'ordre de la dizaine de mégahertz, et dépend directement de l'épaisseur de la lame de quartz utilisée. Pour augmenter cette fréquence, il est donc nécessaire de réduire l'épaisseur du quartz et l'on est alors rapidement confronté à des contraintes technologiques. Les plaques trop minces deviennent trop fragiles. Nous pouvons également considérer l'amélioration de la sensibilité à l'effet de masse du point de vue énergétique. En effet, nous avons indiqué précédemment que l'effet de masse consiste en une perturbation des propriétés de l'onde par un ajout de masse en surface du dispositif, on conçoit donc aisément que plus l'énergie de l'onde est proche de la surface, plus la perturbation sera importante. Or, dans le cas des dispositifs à ondes de volume, l'onde et son énergie sont réparties dans tout le volume du cristal : plus l'épaisseur du cristal est faible, plus l'énergie proche de la surface est importante, et la sensibilité en est améliorée. Les dispositifs les plus couramment utilisés fonctionnent entre 5 et 15 MHz, et utilisent des quartz de diamètre 10 à 16 mm. Pour une fréquence de résonance de 10 MHz et une surface d'électrode de 0,22 cm^2, la sensibilité à l'effet de masse en phase gazeuse est d'environ 1 Hz par nanogramme [?].

Les dispositifs à ondes de volume présentent des avantages intéressants en termes de robustesse, de stabilité, et de simplicité de réalisation et d'utilisation. Ils ont ainsi été appliqués dans un certain nombre de domaines. On trouvera notamment des exemples d'applications dans l'état de l'art proposé par Ballantine *et al.* dans l'ouvrage "Acoustic wave sensors" [**?**]. Cependant, l'inconvénient majeur des dispositifs à ondes de volume réside dans leur faible sensibilité due aux limites en fréquence évoquées ci-dessus. Ceci a poussé les équipes de recherche à se tourner vers d'autres types d'ondes susceptibles de donner de meilleurs résultats. On pense notamment aux ondes élastiques de surface.

En parallèle du développement des ondes élastiques du surface, une autre voie, concernant les ondes de volume, a été explorée. Il s'agit des FBARs (Film Bulk Acoustic Resonators). Un FBAR est constitué d'une couche mince piézoélectrique (ZnO, AlN ou PZT) intercalée entre deux électrodes métalliques et fabriquée directement sur un substrat porteur (Si). En appliquant un champ électrique entre les deux électrodes, des ondes élastiques sont excitées dans la couche piézoélectrique. Si la couche est isolée de son environnement, les ondes sont excitées uniquement dans le volume du matériau et un profil d'onde stationnaire est développé en résonance. Un FBAR est donc similaire aux résonateurs à quartz avec la différence que les épaisseurs des couches utilisées pour les FBARs sont beaucoup plus faibles, entre 100 nm et quelques μm. Ceci permet d'atteindre des fréquences de résonance de quelques GHz. Depuis plus de 40 ans, les FBARs ont été étudiés

pour des applications électroniques radiofréquences (RF). Mais c'est seulement récemment que des avancées significatives dans la fabrication de circuits intégrés ont permis d'atteindre ces fréquences et d'arriver à de grands volumes de production. Les FBARs peuvent être utilisés comme filtres pour les systèmes de réception GPS, dans des composants électroniques RF (des oscillateurs) ou comme capteurs physique, chimique et biologique. Une thèse concernant le développement d'un FBAR à base de ZnO à axe c incliné pour une application biologique a été effectuée au laboratoire par Mathias Link [**?**]. Nous pouvons d'ailleurs voir un schéma de principe du dispositif sur la figure 1.15.

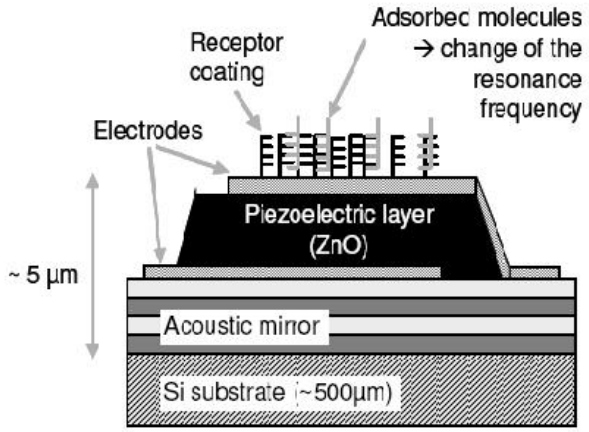


Fig. 1.15: D'après [?] : Schéma d'un capteur biologique à base d'un FBAR

1.4.2 Capteurs à ondes de surface SAW

Le principe des capteurs à ondes de volume décrit dans le paragraphe précédent a été directement mis à profit pour réaliser des dispositifs à ondes de surface (SAW).

Polarisation elliptique - ondes de Rayleigh

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, la différence fondamentale réside dans la manière de générer l'onde élastique dans le substrat piézoélectrique. Pour les dispositifs SAW on utilise des transducteurs interdigités. L'onde ainsi générée se propage en surface du substrat, son énergie est confinée sur une épaisseur équivalente à environ une longueur d'onde sous la surface (cf. figure 1.16). Cette onde découverte par Lord Rayleigh en 1887 a pris son nom. Wohltjen a proposé la première application concernant l'utilisation d'un dispositif à ondes de surface comme détecteur de gaz [**?**]. L'étude théorique de ces dispositifs s'appuie sur une expression simplifiée donnant la variation de fréquence relative à un dépôt de masse sous forme de film mince, obtenue à partir des travaux de Auld [**?**] concernant l'analyse des perturbations induites par le dépôt du film :

$$\Delta f = (k_1 + k_2)\ f_0^2\ h\ \rho - k_1\ f_0^2\ h\ \frac{4\mu}{V_R}\left[\frac{\lambda+\mu}{\lambda+2\mu}\right] \tag{1.14}$$

Dans l'équation précédente 1.14, la couche mince est considérée comme non conductrice, isotrope et d'épaisseur inférieure à 1% de la longueur d'onde. Dans le cas particulier où les paramètres élastiques de la couche peuvent être négligés, le deuxième membre de l'équation peut être éliminé et l'on obtient une équation rendant compte d'un effet de masse pur :

$$\Delta f = (k_1 + k_2)\ f_0^2\ h\ \rho \tag{1.15}$$

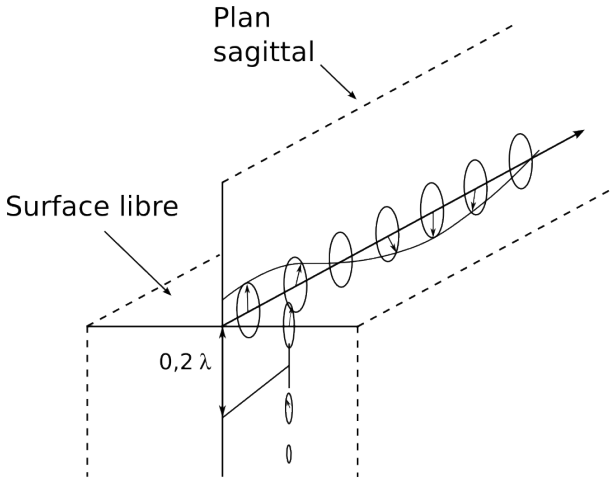


Fig. 1.16: Polarisation et atténuation de l'onde de Rayleigh d'après [?]

Les dispositifs à ondes de surface fonctionnent à des fréquences beaucoup plus élevées que les dispositifs à ondes de volume, de l'ordre de la centaine de mégahertz. Les variations de fréquence obtenues sont également plus élevées et la sensibilité est bien meilleure. D'autre part, comme nous l'avons décrit plus haut, ici l'énergie de l'onde est fortement confinée à la surface et la sensibilité en est donc d'autant améliorée. Avec les microbalances, les dispositifs à ondes de surface sont les plus largement étudiés et appliqués dans le domaine des capteurs à ondes élastiques. On peut trouver de nombreuses études théoriques concernant la modélisation de tels dispositifs, ainsi que des exemples divers d'applications. On trouvera une bibliographie donnant des exemples d'applications dans l'étude de Cheeke et Wang [?], concernant les capteurs de gaz à ondes élastiques. Nous pouvons en conclure que les capteurs à ondes de surface donnent de bien meilleurs résultats que les capteurs à ondes de volume, tout en conservant certains de leurs avantages comme la bonne stabilité ainsi que la simplicité d'utilisation. Cependant, leur limitation vient de la difficulté, voire l'impossibilité d'utiliser de tels dispositifs pour des détections en milieu liquide. En effet, l'onde de Rayleigh est une onde dont la polarisation elliptique comporte une composante transverse verticale. La présence d'un liquide adjacent provoque le rayonnement de la composante verticale de l'onde et donc une perte du signal. Cela nécessite de rechercher d'autres types d'ondes susceptibles d'être utilisées en milieu liquide. C'est ainsi que nous nous intéressons aux ondes élastiques de surface à polarisation transverse horizontale.

Polarisation transverse horizontale

Comme nous venons de le voir, les capteurs à ondes élastiques de surface donnent entière satisfaction en termes de sensibilité et de stabilité, cependant on se heurte toujours au problème de l'utilisation en milieu liquide. Lors du développement des biocapteurs il est rapidement apparu que la possibilité de réaliser des détections en milieu liquide ouvrait une large gamme d'applications. Il a donc été nécessaire de conduire des études soit pour contourner le problème de rayonnement dans les capteurs à ondes de Rayleigh, soit pour développer un nouveau type de capteurs. L'inconvénient majeur des ondes de Rayleigh est lié à l'existence d'une composante transverse verticale qui occasionne un rayonnement en présence de liquide. Une des solutions proposée consiste à utiliser un type d'onde qui ne présente pas cette composante. C'est le cas des ondes dites transverses horizontales (TH, ou SH pour Shear Horizontal en anglais). En effet, la polarisation transverse horizontale se caractérise justement par un déplacement transverse par rapport à la direction de

propagation mais dans un plan horizontal (cf. figure 1.17).

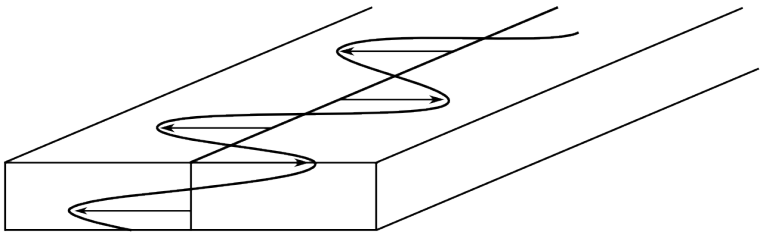


Fig. 1.17: Polarisation transverse horizontale d'une onde TH

Ce type d'onde existe dans différents types de structure (cf. annexe B) : dans un substrat semi-infini (pour certains matériaux piézoélectriques), ce sont les ondes de Bleustein Gulyaev ; dans une plaque mince, on parle d'ondes à modes de plaque transverses horizontales ; dans une structure multicouche (substrat semi-infini + couche mince), ce sont les ondes de Love.
Les ondes de Bleustein Gulyaev sont peu utilisées, car bien que présentant une polarisation transverse horizontale, elles ne sont pas fortement confinées en surface du substrat, comme dans le cas des ondes de Rayleigh, mais pénètrent assez profondément. Bien que leur sensibilité en soit donc limitée, une équipe a proposé leur utilisation en milieu liquide [**?**, **?**].
En raison de ce manque de confinement, de nombreuses équipes se sont tournées vers l'étude des dispositifs à ondes de plaques transverses horizontales ou ondes SH-APM (Shear Horizontal Acoustic Plate Mode) pour des applications en milieu liquide [**?**, **?**, **?**]. En effet, parce qu'elles se propagent par réflexions successives sur les faces de la plaque dont l'épaisseur est moins importante que dans le cas d'un substrat semi-infini, ces ondes sont davantage confinées à la surface. La possibilité d'utiliser les ondes SH-APM en milieu liquide a été démontrée. Une comparaison entre les ondes STW (Surface Transverse Wave) et SH-APM a été effectuée par Schweyer [**?**] pour l'application biocapteur. On peut dire en bref que les deux principaux avantages des capteurs SH-APM sont l'utilisation en milieu liquide car la polarisation de l'onde est transverse horizontale et la propagation guidée par réflexions sur les deux faces de la plaque permettant ainsi l'utilisation d'une face pour la génération de l'onde et l'autre pour la détection. Ce dernier point s'avère très pratique pour protéger la connectique du milieu de test. Ceci a d'ailleurs été mis à profit par l'équipe de Caliendo et D'Amico [**?**] avec la réalisation d'un capteur, d'ions K^+ dans une solution liquide, à base d'un substrat de quartz $ST-90^\circ$ recouvert de PVC valinomycine, connu pour son affinité avec les ions K^+ (cf. figure 1.18). Cependant, tout comme pour les disposi-

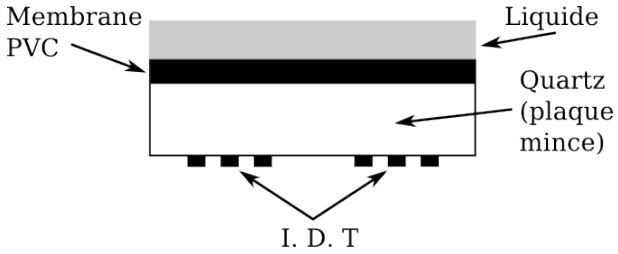


Fig. 1.18: D'après [?] : Schéma du dispositif SH-APM utilisé pour l'analyse d'ions K^+. Quartz recouvert de PVC valinomycine (couche sensible).

tifs à ondes de volume, l'énergie de l'onde est répartie dans toute l'épaisseur de la plaque mince réduisant ainsi la sensibilité par rapport aux dispositifs à ondes de Rayleigh. Pour augmenter la sensibilité, il faut réduire au maximum l'épaisseur de la plaque de quartz mais on est limité par

les contraintes technologiques. C'est pourquoi, nous avons décidé de nous orienter vers un autre type d'onde transverse horizontale conservant les avantages des ondes SH-APM mais palliant ses inconvénients : *l'onde de Love*. Cette onde se propage dans une couche mince (couche guidante) rigidement liée à un substrat semi-infini. Ayant choisi ce type d'onde pour l'élaboration de notre capteur de gaz, nous présentons dans ce qui suit leur intérêt via des travaux déjà publiés dans ce domaine.

1.5 Capteurs à ondes de Love

Dans cette partie consacrée aux capteurs à ondes de Love, nous évoquons quelques généralités, leurs intérêts ainsi que les résultats importants issus de la littérature.

1.5.1 Généralités et intérêt

Les capteurs à ondes de Love font leur apparition dans la littérature au début des années 90 [**?**, **?**, **?**]. Comme pour les SH-APM, les ondes de Love sont des ondes guidées mais dans une plaque mince déposée sur le substrat piézoélectrique. Les transducteurs interdigités sont placés sur le substrat semi-infini de façon à générer une onde purement transverse horizontale. Une couche mince dont la vitesse transverse horizontale est inférieure à celle du substrat qui lui est ajouté, il s'agit de la couche guidante (cf. figure 1.19). L'onde se confine dans cette couche guidante et peut être perturbée par l'ajout d'une couche sensible. On retrouve alors le fonctionnement classique des capteurs à ondes élastiques. L'intérêt par rapport aux capteurs SH-APM réside dans la facilité à contrôler l'épaisseur de la couche guidante, l'énergie de l'onde peut à nouveau être confinée sur une petite épaisseur, d'où une sensibilité amplifiée.

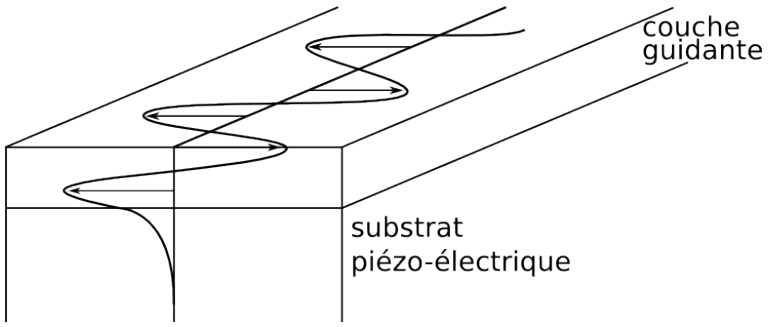


Fig. 1.19: Schéma de la propagation d'une onde de Love

1.5.2 Aspect théorique

Dans la plupart des études théoriques présentées dans la littérature, la modélisation des dispositifs à ondes de Love se décompose en deux parties : modélisation de la propagation de l'onde dans le système multicouche substrat/couche guidante et prise en compte de l'effet de masse induit par le dépôt d'une couche mince ou la sorption de molécules. Dans le cadre des étapes décrites ci-dessus, les travaux de Campbell et Jones [**?**] proposent une résolution de la propagation des ondes aboutissant au calcul de la vitesse de phase de l'onde. Nous pouvons également évoquer l'ouvrage de B.A. Auld [?] proposant une résolution de la propagation des ondes de Love et aboutissant à l'équation de dispersion permettant de calculer la vitesse de phase de l'onde dans un système substrat semi-infini non piézoélectrique, isotrope, couche guidante isotrope. A partir de là, une

estimation de la sensibilité à l'effet de masse des dispositifs à ondes de Love est proposée. En effet, la théorie des perturbations permettant de modéliser l'effet de masse est présentée. Le dépôt d'un film mince dont l'épaisseur est très inférieure à la longueur d'onde est considéré comme une perturbation au premier ordre de la propagation de l'onde de Love déjà modélisée précédemment. On peut alors estimer la variation de la vitesse de propagation due à l'ajout de masse induite par le dépôt du film. Dans le cas d'une onde transverse horizontale, on obtient la relation [?] :

$$\frac{\Delta V_p}{V_p} = -\frac{V_p\ b\ \rho_b}{4P}\left(1 - \left(\frac{V_b}{V_p}\right)^2\right) u_{x_2} \tag{1.16}$$

avec V_p, la vitesse de phase de l'onde
$V_b = \sqrt{\frac{\mu_b}{\rho_b}}$, la vitesse de l'onde de volume transverse dans le film
μ_b, le module de rigidité élastique transverse du film
b, l'épaisseur du film
ρ_b, la masse volumique du film
P, le flux de puissance moyen par unité de largeur le long de la direction de propagation
u_{x_2}, l'amplitude du déplacement mécanique dans la direction transverse X_2

La sensibilité à l'effet de masse est définie par :

$$S_v = \frac{\Delta V_p}{V_p\ \rho_b\ b} \tag{1.17}$$

A partir de ces deux équations 1.16 et 1.17, on peut estimer la sensibilité à l'effet de masse d'un dispositif à ondes de Love dont on connaît les propriétés physiques. Plusieurs équipes se sont appuyées sur ces résultats théoriques pour les confronter à leurs résultats expérimentaux, on retiendra notamment ceux de Gizeli [?], et de Du [?].
Gizeli a obtenu une correspondance satisfaisante entre les résultats théoriques utilisant la théorie des perturbations et des résultats expérimentaux sur des dispositifs composés d'un substrat de quartz, d'une couche guidante de PMMA (polymethylmethacrylate) et d'un film mince de Langmuir-Blodgett. Dans ce cas, les propriétés élastiques du film mince peuvent être négligées et la sensibilité dépend alors uniquement des paramètres du système substrat/couche guidante ($V_b = 0$ dans l'équation 1.16).
De son coté, Du [?] a obtenu des résultats cohérents pour des dispositifs composés d'un substrat de quartz, d'une couche guidante de SiO_2 sur laquelle des îlots d'or ont été déposés pour créer un effet de masse. La figure 1.20 montre l'évolution de la sensibilité à l'effet de masse, définie par l'équation 1.17, des dispositifs étudiés en fonction de l'épaisseur de la couche guidante de SiO_2. La figure 1.20 fait apparaître une des propriétés fondamentales de la sensibilité des dispositifs à ondes de Love : il existe une épaisseur de couche guidante optimale pour laquelle la sensibilité à l'effet de masse est maximale (en valeur absolue). Il est donc possible de choisir l'épaisseur de couche guidante de manière à optimiser la réponse des dispositifs. La figure 1.20 montre également que les résultats théoriques ne permettent pas d'expliquer entièrement l'expérience, en particulier, l'évolution de la sensibilité en fonction de l'épaisseur de couche guidante pour des épaisseurs supérieures à l'épaisseur optimale [?]. C'est pourquoi J.A. Ogilvy a proposé en 1997 [**?**] de reprendre les résultats précédents en utilisant un modèle plus complet prenant en compte l'anisotropie et la piézoélectricité du substrat. Ce modèle s'appuie sur la décomposition en ondes partielles de l'onde de Love. La comparaison des résultats théoriques avec les résultats expérimentaux obtenus avec des dispositifs constitués d'un substrat de quartz coupe ST, d'une couche guidante de SiO_2 et d'un film mince d'or, montre que la théorie reproduit l'évolution générale de la sensibilité à l'effet de masse en fonction de l'épaisseur de couche guidante. On retrouve l'existence

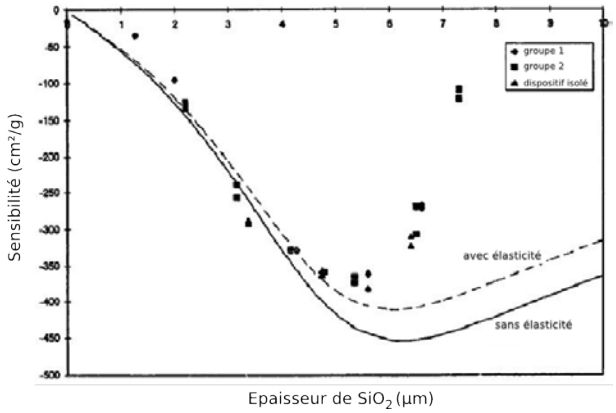


Fig. 1.20: Sensibilité à l'effet de masse en fonction de l'épaisseur de couche guidante. D'après [?], dispositifs : quartz coupe ST, $\lambda = 40\ \mu m$, couche sensible d'îlots d'or ($< 2\ nm$ d'épaisseur). Groupes 1 et 2 avec un dépôt uniforme de SiO_2, dispositif isolé avec un dépôt en couches successives. Traits pointillés et plein : résultats théoriques respectivement en tenant compte ou non de l'élasticité du film d'or.

d'une épaisseur optimale de couche guidante conduisant à une sensibilité maximale, dont la valeur théorique prédite correspond à la valeur expérimentale. J.A. Ogilvy conclut que le modèle plus complet qu'elle a développé donne de meilleurs résultats que les modèles précédents et améliore la qualité des prédictions (cf. figure 1.21). Cependant, aucun modèle ne permet de rendre compte de la décroissance rapide de la sensibilité après le maximum observé expérimentalement. Le fait que le modèle présenté ici prenne en compte la piézoélectricité du substrat et donc les effets électriques associés à l'onde indique que ces effets ne modifient pas sensiblement les résultats, il faut donc chercher dans d'autres approximations les faiblesses du modèle. Les orientations proposées sont les hypothèses faites sur la couche guidante : adhésion parfaite sur le substrat et homogénéité.

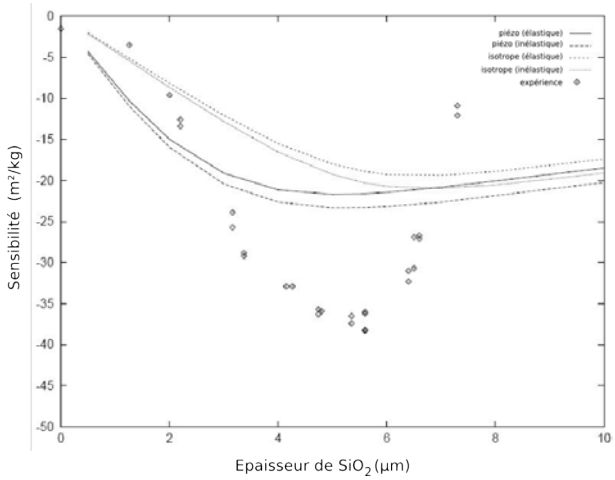


Fig. 1.21: Sensibilité à l'effet de masse due au dépôt d'îlots d'or ($< 2\ nm$ d'épaisseur) en fonction de l'épaisseur de couche guidante de SiO_2. D'après [?] pour les points expérimentaux et [?] pour les résultats théoriques

1.5.3 Aspect expérimental

Nous nous intéressons dans cette partie aux dispositifs à ondes de Love effectivement réalisés ainsi qu'aux applications proposées. Lorsqu'on recense les principales géométries de dispositifs à ondes de Love présentées dans les publications, on peut remarquer que deux voies ont été explorées par les équipes travaillant sur le sujet :

- une couche guidante de type couche mince (SiO_2, ZnO) nécessitant l'ajout d'une couche sensible pour l'application en tant que capteur.
- une couche guidante de type polymère pouvant également faire office de couche sensible.

La plupart des études utilisant les géométries pré-citées concernent la sensibilité des dispositifs à ondes de Love à l'effet de masse ou à l'application en tant que capteur de liquide ou biologique. Très peu de travaux présentent des résultats de détection de gaz ou d'espèces chimiques.

En ce qui concernent les études sur la sensibilité à l'effet de masse des dispositifs à ondes de Love, nous avons déjà cité dans la partie précédente les travaux de Gizeli *et al.* [?] ainsi que de Du [?]. Ces deux équipes comparent leurs résultats théoriques et expérimentaux pour un effet de masse réalisé respectivement par le dépôt d'un film de Langmuir-Blodgett et par des îlots d'or. On peut y ajouter les travaux de Kovacs [**?**] qui étudie la sensibilité à l'effet de masse due au dépôt d'un film mince de résine photosensible. Toujours à propos de la structure Quartz ST-90°/SiO_2, on peut mentionner les travaux de Harding [**?**] qui étudient la sensibilité du capteur en fonction de l'emplacement du film d'or (effet de masse) et de l'épaisseur de couche guidante. Au cours de ces mêmes travaux, il a également étudié l'influence du pourcentage de CF_4 dans le mélange gazeux lors du dépôt de SiO_2, sur la sensibilité du capteur.
A partir de 2002, une autre couche guidante a été exploitée par l'équipe de Kalantar-Zadeh [**?**]. En effet, il a caractérisé la structure Quartz ST-90°/ZnO et montré qu'elle offrait un meilleur coefficient de couplage électromécanique K^2 et une sensibilité à l'effet de masse plus élevée qu'avec la structure Quartz ST-90°/SiO_2 classiquement utilisée. La sensibilité à l'effet de masse a été mesurée par un dépôt de films d'or et de résine photosensible entre les transducteurs interdigités. Les sensibilités obtenues sont du même ordre pour les deux types de films (or et résine), ce qui tend à penser qu'il s'agit bien d'un effet de masse uniquement et que la nature du film n'intervient pas. La sensibilité maximale obtenue avec le dispositif Quartz ST-90°/SiO_2 est de 400 cm^2/g contre 950 cm^2/g avec la structure Quartz ST-90°/ZnO. La structure avec le ZnO est donc, au maximum, un peu plus de deux fois plus sensible qu'avec le SiO_2. Ce maximum est atteint dans les deux cas pour une épaisseur normalisée $h/\lambda = 0,1$ (avec h, l'épaisseur de couche guidante et λ, la longueur d'onde du dispositif) de 0,1.
D'autres structures ont été envisagées par cette même équipe [**?**]. Ainsi les structures à base de niobate de lithium coupe Y, direction de propagation X recouvert de silice ($YXLiNbO_3/SiO_2$), de tantalate de lithium coupe 36°-Y, direction de propagation X recouvert d'oxyde de zinc ($36° - YXLiTaO_3/ZnO$) et de Quartz ST-90°/ZnO ont été caractérisées en terme de réponses fréquentielles et de sensibilité à la température.
Ces premiers résultats expérimentaux ont permis de confirmer l'existence d'une épaisseur optimale de couche sensible qui conduit à une sensibilité maximale. Ils montrent également la très bonne sensibilité des dispositifs à ondes de Love à l'effet de masse.

L'application des capteurs à ondes de Love en milieux liquide est sans aucun doute la plus importante. C'est d'ailleurs un des points essentiels ayant conduit au développement des dispositifs à onde de Love. La première application dans le domaine que l'on peut citer est celle présentée par Du, Harding et al. [**?**] et qui concerne plus particulièrement la biologie. Les dispositifs utilisés sont constitués d'un substrat de quartz recouvert d'une couche guidante de SiO_2. Une configuration à deux lignes à retard dont l'une servant de référence permet de s'affranchir des effets de température. Cette configuration est très répandue pour l'utilisation des capteurs à

ondes élastiques. L'application choisie concerne le milieu médical, elle consiste à utiliser un capteur à ondes de Love pour suivre en temps réel une réaction antigène-anticorps, et donc à pouvoir détecter la présence d'anticorps dans une solution liquide (cf. figure 1.22). Les résultats obtenus sont satisfaisants, les capteurs réagissent à la présence de l'anticorps. Ces travaux ont ainsi permis de montrer la possibilité de réaliser des immunocapteurs à ondes de Love sensibles, sélectifs et fonctionnant en temps réel. Les antigènes ont pu être détectés jusqu'à environ 1 ng/ml. L'intérêt

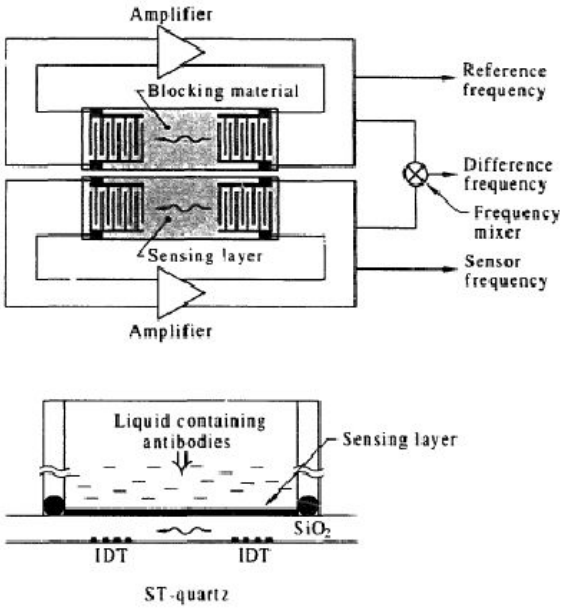


Fig. 1.22: D'après [?] : Schéma du dispositif, de l'électronique associée et de la cellule de tests en milieux liquide. La cellule en Teflon est placée à l'extérieur des deux lignes à retard avec un joint torique

des immunocapteurs est que l'on n'est pas confronté, de par leur nature, au problème de sélectivité. Cette étude ainsi que celle de Gizeli *et al.* [**?**] qui utilise le même principe, ont ouvert la voie de l'application des dispositifs à ondes de Love dans le domaine de la biologie et plus largement, ont confirmé la possibilité d'utiliser de tels dispositifs pour la détection d'espèces en milieu liquide.
C'est ainsi que Tamarin [?] a mis au point un autre immunocapteur toujours à base de la structure Quartz ST-90°/SiO_2 mais avec des anticorps AM13 comme couche sensible réagissant avec les bactériophages M13. La détection se fait en temps réél et a permis d'améliorer les temps de réponses par rapports aux méthodes d'analyses biologiques traditionnelles. Citons également le travail de Sclensog [**?**] où là encore seule la couche sensible et par conséquent la substance testée diffèrent. Dans ce cas, la couche sensible est constituée de Cr/Au (le Cr est utilisé comme couche d'accrochage) testée avec des acides nucléiques comme ligands. Bien évidemment, d'autres structures ont été développées. On pense notamment à Freudenberg [**?**] qui a réalisé un immunocapteur constitué d'un substrat de $36^\circ - YXLiTaO_3$ recouvert d'une couche de SiO_2. L'intérêt de ces travaux est que la mesure se fait sans fil par couplage inductif des transducteurs. Citons également Kalantar-Zadeh qui a testé la structure Quartz ST-90°/ZnO précédemment étudiée [?] en tant que capteur biologique [**?**] d'immunoglobuline IgG et qui l'a comparé à la structure Quartz ST-90°/SiO_2. La sensibilité obtenue avec la couche guidante de ZnO est plus élevée qu'avec le SiO_2. Pour finir, nous évoquons les travaux de Gizeli [**?**] où la couche guidante utilisée est un polymère (résine photosensible). Il a testé deux types de substrat et trois fréquences de résonance : un substrat de $36^\circ - YXLiTaO_3$ à 104 MHz et un substrat de Quartz coupe Y à 108 MHz et 155

MHz. La couche sensible est un film d'or de $10nm$ recouvert de protéines A. La sensibilité à l'immunoglobuline IgG est comparée entre les deux matériaux et l'effet de la fréquence du dispositif est discuté.
En bref, quelque soit la structure employée, l'utilisation de capteurs à ondes de Love pour la détection d'espèces biologiques a largement été démontré.

La plupart des études présentées dans la littérature s'attachent également à montrer l'intérêt des dispositifs à ondes de Love pour caractériser les liquides. Dans ce cadre, nous pouvons citer plusieurs travaux visant notamment à utiliser les dispositifs comme viscosimètre. Ainsi les premiers à avoir testé les ondes de Love à la base d'un capteur de viscosité sont Vellekoop et B. Jakoby [**?**] avec la structure Quartz ST-90°/SiO_2. Nous pouvons également cité Newton [**?**] qui a quantifié en terme de pertes d'insertion, l'effet de masse par un film d'or de $350nm$ placé entre les IdTs et la sensibilité en fonction de la viscosité grâce à du polyéthylène glycol (PEG). Une autre étude menée par Chu et al. [**?**] a montré l'influence de la température de dépôt d'une couche guidante de ZnO dopé par du lithium (Li) sur la sensibilité à la viscosité. Plus la température de dépôt est faible, plus la rugosité de la couche guidante est importante et plus la sensibilité à la viscosité d'un liquide augmente. Pour finir en ce qui concerne les capteurs de liquide à ondes de Love, nous mentionnons les travaux de l'équipe de Kalentar-Zadeh [**?**] qui ont montré, une fois de plus, qu'une couche guidante de ZnO offre une plus grande sensibilité à la présence d'un liquide (méthanol) qu'une couche de SiO_2. Le substrat utilisé dans ce cas est le $LiTaO_3$.
De manière générale, les différents travaux concernant les capteurs à ondes de Love ont montré qu'une augmentation de la différence entre les vitesses de propagation transverses dans la couche guidante et dans le substrat, améliore la sensibilité.

En ce qui concerne l'application de dispositifs à ondes de Love à la détection d'espèces chimiques, on peut citer les travaux de l'équipe de B. Jakoby sur la détection de gaz avec une couche sensible en matériau à empreintes moléculaires [**?**]. Il s'agit à priori de la première détection de gaz présentée avec des capteurs à ondes de Love. L'empreinte moléculaire du matériau sensible correspond au gaz à détecter, le MMP (2-methoxy 3-methyl pyrazine) une substance utilisée en parfumerie. Les tests de détection donnent des résultats tout à fait satisfaisants. La variation de fréquence due à l'introduction d'une vapeur saturée en MMP vaut environ 18 kHz pour une fréquence de fonctionnement du dispositif de 86 MHz. Cette valeur est comparée à ce qui a pu être obtenu avec des dispositifs BAW recouverts du même matériau sensible : environ 200 Hz. Ces travaux confirment la bonne sensibilité des capteurs à ondes de Love.
Avec la même structure de base Quartz ST-90°/SiO_2, Zimmermann [**?**] a réalisé un capteur avec du polysiloxane fonctionnalisé (PLF) en tant que couche sensible afin de détecter un composé organophosphoré, le dimethylmethylphosphonate DMMP. La comparaison avec des dispositifs à ondes de Rayleigh démontre une sensibilité accrue par l'utilisation d'ondes de Love. En effet, la variation de fréquence obtenue pour une concentration de 0,35 ppm de DMMP est de 2 kHz à comparer à 180 MHz obtenue avec un dispositif SAW comparable.
L'autre structure testée sous gaz est le Quartz ST-90°/ZnO dans les travaux de K. Kalentar-Zadeh *et al.* [**?**]. Le dispositif a montré une variation de fréquence lorsqu'il est soumis à de l'oxygène dans de l'azote. Pour la concentration d'oxygène la plus faible testée, à savoir 50 ppm, la variation de fréquence observée est de 11 kHz. Comme on peut le constater les études sous gaz avec des dispositifs à ondes de Love sont nettement moins nombreuses que celles avec des liquides (capteurs biologiques y compris). Cependant leur potentiel a largement été démontré et il est intéressant de poursuivre leur étude dans l'application capteur de gaz.

1.6 Couches sensibles et gaz analysés

En parallèle de l'étude sur les capteurs à ondes de Love, nous nous sommes intéressés aux couches sensibles utilisées et aux gaz analysés, quelque soit le principe du capteur. Les tableaux 1.3, 1.4 et 1.5 récapitulent les différents résultats. Il apparaît que la gamme de gaz testés est vaste mais que les couches sensibles se regroupent essentiellement en deux catégories : les polymères et les oxydes métalliques. Dans le cas des polymères, le phénomène mis en jeu lors de l'analyse sous gaz est principalement un effet de masse dû à l'adsorption et la diffusion des molécules dans la couche. En ce qui concerne les oxydes métalliques, ce sont essentiellement des modifications de conductivité qui interviennent lors du contact avec les gaz. On aura ainsi une augmentation de la conductivité en présence de gaz réducteurs et une diminution avec des gaz oxydants.

Tab. 1.3: Tableau récapitulatif de couches sensibles utilisées en fonction du gaz à détecter

Couche sensible \ Gaz détecté	MMP (2-methoxy 3-méthyl-pyrazine)	Vapeurs d'hydro-carbures (1)	CO	C_3H_4	C_3H_8	NH_3	CO_2	CH_4	C_2H_6	CO_2 +CH_4	CH_4 +CO_2 +C_2H_6	CO_2 + H_2O	Air +H_2O	C_3H_8 +H_2O	H_2 +H_2O	Tolu-ène dans l'air
Couche MIM(moleculary imprited material)	[JIBV99]															
Carbamide organique (CA) TFPAS (thin film piezoelectric acoustic sensor)		[DVD+97]														
SnO_2 (TGS813)			[NNOK 98]	[NNOK 98]	[NNOK 98]	[NNOK 98]							[NO99]	[NO99]	[NO99]	
SnO_2 (TGS830) dopé au sulfure			[NNOK 98]	[NNOK 98]	[NNOK 98]	[NNOK 98]										
WO_3 (TGS826)			[NNOK 98]	[NNOK 98]	[NNOK 98]	[NNOK 98]										
Polycarbonate (PC)							[AJN 99]	[AJN 99]	[AJN 99]	[AJN 99]						
Polyisobutylène (PIB)								[AJN 99]								[WJN 01]
Polydiméthylsiloxane (PDMS)											[AJN 99]					
BMBT PEI Versamid 900												[KM D98]				
Polyépichlorhydrine (PECH)																[BKv SH99]
Acide L-glutamique hydrochloride						[SHC02]										
HFDA polyimide		[GSVM97]														

(1) : n-pentane, n-octane, n-décane, n-dodécane, pétrole commercial, propane et hexane
BMBT : N,N-bis-p-méthoxybenzylidène-α,α'-bi-p-toluidine
PEI : polyéthylène-imine

1.7 Choix de la structure à onde de Love

Maintenant que nous avons confirmé l'important potentiel offert par les capteurs à base d'ondes de Love, nous devons choisir la structure avec laquelle nous allons travailler. Il faut savoir que cette thèse constitue les premières études menées au laboratoire concernant les capteurs de gaz. D'autres travaux, dans le cadre de thèses, concernant des capteurs de pression [**?**] et de température [**?**] ont été développés auparavant mais en ce qui concerne la partie tests sous gaz, tout était à mettre en place.
En ce qui concerne le substrat, nous nous sommes orientés vers un matériau facilement accessible car bien connu et utilisé depuis longtemps : le quartz. Plus précisément, nous avons opté pour le quartz coupe ST offrant une onde transverse pure dans la direction perpendiculaire à l'axe cristallographique X.

Tab. 1.4: Tableau récapitulatif de couches sensibles utilisées en fonction du gaz à détecter

Gaz détecté / Couche sensible	NO_2 dans l'air	CH_4 dans l'air	DMMP(1)	C_2H_5OH	H_2O	H_2	CH_3OH	Propyl aldéhyde	C_6H_{14}	Propyl amine	MEK (2)	CH_3OH $+H_2O$	Xylène $+N_2$	Halogènes	NO_2
Phtalocyanine de cuivre (CuPc)	[MNRS00] [BKvSH99]													[NN88]	[NNVV89]
SnO_2		[BKvSH99]													
Fluoropolyol (FPOL)			[SSW02]	[SSW02]	[SSW02]										
CuPc + Pd						[JUKB02]									
Fullerène 60-cryptand 22							[LS03]	[LS03]	[LS03]	[LS03]					
HFDA polyimide					[GSVM97]						[GSVM97]				
AM1												[SRW01]	[SRW01]		
AM2												[SRW01]	[SRW01]		
AM3												[SRW01]	[SRW01]		
AM4												[SRW01]	[SRW01]		
AM5												[SRW01]	[SRW01]		
AM6												[SRW01]	[SRW01]		
AM7												[SRW01]	[SRW01]		
AM8												[SRW01]	[SRW01]		

(1) : dimethyl méthylphosphanate
(2) : methyle ethyl ketone
AM1 : butylacrylate ethylacrylate copolymer
AM2 : styrene-butadiene-isoprene terpolymer
AM3 : polyurethane alkyd resin
AM4 : ethylacrylate-methylmethacrylate-methacrylic acid terpolymer
AM5 : polyurethane, linear
AM6 : ethylene-vinylacetate copolymer
AM7 : vinylchloride-vinylacetate-maleic acid terpolymer
AM8 : polyvinylacetate

Pour la couche guidante, nous avons choisi une couche connue et déjà utilisée au laboratoire : l'oxyde de zinc ZnO. Nous avons préféré le ZnO au SiO_2 pour trois raisons essentielles. Tout d'abord, le ZnO est un matériau piézoélectrique permettant de générer une onde de Rayleigh. Il peut s'avérer intéressant de l'étudier et la comparer à l'onde de Love. De plus, la vitesse transverse de l'onde est plus faible dans le ZnO (V=2860 m/s) que dans le SiO_2 (V=3763m/s), ce qui augmente la sensibilité du dispositif. En effet, une plus grande différence de vitesses entre la couche guidante et le substrat offre une sensibilité plus importante. Enfin, le coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température TCF du quartz est positif tandis que celui du ZnO est négatif. On peut donc, en combinant les deux matériaux, diminuer au maximum la sensibilité du dispositif aux variations de températures, phénomènes parasites dans l'application capteur de gaz. Ceci n'est pas possible avec des matériaux tels que le $LiNbO_3$ ou le $LiTaO_3$ puisque leur TCF est négatif.
L'idée est donc de réaliser une structure Quartz ST-90°/ZnO à ondes de Love sur laquelle on pourra ajouter de films minces de polymères en fonction de l'espèce à détecter. La structure Quartz ST-90°/ZnO servira de base dans la réalisation d'une matrice de plusieurs capteurs aux couches sensibles polymères différentes afin d'améliorer la sélectivité. On verra par la suite que l'idée envisagée est d'utiliser un polymère unique comme base de couche sensible et de le fonctionnaliser en fonction de l'espèce à détecter. Le travail présenté dans ce mémoire correspond donc à la réalisation, l'étude et la caractérisation de la structure Quartz ST-90°/ZnO à ondes de Love en tant que capteur de gaz. Nous verrons par la suite que nous avons mené une étude préalable sur la structure Quartz ST-35°/ZnO, déjà réalisée au laboratoire [?], afin de confirmer certains résultats.

Tab. 1.5: Tableau récapitulatif de couches sensibles utilisées en fonction du gaz à détecter

Couche sensible \ Gaz détecté	DMMP	H_2O	H_2	O_2	I_2	H_2S	SO_2	NH_3 dans l'air	NO_2	Styrène	Cyclopentadiène
Pd (1)			[DPV82]								
Pd (2)			[DGVV86]								
Pd (3)			[CDVV88]								
Metal oxide semiconductor				[KM85]							
Metallophtalocyanine (M-Pc)					[SBK+86]				[NNB98] [NNCF88] [NN88]		
Polyimide		[MFRZ87]									
Polymers	[ZRD+01] (PLF)	[BS87] [BSJ88] [JB85]									
$LiNbO_3$(a)/ZnO(b)		[Hua87](a)		[KZWT+02](b)							
Polyimine		[NN90]									
WO_3						[BLV81] [VLF86] [VLF87] [BPR+83]					
Pt										[ZWRW87]	
Triethanolamine (TEA)							[VL83] [BLV81] [BPR+83] [Vet82]				
Pb-Pc									[RMZ85]		
Phtalocyanine (Pc)	[BGJ+85] [BSK+86]										
Sels de pyridinium	[ZWR+87] [LWJ+86]										
Amidoxines	[ZWRW87] [LWJS86]										
Poly(ethylenemaleate) (PEM)											[SW84]
Film de polypyrole								[MP98]			

(1) : substrat : $LiNbO_3$ (2) : substrat : quartz (3) : substrat : ZnO-SiO_2-Si (PLF) : polysiloxane fonctionnalisé

1.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons établi un état de l'art des capteurs à ondes élastiques en commençant par les premières balances à quartz développées par Sauerbrey en 1959 pour finir avec les dispositifs à ondes de Love aux résultats très intéressants et prometteurs. Ceci nous a permis de mettre en évidence la place des dispositifs à ondes de Love, auxquels nous nous intéressons, dans le domaine plus vaste des ondes élastiques et de leurs applications en tant que capteurs.

Nous avons vu que l'évolution des dispositifs à ondes élastiques repose sur la volonté d'améliorer la sensibilité et de diversifier les applications (milieux liquides et biocapteurs). Tout a commencé avec les microbalances qui ont initié l'application des ondes élastiques dans le domaine des capteurs chimiques. Les dispositifs SAW ont permis d'améliorer considérablement la sensibilité à l'effet de masse. C'est ainsi qu'ils sont devenus les dispositifs les plus répandus, connus et utilisés. La demande croissante dans le domaine des biocapteurs avec une utilisation en milieu liquide a entraîné l'étude d'ondes transverses horizontales. Parmi celles-ci, on trouve les dispositifs SH-APM présentant certains avantages car permettant la détection en milieu liquide mais offrant une sensibilité inférieure à celle des dispositifs SAW. C'est ainsi que les dispositifs à ondes de Love font leur apparition car ils combinent les avantages des deux types de dispositifs jusque là employés : une onde transverse horizontale permettant l'utilisation en milieu liquide et un confinement de l'onde en surface offrant une bonne sensibilité.

Un certains nombres de travaux sont disponibles sur les ondes de Love avec notamment des applications en tant que capteurs en milieux liquide. C'est d'ailleurs pour cette raison, nous le

rappelons, qu'ils ont été développés à la base. Mais finalement, nous remarquons également que peu d'études concernent leur applications en tant que capteurs d'espèces gazeuses. Et pourtant, tous les résultats présentés quelque soit leur domaine d'application sont très encourageants. C'est pourquoi nous avons décidé de nous orienter vers les dispositifs à ondes de Love pour l'élaboration de notre capteur de gaz. En nous basant sur les travaux déjà réalisés dans le domaine et en tenant compte des contraintes technologiques et de l'environnement de travail, nous nous sommes fixés une structure génératrice d'ondes de Love. Nous avons opté pour un substrat de quartz coupe ST recouvert d'une couche guidante d'oxyde de zinc, ZnO. Les premiers résultats déjà publiés concernant cette structure sont très encourageants. Elle offre une bonne sensibilité, plus élevée qu'avec une couche guidante de SiO_2 et une diminution possible de la sensibilité du dispositif aux variations de température. Les chapitres suivant concernent la réalisation de cette structure, son étude et sa caractérisation ainsi que son application à des tests sous gaz.

Chapitre 2

Techniques de réalisation et de caractérisation utilisées au cours de cette étude

2.1 Introduction

L'élaboration d'un dispositif à ondes élastiques de surface (SAW pour Surface Acoustic Wave), base de notre capteur, fait appel à diverses techniques de réalisation et de caractérisation. Ces techniques ont considérablement évoluées au fil du temps, notamment pour pouvoir répondre à la demande industrielle. Nous avons la chance au laboratoire d'être équipé d'une salle blanche avec les équipements pour la microtechnologie nous permettant de réaliser chaque étape d'un dispositif SAW. Si on ajoute à cela, l'accès à différentes techniques d'analyse par le biais des services communs de la Faculté des Sciences et Techniques, nous avons accès à toutes les techniques nécessaires à l'élaboration et la caractérisation d'un microsystème. Les procédés mis en œuvre regroupent essentiellement des techniques de dépôt de couches minces, de lithographie, de gravure en ce qui concerne la réalisation et des techniques de profilomètrie mécanique, diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage et en transmission et autres mesures électriques en ce qui concerne la caractérisation. Pour mieux appréhender les dispositifs SAW, une bonne connaissance de ces procédés est nécessaire. C'est pourquoi, nous présentons dans ce chapitre les différentes étapes de réalisation de dispositifs SAW : du dépôt de couches minces aux différentes techniques de caractérisation.

2.2 Réalisation des dispositifs SAW

La structure de base d'un dispositif à ondes élastiques de surface est constitué d'un substrat piézoélectrique sur lequel sont déposés un ou deux transducteurs interdigités. Ces transducteurs sont réalisés, en salle blanche, grâce à différentes étapes technologiques :

- dépôt d'un film métallique (Au ou Al)
- lithographie (électronique ou optique)
- gravure (sèche ou humide)

A noter que par rapport aux étapes citées précédemment, nous considérons que la lithographie commence au dépôt de résine et se termine au développement de la résine. Une autre façon de voir les choses serait de considérer que la lithographie englobe le dépôt et la gravure du métal.
Par rapport à la structure substrat piézoélectrique-transducteurs de base, on peut travailler avec une structure multicouches. Cette dernière consiste en une superposition d'au moins deux

matériaux avec les transducteurs situés à la surface de la couche supérieure ou à l'interface des couches de matériaux. En ce qui nous concerne, nous avons opté pour une structure bicouche constituée d'un substrat de quartz et d'un film d'oxyde de zinc, ZnO (couche guidante). Nous avons travaillé avec les deux configurations possibles pour les transducteurs, à savoir, en sandwich entre le quartz et le ZnO (cf. figure 2.1) ou à la surface du ZnO (cf. figure 2.2). Il apparaît

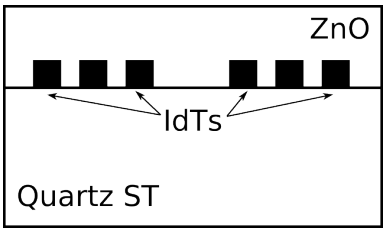


Fig. 2.1: Schéma de la structure bicouche avec les transducteurs à l'interface Quartz/ZnO

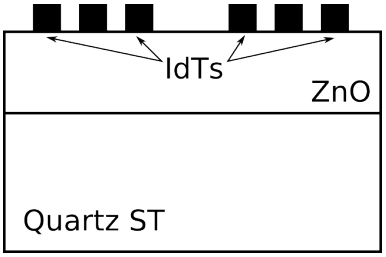


Fig. 2.2: Schéma de la structure bicouche avec les transducteurs à la surface du ZnO

maintenant clairement que nous devons ajouter aux étapes technologiques citées précédemment une phase de dépôt de couche de ZnO. Toutes ces étapes de réalisation d'un dispositif SAW sont détaillées dans ce qui suit [**?**].

2.2.1 Dépôt de couches d'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est utilisé dans notre structure comme couche guidante afin d'obtenir la propagation d'une onde de Love. Le dépôt de ZnO sur le substrat de quartz se fait par pulvérisation cathodique magnétron avec une excitation radio fréquence (13,56 MHz). Etant donné que l'optimisation des paramètres de dépôt représente une part non négligeable des travaux réalisés, un chapitre complet y est consacré dans ce qui suit. Il s'agit du chapitre 3, dans lequel quelques généralités sur la pulvérisation cathodique, le protocole expérimental suivi ainsi que les diverses analyses et caractérisations effectuées sont relatés.

2.2.2 Dépôt de couches métalliques

En général, les transducteurs interdigités sont réalisés à partir d'une couche d'aluminium ou d'or. Nous avons, dans un premier temps pour des raisons pratiques et économiques, préféré utiliser l'aluminium. En effet, par rapport à l'or, il est moins coûteux et ne nécessite pas de couche d'accroche. Par la suite, nous nous sommes, tout de même, tournés vers l'or nous permettant d'éviter l'oxydation des pistes avec un meilleur vieillissement des transducteurs et surtout facilitant l'étape finale de connexion entre le dispositif et les contacts extérieurs du circuit imprimé auxquels a accès l'utilisateur. Les deux types de transducteurs ont été utilisés au cours de ces travaux.

Couche d'aluminium

Le dépôt d'aluminium se fait par pulvérisation cathodique magnétron avec une excitation continue. Le bâti utilisé, situé en salle blanche, est le même que pour les dépôts de ZnO. Une brève description en est donc faite dans le chapitre 3 paragraphe 3.3. Le choix des paramètres de dépôt est récapitulé dans le tableau 2.1 [**?**].

L'épaisseur d'aluminium déposée et par conséquent l'épaisseur des doigts des transducteurs est de 150 nm.

Tab. 2.1: Paramètres de dépôt des films d'aluminium

Débit Ar (sccm)	Pression (mbar)	Puissance (W)	Temps dépôt (s)	Vitesse dépôt (nm/s)
16	3.10^{-3}	110	95	1,58

Couche d'or

Le dépôt des films d'or se fait par évaporation par effet Joule. Avant de déposer l'or il faut déposer une couche d'accroche. Dans notre cas, nous utilisons une couche de titane de 5 à 10 nm, nous déposons ensuite une épaisseur d'or de 50 à 70 nm. Ces deux dépôts se font, l'un à la suite de l'autre, dans un bâti d'évaporation MECA 2000 par effet Joule situé en salle blanche (figure 2.3). Le dépôt par évaporation fait partie de la famille des dépôts physique en phase vapeur. Il a lieu,



Fig. 2.3: Photographie du bâti d'évaporation

bien évidemment, sous vide et est basé sur le phénomène physique de changement d'état d'un corps. Historiquement, on admet que Faraday a obtenu les premières couches évaporées en 1857, en faisant fondre des fils métalliques dans une atmosphère inerte. Ensuite, Nahrwold en 1887 suivi de Kundt en 1888 ont pensé à utiliser un chauffage par effet Joule de fils de platine sous vide. Ce n'est finalement qu'après la seconde guerre mondiale que l'évaporation sous vide s'est réellement développée.
Le principe de l'évaporation est relativement simple. Lorsque l'on place un corps pur sous vide, il s'établit un équilibre entre sa phase solide ou liquide et sa phase gazeuse. La pression de cette phase gazeuse correspond à la pression de vapeur saturante. Plus on augmente la température du corps, plus on augmente sa pression de vapeur saturante et pour une valeur seuil de pression (typiquement 10^{-2} Torr), on commence à obtenir un dépôt. L'évaporation se fait dans une enceinte sous vide composée d'un porte-substrat et d'une source d'évaporation. Le chauffage de la source se fait soit par effet Joule, soit par faisceau d'électrons. Dans notre cas, il se fait par effet Joule. Un creuset contenant le matériau à déposer est chauffé directement jusqu'à l'obtention de la température permettant l'évaporation du métal. Le choix du matériau du creuset est primordial, en effet il doit présenter une très faible pression de vapeur saturante dans les conditions du dépôt et ne pas

réagir avec le matériau à déposer. Les creusets utilisés dans notre bâti sont en tungstène et on peut en placer 3 simultanément. Le bâti possède deux alimentations allant de 0 à 300A, un cache par creuset, un cache pour l'échantillon et un cache pour le quartz. Ce quartz compose une balance à quartz nous permettant de mesurer l'épaisseur de matériau déposée. En effet, la fréquence de résonance de la balance dépend de la masse de l'ensemble quartz-dépôt. Les matériaux couramment déposés grâce à notre bâti d'évaporation sont le titane, l'or et l'aluminium. Pour des raisons pratiques, essentiellement de gain de temps, nous effectuons toujours les dépôts d'aluminium concernant les transducteurs par pulvérisation cathodique magnétron citée précédemment.

2.2.3 Lithographie

Commençons par un peu d'étymologie, le terme *lithographie* est composé du terme d'origine grecque *litho* signifiant *pierre* et du terme *graphie* signifiant *écriture*. Ce qui nous donne donc littéralement "écriture sur pierre". Cette technique remonte à une ancienne méthode d'impression en noir et blanc à partir d'une pierre calcaire sur laquelle est reporté un motif, à l'envers, à l'aide d'une encre. Le motif est ensuite transféré par contact sur le support à imprimer. Ce procédé est à la base de ceux utilisés dans la fabrication des microsystèmes. Dans les microtechnologies, le principe général de la lithographie consiste à reproduire une image sur un substrat recouvert d'une couche de résine. On fait subir à cette résine une transformation chimique grâce à un rayonnement ultraviolet, de rayons X, de faisceaux d'ions ou de faisceaux d'électrons. En fonction du type de résine utilisée (positive ou négative) et des zones insolées ou non, on pourra obtenir le motif souhaité après développement. Comme vous pouvez le constater, le principe de base est toujours le même. Ce qui diffère essentiellement d'une technique à l'autre de lithographie, c'est le type de rayonnement utilisé pour irradier la résine. Au laboratoire, les deux techniques utilisées sont la lithographie électronique et la photolithographie. Au cours de ces travaux, nous n'avons fait appel qu'à la photolithographie. C'est pourquoi nous n'évoquons que rapidement la lithographie électronique et détaillons davantage la photolithographie.

Lithographie électronique

Les principaux travaux réalisés au laboratoire avec ce type d'appareil (Microscope Electronique à Balayage JEOL 6500F et un système extérieur RAITH Elphy plus pour assurer la déflexion du faisceau) sont dus à B. Assouar travaillant sur la réalisation de cristaux phononiques par inversion de domaine et P. Kirsch, dans le cadre de sa thèse, sur la réalisation de dispositifs SAW très haute fréquance avec des résolutions submicroniques. La lithographie électronique date des années 1960, les premières machines étaient basées sur le principe des microscopes électroniques à balayage. Par rapport aux éléments essentiels d'une colonne de microscopie électronique, c'est-à-dire le canon à électrons, le système de focalisation et de balayage du faisceau, ont été ajoutés, juste après le canon, des plaques permettant d'agir sur le faisceau ainsi qu'une motorisation contrôlée du déplacement de l'échantillon. L'ensemble du système est piloté par un ordinateur qui reçoit les informations du motif à réaliser et les transforme pour les transmettre aux différents éléments de la colonne qui agissent ainsi sur le faisceau d'électrons de façon à reproduire le motif souhaité. Au cours de son déplacement le faisceau d'électrons irradie une résine recouvrant le substrat. Cette irradiation provoque une transformation chimique de la résine et la rend ainsi soluble ou non dans un révélateur approprié. On obtient donc après développement le motif de départ. La lithographie électronique permet d'obtenir de très hautes résolutions (de l'ordre du nanomètre). Elle offre une grande flexibilité mais possède quelques inconvénients tels qu'une lenteur d'exécution par rapport à la photolithographie et reste une technique onéreuse.

Photolithographie

En ce qui concerne la photolithographie ou lithographie optique, la transformation de la résine se fait à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV). L'insolateur de l'appareil (MA 750 de la société SüssMicrotec) utilisé dans notre cas, possède une longueur d'onde de 400 nm et un flux de 5 mW/cm^2. La résine polymère est sensible aux radiations UV et afin de contrôler les zones insolées, un masque est intercalé entre la source lumineuse et le substrat. Ce masque est une plaque de quartz sur laquelle un dépôt de chrome a été gravé suivant les motifs souhaités. En fonction de la position du masque par rapport au système optique et le substrat, on distingue trois types de photolithographie : par contact, proximité ou projection. Celle que nous utilisons est une photolithographie de contact. En effet, le masque est en contact direct avec le substrat. Cette méthode possède l'avantage d'être simple et peu coûteuse par rapport aux autres mais génère parfois, de par leur contact, des défauts sur le masque ou le substrat. Bien évidemment ces défauts augmentent avec le temps d'utilisation. La résolution obtenue avec cette technique dépend fortement du plaquage entre le masque et la résine du substrat. Dans le cas optimal, on peut espérer obtenir, avec une longueur d'onde de la source de 400 nm, des résolutions de l'ordre de 1 à 2 μm. Le processus complet de photolithographie est composé de quatre étapes :

- dépôt de résine
- recuit
- insolation
- développement

Nous détaillons dans ce qui suit ces différentes étapes.

Dépôt de résine : La première chose à faire, primordiale lorsque l'on fait de la photolithographie, c'est le nettoyage de l'échantillon. En effet, comme nous l'avons signalé précédemment la résolution dépend du plaquage entre le masque et la résine du substrat. On comprend aisément que si l'échantillon est couvert de poussières, lorsqu'on l'enduit de résine, celle-ci présente des défauts induisant un mauvais plaquage ou génerant un trou ou un court-circuit dans les transducteurs. La propreté de l'échantillon est par conséquent l'élément clé de la photolithographie. Ce nettoyage se fait, dans notre cas, par un bain d'acétone soumis à des ultrasons pendant 5 min suivi d'un bain d'isopropanol dans les mêmes conditions, nous finissons par un rinçage à l'eau déionisée et un séchage à l'azote sec. On peut maintenant passer à l'enduction du substrat par la résine photosensible. Ceci se fait par spin coating grâce à une tournette (cf. figure 2.4). L'échantillon est

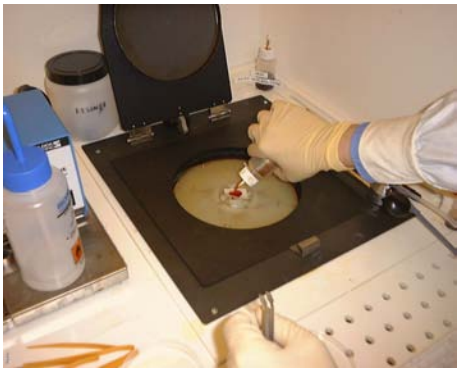


Fig. 2.4: Photographie de la tournette utilisée pour les dépôts de résine

plaqué par le vide sur un porte-substrat positionné sur un plateau. On dépose quelques gouttes de résine au centre de l'échantillon, on ferme le capot de la tournette et on lance la rotation du

plateau. L'étalement de la résine se fait donc par forces centrifuges. Les paramètres tels que la vitesse, l'accélération de la rotation et le temps peuvent être contrôlés. L'épaisseur de la couche de résine dépend essentiellement de la vitesse de rotation, de la viscosité de la résine et de la taille de l'échantillon. L'accélération et le temps, quant à eux, influent d'avantage sur l'homogénéité, la planéité du dépôt. Les paramètres que nous utilisons classiquement sont une vitesse de rotation de 3000 tr/min, une accélération de 5000 tr/min/s pendant 60s. Cette rotation permet d'étaler de façon homogène la résine mais aussi de commencer à évaporer le solvant de cette résine. En effet, les résines photosensibles sont composées pour l'essentiel de trois matériaux :

- une matrice polymère qui procure au film ses propriétés mécaniques et physiques
- un composé photoactif
- un solvant qui détermine la viscosité de la résine (et donc son épaisseur après étalement) et constitue environ 70% de la résine

Il existe deux types de résines photosensibles : positive et négative. Si la partie de la résine soumise au rayonnement UV se dissout dans le révélateur, la résine est dite positive. Si elle est insoluble, la résine est dite négative. Dans les deux cas, l'exposition au rayonnement UV provoque une réaction du composé photoactif qui combiné à la matrice polymère va induire, en fonction du cas, une dissolution ou pas dans le révélateur. En ce qui nous concerne, nous utilisons des résines de la marque Shipley positives de différentes viscosités. Le solvant n'est là que pour déterminer la viscosité de la résine. Il est donc préférable de l'éliminer au maximum après étalement du film et ainsi en permettre la polymérisation. Une partie du solvant a déjà été supprimée lors de la rotation de l'échantillon dans la tournette mais pour en éliminer un maximum, on utilise une phase de recuit.

Recuit : Immédiatement après l'étalement de la résine, on place l'échantillon sur une plaque chauffante (hot plate, cf. figure 2.5). La température est réglée à 115°C pendant une durée de 30 secondes. Ceci permet d'évaporer le solvant et de durcir la résine en permettant sa polymérisation. On refroidit ensuite l'échantillon grâce à la soufflette d'azote. L'échantillon est maintenant prêt pour l'insolation.



Fig. 2.5: Photographie de la plaque chauffante utilisée pour le recuit de la résine

Insolation : L'alignement et l'insolation se font sur l'appareil situé en figure 2.6. L'échantillon est positionné avec précision par rapport au masque grâce à un microscope. Une fois le positionnement correct, l'échantillon est plaqué contre le masque et l'insolation peut alors commencer. La durée de l'insolation est d'environ 2 à 3 s et dépend de l'épaisseur de résine, de l'émissivité du substrat et du motif à réaliser. Une fois l'étape d'insolation terminée, nous pouvons effectuer le développement.



Fig. 2.6: Photographie de l'aligneuse-masqueuse MA 750

Développement : La dernière étape consiste à développer la résine insolée en utilisant un développeur adapté. Dans notre cas, nous utilisons le MF 319. La durée de développement dépend du temps d'insolation et de l'épaisseur de résine. En général, le développement se fait en 40 à 60 s. Au cours du développement, on agite l'échantillon de manière à obtenir un développement relativement homogène. On stoppe le développement par un rinçage abondant à l'eau déionisée et on sèche l'échantillon grâce à la soufflette d'azote sec. L'échantillon est maintenant prêt pour la phase de gravure du métal permettant de faire apparaître les motifs souhaités.

2.2.4 Gravure

La gravure permet de réaliser des motifs dans un film mince déposé sur un substrat en éliminant localement certaines parties du film. Les parties à éliminer sont définies par des ouvertures dans un masque préalablement réalisé sur la surface du matériau à graver. Dans notre cas, ce masque est un film de résine réalisé par photolithographie. Il existe deux méthodes de gravure : la gravure humide ou chimique et la gravure sèche.

Gravure sèche

Cette technique exploite des mécanismes d'interaction entre le matériau à graver et des particules soit neutres réactives (atomes, molécules) soit chargées (ions). Les mécanismes d'interaction sont de nature physique (pulvérisation par bombardement de particules énergétiques) et/ou de nature chimique (réactions particules-surface). Les particules qui interagissent sont générées dans un plasma produit par des décharges dans une atmosphère gazeuse à basse pression. La gravure sèche est plus difficile à mettre en œuvre que la gravure humide mais elle permet d'atteindre de meilleures résolutions (motifs aux dimensions submicroniques) et permet de réduire les quantités de produits réactifs. En effet, la gravure sèche, contrairement à la gravure humide, est anisotrope et l'on peut obtenir des vitesses de gravure perpendiculaires bien supérieures aux vitesses de gravure latérales. Dans notre laboratoire, la gravure sèche se pratique à l'aide d'un bâti de gravure ionique réactive RIE (Reactive Ion Etching) mais nous n'avons pas eu l'occasion de l'utiliser au cours des travaux présentés ici. Compte tenu de la résolution des motifs à réaliser nous n'avons procédé qu'à de la gravure chimique (ou humide).

Gravure humide

La gravure humide est la technique la plus ancienne et certainement la plus simple à mettre en place. Ceci explique qu'elle soit la plus couramment utilisée dans le domaine des microtech-

nologies. Il s'agit d'un processus de dissolution du matériau par un solvant liquide réactif. On place l'échantillon dans la solution de gravure et on agite. Lorsque la gravure est complète, on rince l'échantillon à l'eau déionisée et on le sèche à l'azote sec. Il ne reste plus qu'à éliminer les résidus de résine photosensible par un passage dans l'acétone suivi d'un classique rinçage-séchage. La solution de gravure dépend bien entendu du matériau à graver mais également du substrat et de la résine utilisée pour le masque. En effet, la solution doit posséder une vitesse de gravure rapide pour le matériau à graver par rapport à sa vitesse de gravure vis à vis du substrat et de la résine du masque. Ces dernières doivent être les plus faibles possible. Le tableau 2.2 récapitule les solutions de gravure utilisées en fonction du matériau et du substrat [**?**, **?**]. Nous remarquons que pour graver l'aluminium, la sulution de gavure n'est pas la même pour un substrat constitué de ZnO que pour un substrat de quartz ou de silicium. En effet, la solution utilisée pour ces derniers grave également le ZnO très rapidement. Nous utilisons donc une autre solution permettant de graver l'aluminium sans attaquer le ZnO. La vitesse de gravure dépend essentiellement, pour une concentration de solution donnée, de la température et de l'agitation. Avec les épaisseurs de matériaux à graver, les solutions de gravure utilisées nous permettent de travailler à température ambiante et d'effectuer une agitation manuelle tout en obtenant des temps de gravure tout à fait raisonnables. La gravure chimique est une technique simple et adaptée à nos besoins.

Tab. 2.2: Solutions et vitesses de gravure concernant la gravure chimique

Matériau à graver	Substrat	Solution de gravure	Vitesse de gravure
Al	quartz, Si	600 mL H_3PO_4, 75 mL HNO_3, 105 mL H_2O	35-50 nm/min
Al	ZnO	1 g KOH, 10 g $K_3Fe(CN)_6$, 600 mL H_2O	$\approx$ 150 nm/min
Au	quartz, Si, ZnO	20 g KI, 5 g I_2, 400 mL H_2O	140 nm/min
Ti	quartz, Si, ZnO	20 g NH_4F, 100 mL HCl, 300 mL H_2O	qq s. pour 5 nm

Sur le schéma de la figure 2.7, nous avons récapitulé les différentes étapes de réalisation d'un dispositif à ondes élastiques de surface, du dépôt métallique à la gravure de ce dernier.

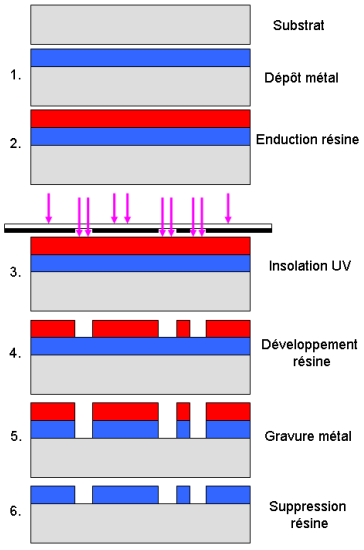


Fig. 2.7: Schéma des différentes étapes de réalisation d'un dispositif SAW

2.2.5 Intégration des dispositifs SAW sur circuit imprimé : bonding

Une fois le dispositif terminé et prêt à être testé sous gaz, il faut, au préalable, l'intégrer à un circuit imprimé comportant des macro-connecteurs permettant une prise adaptée des mesures. Le dispositif est plaqué sous une plaquette classique de circuit imprimé epoxy-cuivre grâce à une plaquette en cuivre vissée dessous. Cette plaquette de circuit imprimé est percée pour laisser apparaître le dispositif et des pistes de cuivre y ont été réalisées pour permettre la prise de mesure via des connecteurs SMA (cf. figure 2.8). Il suffit donc, pour rendre possible la prise de mesure,

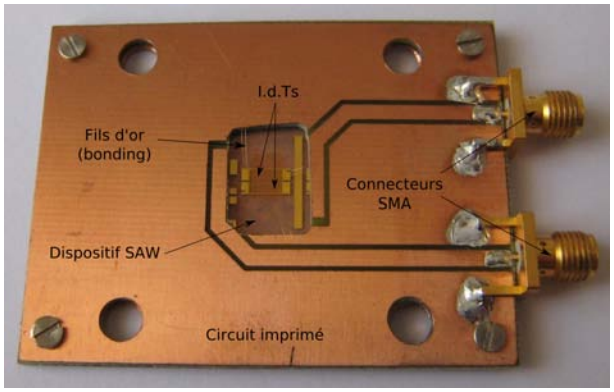


Fig. 2.8: Photographie de la plaquette de circuit imprimé contenant le dispositif SAW

de relier le dispositif aux pistes de cuivre. Le lien se fait par des micro-fils que l'on soude par pression et ultrasons grâce à une machine de bonding (cf. figure 2.9). Le fil utilisé est un fil d'or de 25 μm de diamètre. Pour faciliter la soudure le substrat est chauffé. Cette étape finale est une étape délicate nécessitant patience et précision.



Fig. 2.9: Photographie de l'appareil à bonding

2.3 Techniques de caractérisation structurale des couches minces

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, ces travaux nous ont amené à réaliser et par conséquent à caractériser des couches minces d'oxyde de zinc. Pour ces caractérisations nous avons utilisé quelques techniques définies dans ce qui suit. Nous trouvons essentiellement la profilomètrie mécanique pour déterminer les épaisseurs de films, la diffraction de rayons X et la microscopie électronique à transmission pour une analyse structurale.

2.3.1 Profilomètrie

Nous disposons, en salle blanche, d'un profilomètre mécanique Dektak ST (cf. figure 2.10). Cet appareil analyse de façon mécanique la surface de l'échantillon. Une pointe de diamant placée sur un capteur piézoélectrique est déplacée à la surface de l'échantillon et les variations de hauteurs sont enregistrées par l'appareil. On obtient ainsi un profil de la surface analysée nous renseignant sur la rugosité des films. Si maintenant lors du dépôt, on s'arrange pour réaliser "une marche", c'est-à-dire créer une zone de dépôt juxtaposée à une zone non recouverte du dépôt (substrat vierge), on peut déterminer grâce au profilomètre l'épaisseur du film déposé. C'est grâce à cet appareil que nous avons déterminé l'épaisseur des films de ZnO tout au long de l'optimisation des paramètres de dépôt. Cette technique est simple et adaptée puisque nos films ont une épaisseur de l'ordre de 1 μm. En effet, la résolution horizontale dépend de la pointe utilisée, dans notre cas il s'agit d'une pointe de 12,5 μm de diamètre, la résolution verticale, quant à elle, est de l'ordre de 1 à 2 nm. L'amplitude du scan est comprise entre 50 μm et 50 mm pour une épaisseur maximale d'échantillon de 40 mm. De plus, nous pouvons régler la force de contact de la pointe en fonction du type d'échantillon à mesurer. Nous pouvons voir sur la figure 2.11 un exemple de profile ainsi que la courbe correspondante tracée à partir des points obtenus. Cette mesure a été effectuée sur un film de ZnO au cours de l'optimisation de ses paramètres de dépôt.



Fig. 2.10: Photographie du profilomètre mécanique (Dektak ST)

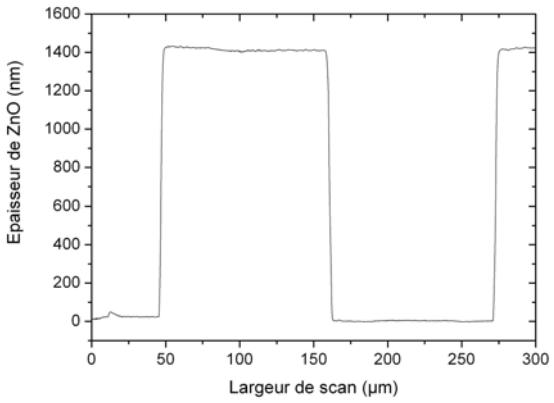


Fig. 2.11: Profil de marches de ZnO obtenu avec le Dektak

2.3.2 Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X (DRX ou XRD pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière cristalline. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent dans les atomes, un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques

de même fréquence, ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angström), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible. Ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Ce phénomène a été découvert par Max von Laue (Prix Nobel de physique en 1914), et longuement étudié par Sir William Henry Bragg et son fils Sir William Lawrence Bragg (prix Nobel de physique commun en 1915). Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives peuvent être déterminées par la formule suivante, dite loi de Bragg :

$$2\, d_{hkl}\, sin\theta = n.\lambda \tag{2.1}$$

avec

- d_{hkl} : la distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques
- θ : angle d'incidence des rayons X
- n : ordre de réflexion (nombre entier)
- λ : longueur d'onde des rayons X

Une grande majorité de nos films minces de ZnO a été caractérisée par Monsieur Emeraux grâce au dispositif de diffraction de rayons X situé au LCSM (Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, UMR CNRS 7555) de l'Université Henri Poincaré, Nancy I. Le système utilisé est composé d'un goniomètre CGR type C, d'une source de rayons X constituée d'une anticathode de cuivre produisant les raies K_{α_1}, K_{α_2} et K_β, d'un monochromateur éliminant les raies K_{α_2} et K_β du cuivre et d'un détecteur. La longueur d'onde des rayons X utilisés est donc celle de la raie K_{α_1}, c'est-à-dire 1,5418 Å. Le matériau à analyser est bombardé par une faisceau monochromatique et parallèle de rayons X sous un angle d'incidence θ. Le détecteur mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions dans une gamme d'angle égale à 2θ. L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction. On l'appelle diagramme de diffraction ou diffractogramme. Un exemple de diffractogramme est donné sur la figure 2.12. Il a été réalisé sur un film de ZnO au cours de l'optimisation des paramètres de dépôt.

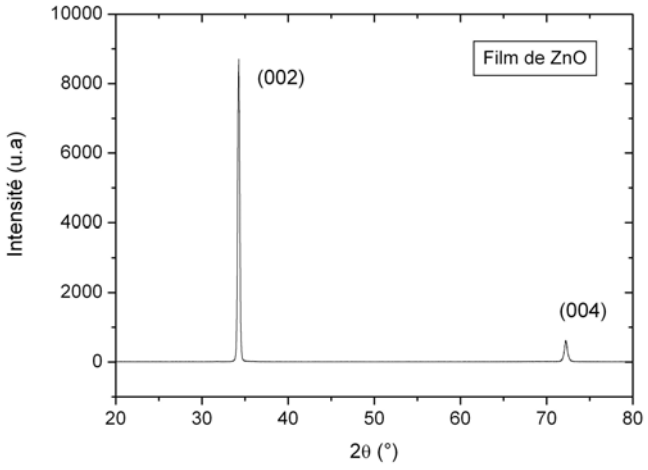


Fig. 2.12: Diagramme de diffraction rayons X d'un film de ZnO

2.3.3 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais pour Transmission Electron Microscopy) est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons. Le principe du microscope électronique en transmission a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska, ce dernier a d'ailleurs reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention. Il existe une certaine analogie entre le microscope électronique en transmission et le microscope optique à lumière directe. C'est le rayonnement utilisé qui diffère principalement dans les deux cas. Le microscope optique utilise comme rayonnement des photons. Un système de lentilles optiques permet de focaliser le rayon lumineux qui traverse un échantillon relativement fin. L'image obtenue se forme directement sur la rétine de l'observateur. Le microscope électronique en transmission utilise, lui, comme rayonnement des électrons. Un système de lentilles magnétiques permet de focaliser le rayon d'électrons sur un échantillon extrêmement fin. L'image (ou cliché de diffraction) obtenue peut être visualiser sur un écran. L'amélioration des performances par rapport à un microscope optique tient à la très faible longueur de l'onde associée à l'électron accéléré, elle est de l'ordre du picomètre contre 500 à 800 nanomètres pour les photons de la lumière visible. La préparation des échantillons pour une observation au microscope électronique en transmission est une phase très importante. C'est elle qui déterminera en partie la qualité des résultats obtenus. Le faisceau d'électrons devant traverser l'échantillon, son épaisseur doit être idéalement de l'ordre de quelques nanomètres. Le microscope électronique en transmission a deux principaux modes de fonctionnement suivant que l'on souhaite obtenir une image ou un cliché de diffraction :

- mode image : Le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de celui-ci, les électrons sont plus ou moins absorbés. En plaçant le détecteur dans le plan image, on peut, par transparence, observer une image de la zone irradiée.
- mode diffraction : Lorsqu'ils rencontrent de la matière organisée (des cristaux), les électrons sont diffractés, c'est-à-dire déviés dans certaines directions dépendant de l'organisation des atomes. Le faisceau est diffracté en plusieurs petits faisceaux, et ceux-ci se recombinent, grâce à des lentilles magnétiques, pour former l'image.

Nous pouvons voir sur la figure 2.13 un schéma de principe représentant le fonctionnement du microscope électronique en transmission avec les deux modes possibles. Sur la figure 2.14, nous pouvons voir un schéma du type de clichés que l'on obtient en fonction de la cristallinité de l'échantillon. Nous avons utilisé cette méthode d'analyse pour observer la structure des films de ZnO réalisés lors de l'optimisation des paramètres de dépôt. Pour cela, nous avons confié nos échantillons à Monsieur Ghanbaja qui gère et analyse les échantillons dans le cadre du service commun MET de la Faculté des Sciences et Techniques.

2.4 Caractérisation des paramètres fonctionnels des dispositifs SAW

Cette partie présente les méthodes expérimentales de caractérisation des dispositifs SAW. En effet, une fois le dispositif SAW réalisé comme explicité précédemment, nous pratiquons quelques mesures afin de le caractériser avant d'effectuer les tests sous gaz. Ces mesures consistent à déterminer la vitesse de phase (V), les pertes d'insertion et le coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température (TCF). Nous explicitons donc, dans ce qui suit, ces méthodes de mesure.

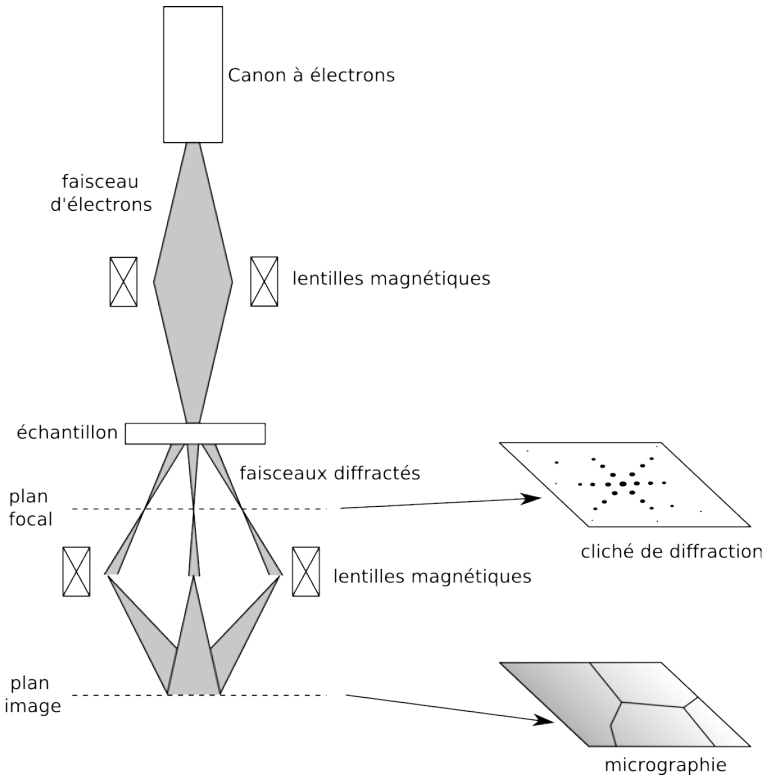


Fig. 2.13: Schéma du principe de fonctionnement d'un MET

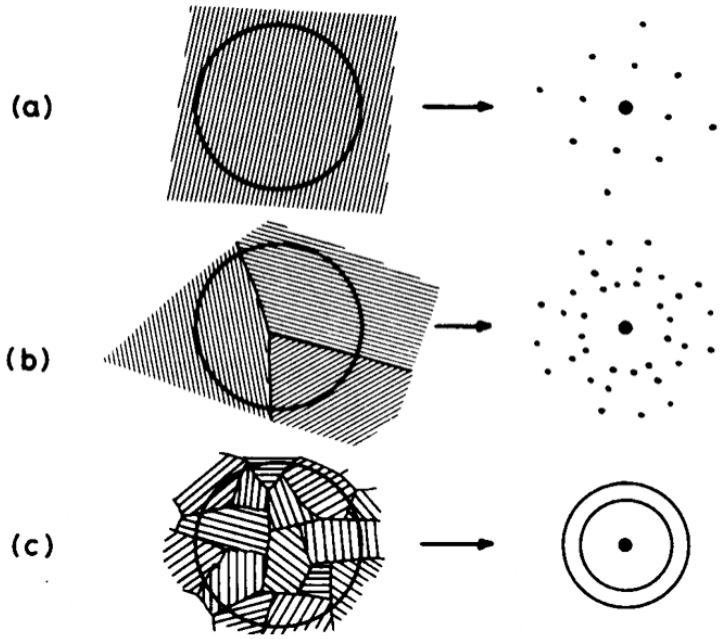


Fig. 2.14: Schéma de clichés de diffraction que l'on obtient par MET en fonction de la cristallinité de l'échantillon : (a) échantillon monocristallin, (b) échantillon polycristallin et (c) échantillon davantage polycrisatallin

2.4.1 Mesure de la vitesse de phase

En règle générale, la vitesse de phase se mesure indirectement grâce à la réponse fréquentielle du dispositif SAW [?, ?]. Lorsqu'on applique une tension sinusoïdale aux bornes d'un transducteur interdigité, un champ électrique se crée et engendre par effet piézoélectrique inverse une déformation mécanique. Les déplacements mécaniques ainsi induits par chaque paire de doigts s'ajoutent de façon constructive lorsque la longueur d'onde acoustique du signal est égale à la période géométrique du transducteur. Quand l'onde mécanique arrive sur le transducteur interdigité récepteur, elle est converti, par effet piézoélectrique, en signal électrique. Le dispositif SAW se comporte comme un filtre passe bande avec une fréquence centrale égale à la fréquence de synchronisme. Celle-ci est telle que :

$$f_0 = \frac{V}{\lambda} \tag{2.2}$$

où V est la vitesse de propagation de l'onde dans le substrat et λ la longueur d'onde égale à la période géométrique du transducteur. En ce qui nous concerne, nous effectuons la mesure de la fréquence de synchronisme grâce à un testeur sous pointes Karl Suss PM 5 et un analyseur de réseau HP8752A que l'on peut voir sur les figures 2.15 et 2.16. Le testeur sous pointes est équipé d'un porte-substrat (chuck) de 3" de diamètre sur lequel on peut placer et maintenir les échantillons par un système de vide. La prise de contacts électriques se fait grâce à deux micropointes RF montées sur micromanipulateurs permettant un déplacement dans les trois directions de l'espace. Chaque dispositif réalisé a été caractérisé par le relevé de sa réponse fréquentielle grâce à ce



Fig. 2.15: Photographie du testeur sous pointes Karl Suss PM 5



Fig. 2.16: Photographie de l'analyseur de réseau HP8752A

testeur sous pointes et cet analyseur. Nous pouvons voir sur la figure 2.17, un exemple de réponse fréquentielle ainsi obtenue. Le dispositif testé ici et un quartz de coupe ST avec une direction de propagation de 35° par rapport à l'axe X et une longueur d'onde de 32 μm. Il possède une fréquence de synchronisme d'environ 102 MHz, ce qui correspond à une vitesse de propagation de 3264 $m.s^{-1}$, des pertes d'insertion de l'ordre de 28 dB et un taux de réjection d'environ 35 dB.

2.4.2 Mesure du coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température (TCF)

Etant donné que l'application finale des dispositifs SAW réalisés est l'élaboration d'un capteur de gaz, il est souhaitable d'obtenir un dispositif le moins sensible possible aux autres paramètres extérieurs. Un des paramètres essentiels est la sensibilité à la température. En effet, lorsqu'un

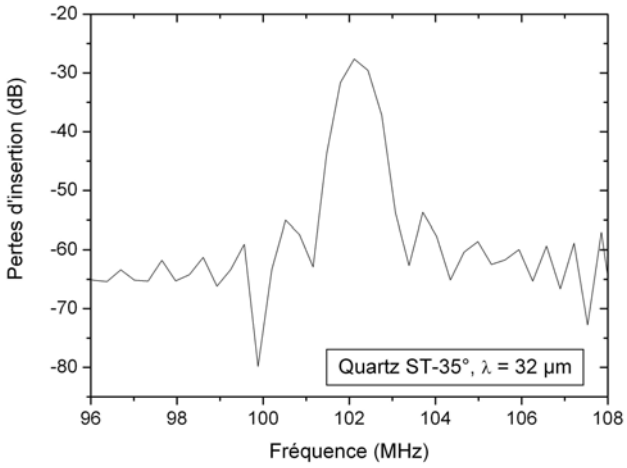


Fig. 2.17: Réponse fréquentielle d'un dispositif Quartz ST-35° ($\lambda = 32\ \mu m$) obtenu avec un testeur sous pointes Karl Suss PM 5 et un analyseur de réseau HP8752A

dispositif est soumis à une augmentation de la température, le matériau du substrat se dilate et la propagation de l'onde s'en trouve perturbée. C'est d'ailleurs pour cette raison que les dispositifs SAW sont également utilisés comme capteur de température. On définit cette sensibilité à la température du dispositif SAW par le coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température (TCF). Pour évaluer cette sensibilité à la température, il faut mesurer la variation de fréquence induite par une variation de température. Pour cela, revenons sur le fonctionnement du dispositif en oscillateur. En effet, lorsqu'on inclue un dispositif SAW dans la boucle d'une chaîne amplificatrice, on peut réaliser un oscillateur. Un schéma est présenté sur la figure 2.18. Pour

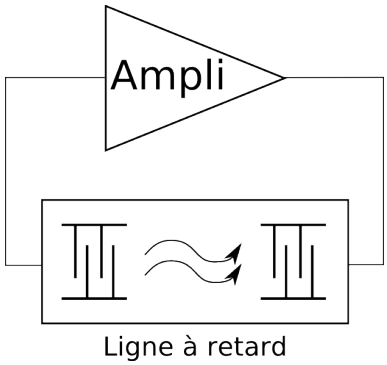


Fig. 2.18: Schéma d'un oscillateur à base d'un dispositif SAW

que le système oscille à la fréquence f_0, il faut qu'il réponde aux conditions d'oscillation dites de Barkhausen.
Condition sur le gain :

Le gain de l'amplificateur doit compenser les pertes introduites par la ligne à retard et la connectique pour que le gain total de la boucle soit supérieur ou égal à un.

$$G_{\text{ligne à retard}} + G_{\text{amplificateur}} + G_{\text{connectique}} = 1 \tag{2.3}$$

Condition sur la phase :

$$\phi_{ampli} + \phi_{IDTs} + \phi_{prop} + \phi_{con} = 2k\pi \tag{2.4}$$

avec ϕ_{IDTs} : le déphasage introduit par les doigts interdigités
$\phi_{prop} = \frac{2\pi f_0 L_{cc}}{V}$ où f_0 est la fréquence d'oscillation, L_{cc} la distance centre à centre des transducteurs et V la vitesse de propagation de l'onde
ϕ_{con} : le déphasage introduit par la connectique
k : un nombre entier
ϕ_{ampli} : le déphasage dû à l'amplificateur

Lorsque le dispositif est soumis à une variation de température, seul le déphasage ϕ_{prop} est modifié. Les déphasages ϕ_{ampli}, ϕ_{IDTs} et ϕ_{con} sont constants puisqu'ils ne subissent pas les variations de température. Dans ces conditions, la dérivée de la condition de phase (2.4) par rapport à la température T entraîne une variation de fréquence de la forme :

$$TCF = \frac{1}{f}\frac{df}{dT} = \frac{1}{V}\frac{dV}{dT} - \frac{1}{L}\frac{dL}{dT} \tag{2.5}$$

En notant que la variation de la distance L est due à la dilatation ou la compression du matériau constituant le dispositif lorsqu'il subit un changement de température, on peut remplacer le terme $\left(\frac{1}{L}\frac{dL}{dT}\right)$ par le coefficient d'expansion thermique du matériau, α_{ij}. Ce coefficient est noté α dans le cas des matériaux isotropes. L'expression du coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température (2.5) devient alors :

$$TCF = \frac{1}{f}\frac{\Delta f}{\Delta T} = \frac{V(T) - V(T_0)}{(T - T_0)V(T_0)} - \alpha_{ij} \tag{2.6}$$

avec

- f la fréquence
- Δf, la variation de fréquence pour une variation de température ΔT donnée
- $V(T)$ et $V(T_0)$, respectivement la vitesse de propagation de l'onde à la température T et T_0 (température de référence)
- α_{ij}, le coefficient d'expansion thermique du matériau suivant la direction de propagation

Expérimentalement, nous déterminons le TCF grâce à la première partie de la formule 4.41. Nous mesurons les variations de fréquence pour des variations de température fixées. Le banc de mesure utilisé a été mis en place au cours des travaux de thèse de Monsieur Elhakiki [?]. Il est composé des éléments suivant :

- un support thermo-régulé adapté à la place du porte-substrat classique du testeur sous pointes
- une unité de contrôle qui permet de faire varier la température de 20 °C à 100 °C
- un échangeur air/eau qui permet de refroidir le support thermo-régulé

L'unité de contrôle est piloté par ordinateur via une interface RS232. Pour permettre ce pilotage mais aussi la prise de mesures par l'analyseur de réseau et l'enregistrement de ces mesures, un programme LabVIEW a été développé. Le protocole de mesure est le suivant. Nous plaçons l'échantillon sur le support thermo-régulé, le fixons par aspiration et prenons les contacts électriques à l'aide des micropointes. Nous visualisons la réponse fréquentielle sur l'analyseur de réseau et déterminons la fréquence centrale et la phase correspondante. Nous faisons varier la température du porte-substrat de 20 °C à 80 °C par pas de 5 °C avec un temps d'attente d'homogénéisation de la température de 5 minutes. La fréquence est relevée à phase fixe pour chaque température au terme des 5 minutes. Cette mesure de fréquence à phase fixe est d'ailleurs utilisée quelque soit la perturbation appliquée au dispositif (température mais aussi pression, gaz, ...).

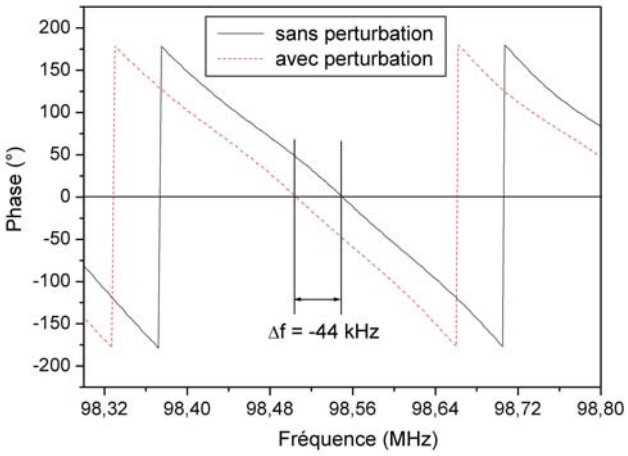


Fig. 2.19: Phase d'un dispositif à ondes élastiques de surface en fonction de la fréquence avec et sans perturbation extérieure

Sur la figure 2.19, nous pouvons voir, à titre d'illustration, la courbe de phase d'un dispositif en fonction de la fréquence avec et sans perturbation extérieure. Nous voyons très nettement la chute de fréquence à phase fixe engendrée par une perturbation donnée. En ce qui concerne la mesure de l'influence de la température, un calcul intégré au programme LabVIEW nous renvoie directement la valeur de $\frac{\Delta f}{f}$ en ppm pour chaque valeur de température. Il ne reste plus qu'à tracer les valeurs de $\frac{\Delta f}{f}$ en fonction de la température pour en déduire le TCF. Un exemple de courbe obtenue est présentée sur la figure 2.20. Il s'agit de la mesure de TCF de l'onde de Rayleigh d'un dispositif ZnO/Quartz ST-90° avec une longueur d'onde de 8 μm.

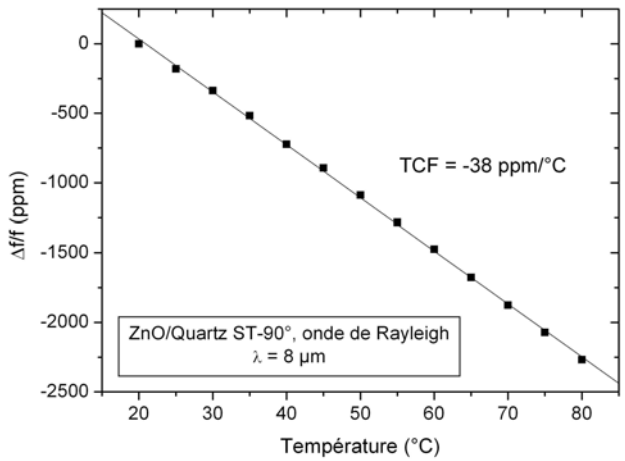


Fig. 2.20: Variation relative de fréquence d'un dispositif ZnO/Quartz ST-90° en fonction de la température

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons, tout d'abord, décrit les procédés technologiques nécessaire à la réalisation de dispositifs SAW. Ils ont lieu en salle blanche et se font par étapes :

- Dépôt métallique (Au ou Al), par pulvérisation cathodique magnétron DC ou évaporation, constituant les transducteurs interdigités
- Photolithographie permettant de reproduire sur le substrat piézoélectrique le motif des transducteurs interdigités
- Gravure chimique du métal grâce à laquelle on élimine le métal non protégé par la résine photosensible laissant ainsi apparaître le dispositif SAW
- Intégration dans un circuit imprimé avec prise de contacts électriques par bonding

Dans une seconde partie, nous avons évoqués quelques techniques de caractérisation structurale des couches minces avec notamment la profilomètrie mécanique nous renseignant sur l'état de surface de la couche et surtout l'épaisseur déposée. Nous avons également décrit brièvement la technique d'analyse par diffraction de rayons X nous informant sur la cristallinité de nos films ainsi que la visualisation par microscopie électronique en transmission nous permettant d'observer la structure des couches.

Pour finir, nous terminons ce chapitre par la description des techniques de caractérisation des paramètres fonctionnels des dispositifs SAW. Nous évoquons notamment la mesure indirecte de la vitesse de phase par la mesure de la fréquence centrale et l'estimation de la sensibilité du dispositif à la température par la quantification du coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température. La technique de dépôt de films de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron RF a également été évoquée mais sans trop de détails car elle fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 3

Elaboration et caractérisation de la couche de ZnO

3.1 Introduction

Comme vous l'aurez compris précédemment, un des éléments clé de notre structure est l'oxyde de zinc (ZnO). Etant donné que l'intégralité de la structure est réalisée au laboratoire, nous avons également procédé au dépôt de la couche de ZnO. Ceci se fait en salle blanche par pulvérisation cathodique magnétron. Un savoir-faire existant au laboratoire permettait de déposer les couches de ZnO à partir d'une cible de zinc par pulvérisation DC, c'est-à-dire avec des décharges magnétron fonctionnant avec une excitation continue, à partir d'une cible de zinc. Mais après une usure importante de la cible, le procédé de dépôt réactif a montré une dérive des paramètres de dépôt au cours de l'élaboration des films minces. Nous sommes donc passés à un mode de dépôt avec une excitation radio fréquence et utilisant une cible de ZnO. Ceci devait nous permettre de réaliser des films plus homogènes et éviter la dérive dans le temps des paramètres de dépôt due essentiellement à une oxydation surfacique de la cible de zinc. Noter également que l'utilisation d'une cible de ZnO isolante implique nécessairement de travailler avec une excitation radio fréquence. Le début des dépôts de ZnO inclus dans ces travaux de thèse a coïncidé avec ce changement de cible et il a donc fallu procéder à l'optimisation des paramètres de dépôt afin d'obtenir les caractéristiques souhaitées pour nos couches. L'optimisation de ces films représentant une part importante du travail réalisé nous lui consacrons un chapitre complet. Dans ce chapitre, après avoir donné quelques généralités sur la pulvérisation cathodique [?], nous explicitons le protocole expérimental suivi ainsi que les diverses analyses et caractérisations effectuées afin de conclure quant à la qualité de nos films.

3.2 Généralités sur la pulvérisation

3.2.1 Introduction

Le dépôt d'oxyde de zinc nous concernant fait partie de la grande famille des dépôts en couches minces regroupant les dépôts effectués sur toute la surface d'un substrat et dont l'épaisseur est comprise entre quelques dizaines de nanomètres et quelques micromètres. Ces dépôts en couches minces sont classés en deux grandes catégories :

- les dépôts physiques en phase vapeur (PVD pour Physical Vapor Depostion) dans lesquels les principes mis en oeuvre ne font pas intervenir de réactions chimiques.
- les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapor Deposition) dans lesquels les réactions chimiques sont à la base du dépôt. En effet, le principe général est d'introduire

des espèces chimiques sous forme gazeuse qui vont réagir et ainsi former un composé de réaction solide correspondant au dépôt.

La pulvérisation cathodique est un processus physique de bombardement d'ions de haute énergie sur un matériau cible conduisant à l'arrachage d'atomes constituants cette cible et permettant leur condensation à la surface d'un substrat et formant ainsi un film. D'un point de vue pratique la pulvérisation cathodique ne peut avoir lieu que dans un appareillage sous vide contrôlé, au sein duquel est entretenu un plasma d'un gaz maintenu à pression réduite (classiquement de 10^{-3}mbar à 1mbar). Dans cette chambre à vide sont placés la cible (cathode) et le substrat (anode). Un système de pompage fait le vide pour atteindre des pressions de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-7} mbar et ainsi éviter le plus possible la présence de gaz résiduels engendrant la pollution du dépôt. On passe alors en mode laminage au cours duquel la voie de pompage est étranglée afin de diminuer son efficacité. Le gaz de pulvérisation est alors introduit dans la chambre avec un débit contrôlé, faisant remonter la pression de l'enceinte à la valeur de la pression de travail. Une tension électrique (quelques centaines à quelques milliers de volts) est appliquée entre les électrodes initiant un plasma luminescent avec circulation d'un courant : la pulvérisation cathodique commence !

En ce qui concerne le choix du gaz, deux possibilités se présentent. Soit les ions et les atomes du gaz ne doivent pas réagir avec le film en croissance et les gaz potentiels sont donc limités aux gaz rares. L'argon est le plus couramment utilisé étant donné qu'il est moins onéreux que le xénon ou le krypton. Il est introduit pur dans l'enceinte et sous une pression contrôlée. Il apparaît alors évident que cette pulvérisation cathodique fait partie des dépôts physiques en phase vapeur. Soit le gaz de pulvérisation introduit n'est plus neutre mais est chimiquement actif avec le matériau cible permettant ainsi d'obtenir une synthèse de composés de types oxydes, nitrures, sulfures, hydrures... on parle alors de pulvérisation cathodique réactive. En effet le gaz n'est plus seulement un vecteur d'énergie mais devient, après réaction avec le matériau pulvérisé, un composant à part entière du dépôt élaboré. La pulvérisation réactive se situe donc à la frontière entre les dépôts physiques en phase vapeur et les dépôts chimiques en phase vapeur. Les gaz réactifs couramment utilisés sont l'oxygène O_2 et l'azote N_2. La réaction chimique est localisée soit à la surface de la cible, soit à la surface du substrat. Si la pression partielle du gaz réactif est suffisante et si le taux de pulvérisation de la cible n'est pas trop élevé, la réaction a lieu sur la cible . Le composé se forme alors par absorption chimique ou par réaction ionique. La réaction a lieu sur le substrat en assurant la stoechiométrie si la pression du gaz réactif est élevée. Dans ce cas, on constate généralement une baisse du taux de pulvérisation. Il est possible de trouver ces deux cas de localisation de la réaction chimique au cours d'un même procédé. Certains travaux ont montré la formation du composé sur la cible puis sa décomposition par le bombardement ionique et enfin sa recombinaison sur le substrat [**?**, **?**, **?**].

Les principales caractéristiques de la pulvérisation cathodique sont, outre le gaz utilisé, le rendement et la vitesse de pulvérisation de la cible. Après avoir abordé les conditions et conséquences du choix du gaz de pulvérisation, intéressons-nous maintenant au rendement de pulvérisation.

3.2.2 Rendement et vitesse de pulvérisation

Si l'on considère le phénomène de bombardement ionique de la cible, lorsque l'énergie de l'ion incident est supérieure à l'énergie seuil des atomes de la cible, ces derniers sont éjectés vers le substrat. Le rendement de pulvérisation S est défini comme le nombre moyen d'atomes éjectés par impact d'ions incidents. Il est donné par la relation (3.1) [?] où C est une constante, ε la fraction d'énergie cinétique transférée à la particule cible, f une fonction quasi linéaire du rapport des masses $\frac{M_t}{M_i}$, M_i étant la masse de l'ion incident et M_t la masse de la particule éjectée, E

l'énergie cinétique de l'ion incident et U la chaleur de sublimation du matériau cible :

$$S = C\,\varepsilon\,\frac{E}{U}\,f\left(\frac{M_t}{M_i}\right) \tag{3.1}$$

avec ε la fraction d'énergie cinétique transférée à la particule cible définie comme ceci :

$$\varepsilon = \frac{4\,M_i\,M_t}{(M_i + M_t)^2} \tag{3.2}$$

Dans ce cas, on considère que l'ion de masse incidente M_i entre en collision avec une particule de la cible de masse M_t sous incidence normale. L'autre paramètre couramment utilisé pour caractériser un dépôt par pulvérisation cathodique est donc la vitesse de pulvérisation. Celle-ci traduit la vitesse à laquelle les atomes sont arrachés de la cible. Il existe une relation (3.3) [?] liant le rendement de pulvérisation et cette vitesse V, où ρ représente la densité du matériau, M_a sa masse atomique et J la densité de courant :

$$V = C\,J\,S\,\frac{M_a}{\rho} \tag{3.3}$$

Si on reprend le principe de base de la pulvérisation cathodique décrit précédemment on comprend bien que l'idée est de jouer sur certains paramètres, de modifier ou d'ajouter certains éléments de manière à améliorer le rendement et augmenter la vitesse de pulvérisation. C'est dans cette optique que l'on a vu au fil du temps évoluer les procédés de pulvérisation pour aboutir aujourd'hui à la distinction de quatre techniques de pulvérisation que l'on peut classer selon le type d'alimentation et de cathodes utilisé. On trouve notamment la pulvérisation diode à courant continu, la pulvérisation haute fréquence ou radio fréquence, la pulvérisation à cathode magnétron et la pulvérisation polarisée.

3.2.3 Pulvérisation à courant continu

La pulvérisation à courant continu est la technique la plus simple et probablement la plus employée bien qu'elle n'offre pas les meilleures performances. L'alimentation électrique se fait par une tension continue (DC) et la cible est un disque métallique du matériau à déposer. Le champ électrique accélère les électrons et les dirige vers la cathode. Les électrons secondaires émis lors du bombardement sont à leur tour accélérés et entrent dans le plasma qu'ils entretiennent par collisions avec les atomes du gaz de pulvérisation (cf. figure 3.1). Pour que la décharge soit maintenue, chaque électron primaire doit créer suffisamment d'ions pour libérer un électron secondaire de la cathode. La distance entre les deux électrodes doit donc être supérieure au libre parcours moyen des électrons. Par exemple pour un vide de 1 mTorr d'argon, le libre parcours moyen d'un électron est de 300 cm, ce qui est bien supérieur à la distance moyenne entre les électrodes. La décharge n'est entretenue que pour des pressions de travail élevées (50 mTorr à 100 mTorr) assurant des probabilités de collision importantes. Pour résumer assez simplement, la pulvérisation cathodique à courant continu constitue un appareillage assez simple, permet de déposer tous les métaux mais pas les isolants et possède une vitesse de dépôt relativement lente.

3.2.4 Pulvérisation à décharge RF

La pulvérisation à décharge RF, observée pour la première fois par Robertson et Clapp [**?**] en 1933, permet de pulvériser des matériaux isolants. En effet, l'utilisation d'une tension alternative de haute fréquence évite l'accumulation des charges sur la cible, phénomène que l'on rencontre dans le cas de l'utilisation d'une alimentation DC. Avec une tension alternative la polarisation

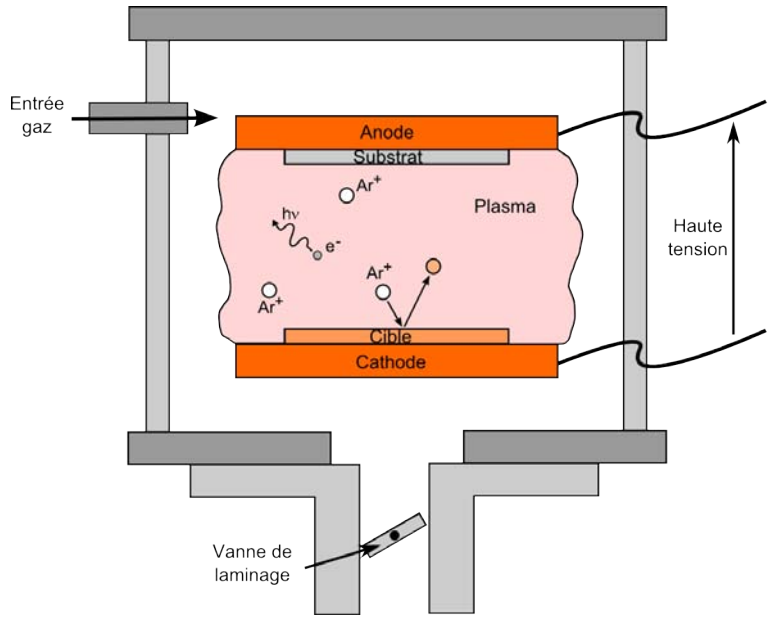


Fig. 3.1: Schéma de principe de la pulvérisation cathodique

s'inverse à chaque période ce qui induit une charge et décharge des électrodes au cours des cycles. Si la fréquence de la tension est trop basse, ce qui implique une période élevée devant le temps mis par les ions pour circuler d'une électrode à l'autre, la pulvérisation est équivalente à celle obtenue par un procédé DC dans lequel le sens de fonctionnement serait périodiquement inversé. Les électrodes seraient alternativement anode et cathode et par conséquent alternativement recouverte et pulvérisée. Par contre pour des fréquences supérieures à 50 kHz, un phénomène intéressant s'établit. Celui-ci est dû à la différence de masse entre les ions et les électrons. En effet, la période d'un cycle étant réduite devant le temps nécessaire aux ions trop massifs pour suivre les variations du champ électrique, seuls les électrons légers peuvent osciller facilement d'une électrode à l'autre. La cible isolante considérée comme un condensateur ne permet pas la circulation de charges entre le générateur RF et le plasma, il n'y a donc pas de composante continue dans le courant d'ions et d'électrons. Pendant la demi-période positive du signal RF, un flux important d'électrons est attiré par la cible provoquant ainsi une légère augmentation de la quantité d'ions à proximité du substrat. Pendant la demi-période négative du signal RF, les électrons se déplacent vers le substrat tandis que peu d'ions atteignent la cible, ne permettant pas la neutralisation complète de la charge négative précédente. Cette charge négative due au courant d'électrons est appelée *autopolarisation négative de la cible.*

On notera également qu'un boîtier d'accord d'impédance est ajouté entre le générateur RF et la cible afin d'adapter l'impédance de l'ensemble électrodes-plasma à celle du générateur. Ceci afin d'optimiser l'efficacité de la pulvérisation.

La fréquence utilisée pour les procédés plasma est de 13,56 MHz, elle a été définie par la Commission fédérale des communications qui alloue les fréquences dans la gamme 10 MHz à 20 MHz pour les besoins industriels, scientifiques et médicaux (bande ISM). Pour conclure, la pulvérisation cathodique radiofréquence permet d'améliorer les vitesses de dépôt par rapport à la pulvérisation DC et surtout on peut déposer à la fois des matériaux conducteurs et isolants.

3.2.5 Pulvérisation à cathode magnétron

La pulvérisation à cathode magnétron a été décrite pour la première fois par F.M. Penning en 1935 [**?**]. Une cathode magnétron correspond à une cathode classique diode DC à laquelle on ajoute un champ magnétique à la surface de la cible pour confiner les électrons. Ce confinement est permis grâce à des aimants placés sous la cible (cf. figure 3.2). Les électrons acquièrent des

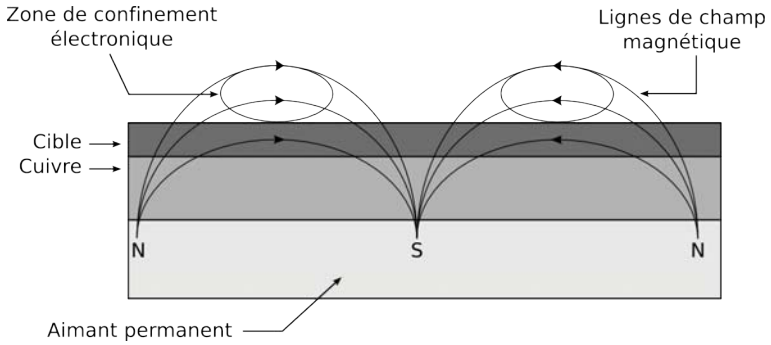


Fig. 3.2: Schéma en coupe d'une cathode magnétron

énergies plus élevées et surtout parcourent des distances plus importantes. Les collisions ionisantes en sont par conséquent plus nombreuses (statistique de chocs accrue par l'augmentation du temps de parcours) ce qui entraîne forcément une augmentation de la vitesse de pulvérisation. Les atomes éjectés de la cible traversent alors l'espace entre les deux électrodes quasiment sans collision. Dans ces conditions, la vitesse de dépôt v_d est donnée par l'équation (3.4) [?], où k représente une constante égale à 1 dans le cas d'électrodes planes et à $\frac{r_c}{r_a}$ pour des électrodes cylindriques (r_c étant le rayon de la cathode et r_a celui de l'anode) et où W_0 est la quantité d'atomes pulvérisés pendant le temps de dépôt t :

$$v_d \approx \frac{k\,W_0}{t} \tag{3.4}$$

En bref, la pulvérisation cathodique magnétron permet une vitesse de dépôt importante, un faible échauffement du substrat, une grande surface de dépôt, la possibilité de pulvériser des matériaux aussi bien magnétiques que non magnétiques. Néanmoins on constate une usure de la cible très localisée nécessitant son remplacement avant sa consommation complète, ce qui peut présenter un coût non négligeable, principalement pour les matériaux nobles tels que le platine.

3.2.6 Pulvérisation polarisée

La pulvérisation polarisée consiste en un bombardement ionique du substrat pour modifier le développement de la couche déposée, essentiellement en améliorant ses propriétés. Une tension continue ou RF de faible puissance est appliquée pendant la pulvérisation au porte-substrat. L'énergie des ions permet alors, en délogeant les atomes d'impuretés dont l'énergie de liaison est faible, d'améliorer la pureté du dépôt. Cependant cette énergie est modérée car au-delà d'une certaine limite (entre 100eV et 200eV), on voit apparaître une variation de la composition chimique du dépôt par pulvérisation sélective ou l'incorporation d'ions gazeux au dépôt.
Pour finir, la pulvérisation polarisée peut être utilisée en association avec toutes les techniques décrites précédemment mais contrairement à ces dernières ne vise pas à augmenter les vitesses de dépôt, la surface de dépôt... mais à améliorer les propriétés des films déposés.

Voici donc une brève description des différentes techniques de pulvérisation cathodique. En ce qui nous concerne au laboratoire, le bâti de pulvérisation utilisé est composé de cathodes

magnétrons que l'on peut alimenter soit par une tension DC soit par une tension alternative RF. Nous décrivons plus précisément, dans le paragraphe suivant, le bâti de dépôt et explicitons le protocole expérimental suivi pour l'élaboration des couches de ZnO.

3.3 Paramètres expérimentaux

Le bâti de pulvérisation cathodique magnétron, AC 450 réalisé par la société Alliance Concept, est situé en salle blanche. Il est constitué de 4 cibles (ZnO, 2 Al, Si) que nous pouvons alimenter, en fonction des cas, soit en DC (50 W à 1500 W) soit en RF (10 W à 600 W). Les trois gaz disponibles sont l'argon pour les dépôts neutres, l'oxygène et l'azote pour les dépôts réactifs. Nous avons la possibilité de chauffer le substrat jusqu'à 800°C. Voici sur la figure 3.3 une photographie de l'enceinte à vide avec le sas d'introduction et l'armoire de contrôle ainsi qu'un schéma de principe de l'appareil.

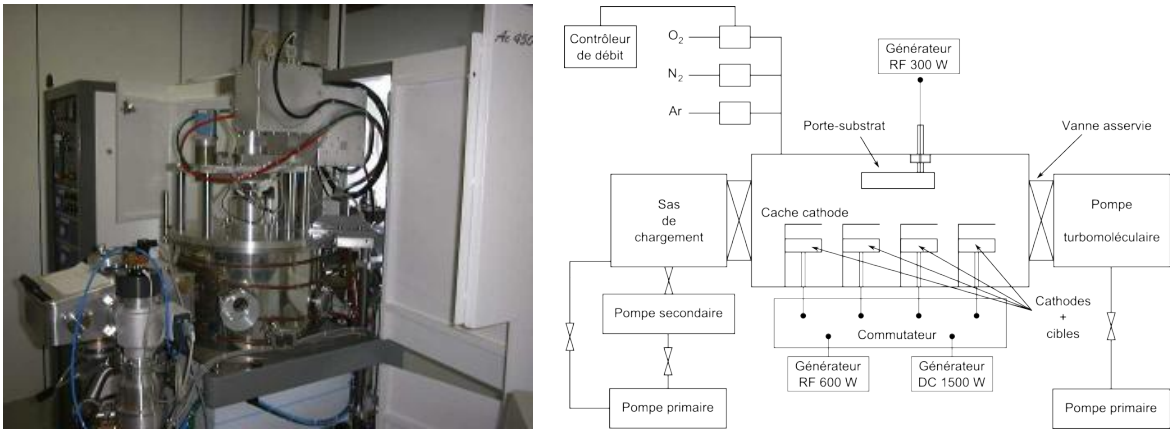


Fig. 3.3: Photographie et schéma de principe du bâti de pulvérisation cathodique magnétron (AC 450) situé en salle blanche

En ce qui concerne les substrats des différents dépôts, vous comprendrez aisément, pour des raisons évidentes de coût, que nous n'ayons pas utilisé le quartz bien qu'il soit le matériau de base de notre structure. Nous lui avons préféré le silicium, matériau classique dans les microtechnologies et bien moins onéreux. Nous considérerons que les propriétés des films de ZnO ainsi obtenus ne sont pas significativement modifiées par rapport aux couches réalisées avec des substrats de quartz. Nous avons donc utilisé des substrats de silicium 3 pouces orientés (100) et polis une face. Ces substrats ont été clivés pour obtenir des échantillons de dimensions 20 x 20 mm^2. Ensuite nous procédons au nettoyage de ces échantillons. Pour cela, étant donné que les substrats de départ sont propres et qu'ils n'ont subi que le clivage, nous commençons par un bain d'acétone associé à des ultrasons, suivi d'un bain d'isopropanol (qui permet d'éliminer les éventuelles traces d'acétone), un rinçage à l'eau déionisée et un séchage à la soufflette d'azote. Une fois les substrats prêts, la phase de tests des paramètres de dépôt peut commencer. Pour chaque paramètre testé, il a été convenu de placer 3 échantillons sur le porte-substrat. Ceci multiplie les tests possibles, permet d'effectuer différents types de caractérisation et évite d'avoir de mauvaises surprises si l'échantillon vient à casser. Le porte-substrat étant prêt avec les substrats fixés dessus, nous l'introduisons dans le sas du bâti et procédons au pompage qui va nous permettre d'atteindre un vide suffisant (de l'ordre de $5.10^{-5} mbar$) pour transférer le porte-substrat dans la chambre à vide dont la pression résiduelle est de l'ordre de $10^{-7} mbar$. Il ne reste plus qu'à régler les paramètres sur la consigne et à amorcer le plasma pour que le dépôt commence. En ce qui concerne les paramètres

de pulvérisation, nous avons décidé, dans un premier temps, en nous basant sur les acquis des dépôts réalisés auparavant en mode DC avec une cible de zinc et les données relevées dans la littérature, de fixer la pression dans la chambre (P_c) à $2.10^{-3}mbar$, la température du substrat à 250°C et pour 2 puissances RF du générateur (100 W et 150 W) de faire varier le ratio Ar/O_2 dans l'enceinte. Il est à noter que lorsque nous mentionnons la température du substrat, il s'agit en réalité de la température du porte-substrat. Etant donné qu'avant de commencer tout dépôt nous prenons soin de bien attendre une homogénéisation thermique entre le porte-substrat et le substrat lui-même, il s'agit bien au final de la température du substrat. Remarquez également que nous travaillons bien en pulvérisation réactive bien que la cible soit en oxyde de zinc. Il n'est pas rare en effet de trouver dans la littérature de nombreuses pulvérisations de ZnO réalisées avec un fort taux d'oxygène malgré l'utilisation d'une cible de ZnO. C'est pourquoi nous testons, ici, différents pourcentages du mélange gazeux argon-oxygène. Les deux premières séries de films ont été réalisées pour des pourcentages d'oxygène variant de 0 à 20 %. Pour chaque film obtenu, nous avons procéder à une analyse de diffraction par rayons X, afin d'évaluer, dans un premier temps, leur orientation préférentielle. En effet, nous savons que l'oxyde de zinc est un matériau binaire, semiconducteur, photoconducteur et piézoélectrique. C'est un cristal à structure hexagonale de type Wurtzite appartenant à la classe 6mm. Il est constitué de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'atomes d'oxygène. C'est un matériau anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c (002) perpendiculaire au plan du substrat. C'est pourquoi la diffraction par rayons X va nous permettre de juger le caractère cristallin des films. La finesse de la raie renseigne sur la qualité cristalline, la position de la raie sur la contrainte et le nombre de raies sur le caractère mono ou polycristallin [**?**, **?**].
Nous exposons dans le paragraphe suivant les résultats obtenus par cette analyse ainsi que les conclusions déduites au fur et à mesure et nous permettant d'adapter les paramètres de pulvérisation [**?**, **?**].

3.4 Résultats

Dans ce paragraphe, nous regroupons les différentes analyses et caractérisations effectuées sur les films de ZnO ainsi que les conclusions tirées pas à pas afin de moduler les paramètres expérimentaux pour aboutir au final à nos paramètres optimaux de dépôt de couches de ZnO. Vous constaterez à la lecture de ce qui suit que notre étude n'est pas complète comparée à ce qui se fait traditionnellement lors de la caractérisation de croissance de films. Ceci est tout à fait normal puisque nous avons souhaité, dans cette partie du travail, uniquement obtenir des films de ZnO répondant à nos critères d'utilisation. Nous ne prétendons en aucun cas avoir réalisé une optimisation totale des paramètres de pulvérisation cathodique magnétron de films de ZnO. C'est pourquoi vous comprendrez aisément que notre étude s'est limitée à une analyse cristalline grâce à la diffraction par rayons X, accompagnée de la caractérisation de quelques échantillons par Microscopie Electronique en Transmission pour visualiser et confirmer la structure cristalline et finalement une caractérisation acoustique tenant compte des propriétés de propagation des ondes dans ces films. Ce dernier point est l'élément décisif puisqu'il est la base même de l'application envisagée pour ces films.

3.4.1 Analyse DRX

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le premier critère significatif à vérifier est la cristallinité, notamment en s'assurant que les films de ZnO réalisés ont bien une croissance préférentielle suivant l'axe c.
Nous rappelons que dans un premier temps, nous avons mené deux études en parallèle pour deux

valeurs de puissances RF (100 W et 150 W) avec une pression dans l'enceinte de $2.10^{-3}mbar$ et une température du substrat de 200°C. Voici sur les figures 3.4 et 3.6, les diffractogrammes obtenus pour différentes valeurs du pourcentage d'oxygène. Nous pouvons remarquer sur les deux diffrac-

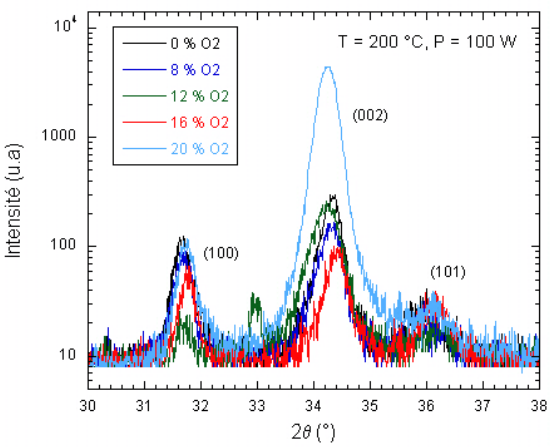


Fig. 3.4: Diffractogrammes de rayons X de films de ZnO réalisés à différents pourcentages d'O_2, avec T_{sub}=200°C, $P_c = 2.10^{-3}mbar$ et $P_{RF} = 100\ W$

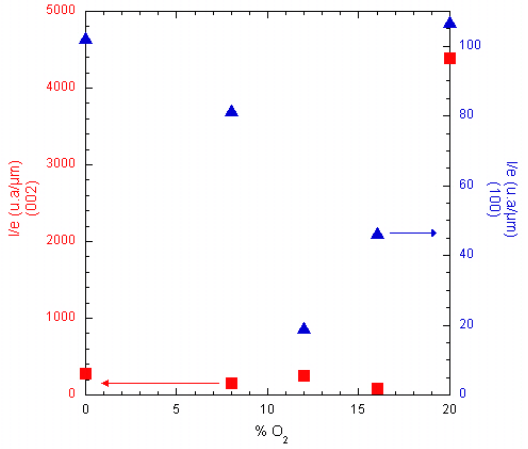


Fig. 3.5: Intensité normalisée des pics de diffraction en fonction du pourcentage d'O_2, avec T_{sub}=200°C, $P_c = 2.10^{-3}mbar$ et $P_{RF} = 100\ W$

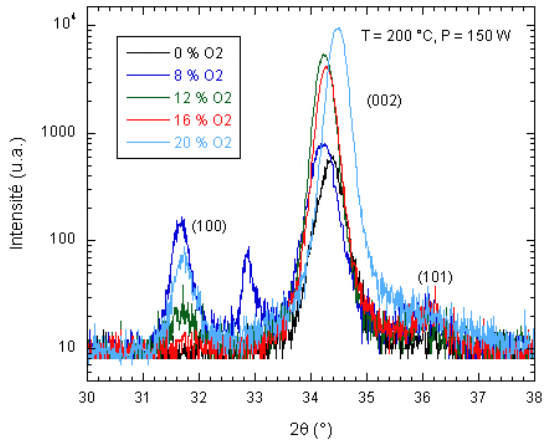


Fig. 3.6: Diffractogrammes de rayons X de films de ZnO réalisés à différents pourcentages d'O_2, avec T_{sub}=200°C, $P_c = 2.10^{-3}mbar$ et $P_{RF} = 150\ W$

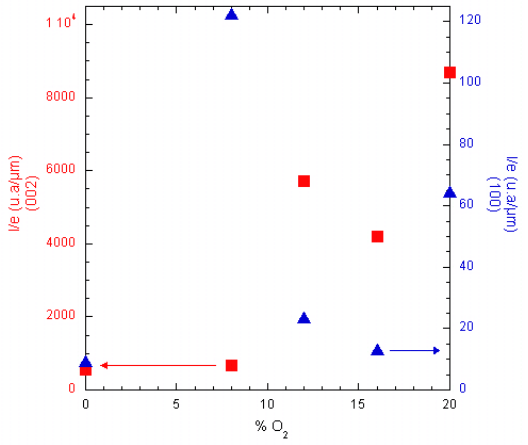


Fig. 3.7: Intensité normalisée des pics de diffraction en fonction du pourcentage d'O_2, avec T_{sub}=200°C, $P_c = 2.10^{-3}mbar$ et $P_{RF} = 150\ W$

togrammes 3.4 et 3.6 que les premiers films déposés sont, tout d'abord, polycristallins puisque nous observons plusieurs pics de diffraction, avec tout de même une amélioration de la croissance préférentielle suivant l'axe c lorsqu'on augmente le pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux oxygène-argon. Cette amélioration se note par une augmentation de l'intensité du pic situé à environ $2\theta = 34,3^{\circ}$ et qui correspond bien (fiche JCPDS 36-1451) dans le cas du ZnO de type Wurtzite à la diffraction de l'axe (002). Tout décalage angulaire par rapport à la valeur centrale $2\theta = 34,4^{\circ}$ correspond à des contraintes locales dans les films. Dans notre cas, ces contraintes locales sont relativement faibles puisque les angles varient entre 34,25° et 34,45°. L'amélioration de la cristallinité est confirmée par les graphiques 3.5 et 3.7 qui représentent les intensités normalisées (par

rapport à l'épaisseur des films de ZnO) en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange pour une température, une puissance RF et une pression fixée. Nous raisonnons par rapport à l'intensité normalisée car l'épaisseur des échantillons analysés varie entre 900 nm et 1100 nm. Cette dispersion d'épaisseur est trop importante pour ne pas en tenir compte mais suffisamment faible pour se ramener à une épaisseur normalisée. Nous remarquons que l'orientation suivant l'axe (002) est meilleure pour l'échantillon réalisé avec 20% d'oxygène mais aussi que, bien que d'un ordre de grandeur 100 fois moindre, le pic de l'axe (100) n'est pas négligeable. Nous allons donc tenter de le faire disparaître ou tout du moins de le réduire au maximum. Pour cela, nous réalisons quelques échantilllons en faisant varier la température du substrat pour un pourcentage d'O_2 fixé à 20%, une pression dans la chambre de $2.10^{-3}mbar$ et une puissance RF de 100 W d'une part et 150 W d'autre part. Nous constatons sur les diffractogrammes 3.8 et 3.10 que la température

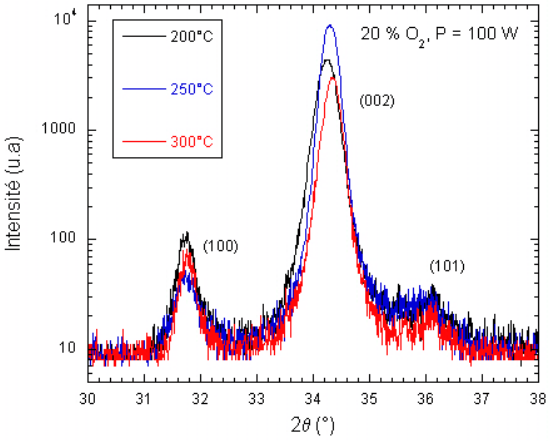


Fig. 3.8: Diffractogrammes de rayons X de films de ZnO réalisés pour différentes T_{sub}, avec $\%O_2 = 20\%$, $P_c = 2.10^{-3}mbar$ et $P_{RF} = 100\ W$

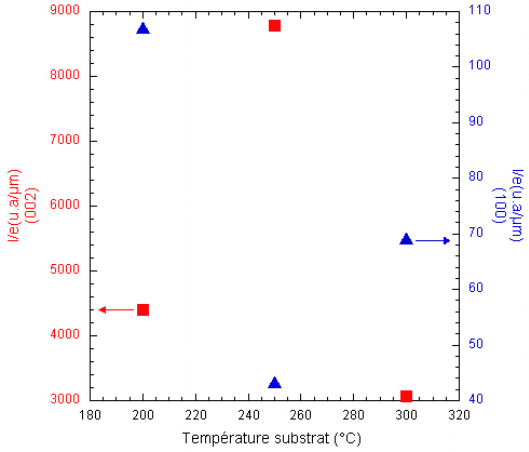


Fig. 3.9: Intensité normalisée des pics de diffraction de films de ZnO réalisés pour différentes T_{sub}, avec $\%O_2 = 20\%$, $P_c = 2.10^{-3}mbar$ et $P_{RF} = 100\ W$

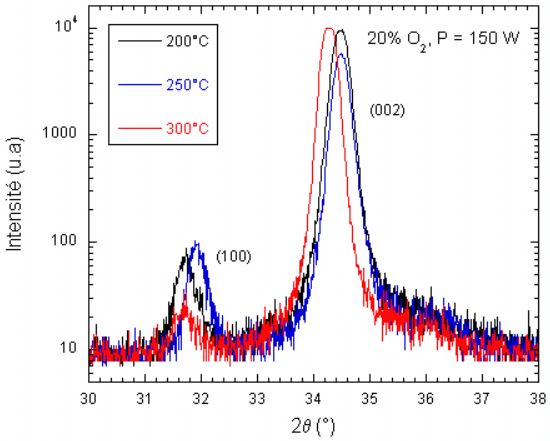


Fig. 3.10: Diffractogrammes de rayons X de films de ZnO réalisés pour différentes T_{sub}, avec $\%O_2 = 20\%$, $P_c = 2.10^{-3}mbar$ et $P_{RF} = 150\ W$

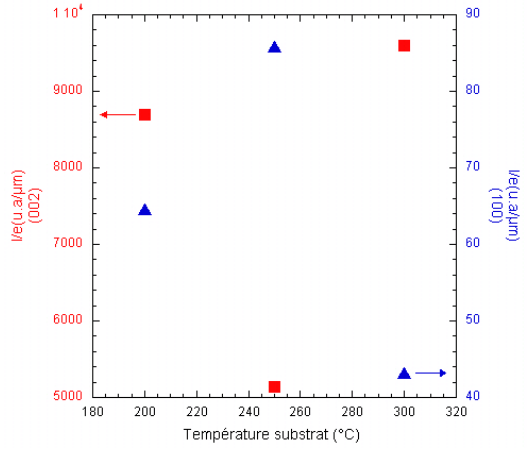


Fig. 3.11: Intensité normalisée des pics de diffraction de films de ZnO réalisés pour différentes T_{sub}, avec $\%O_2 = 20\%$, $P_c = 2.10^{-3}mbar$ et $P_{RF} = 150\ W$

du substrat, dans les gammes de températures testées, n'a pas une grande influence sur l'intensité

des pics de diffraction et par conséquent sur la cristallinité des films. Nous devons donc plutôt tenter de modifier à nouveau le pourcentage en oxygène. Mais avant cela, nous nous fixons quand même, pour chaque puissance RF, à la température de substrat nous offrant le meilleur compromis concernant l'intensité des pics de diffraction. Pour une puissance RF de 100 W, nous remarquons sur la figure 3.9 qu'à la fois une intensité normalisée maximale pour le pic (002) et une intensité normalisée minimale pour le pic (100) sont obtenues pour une température du substrat de 250 °C. En ce qui concerne une puissance RF de 150 W, d'après la figure 3.11, ce même optimum est obtenu pour une température du substrat de 300°C.
Comme convenu précédemment, nous analysons maintenant les résultats obtenus pour des films réalisés avec des pourcentages en oxygène variant de 20% à 72%. Nous remarquons sur les diffractogrammes 3.12 et 3.14 que l'augmentation du pourcentage d'oxygène permet de diminuer l'intensité du pic (100) et par conséquent d'améliorer la croissance cristalline préférentielle sui-

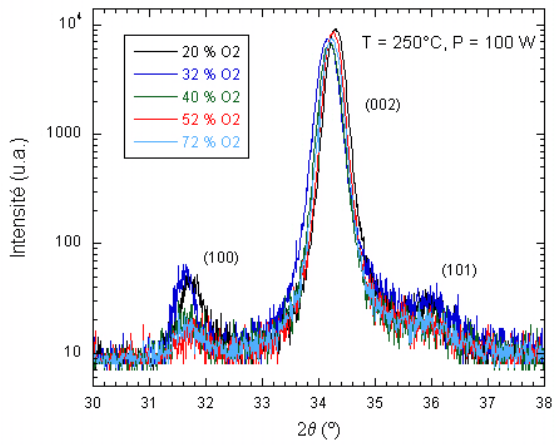


Fig. 3.12: Diffractogrammes de rayons X de films de ZnO réalisés à différents pourcentages d'O_2, avec T_{sub}=250°C, $P_c = 2.10^{-3} mbar$ et $P_{RF} = 100\ W$

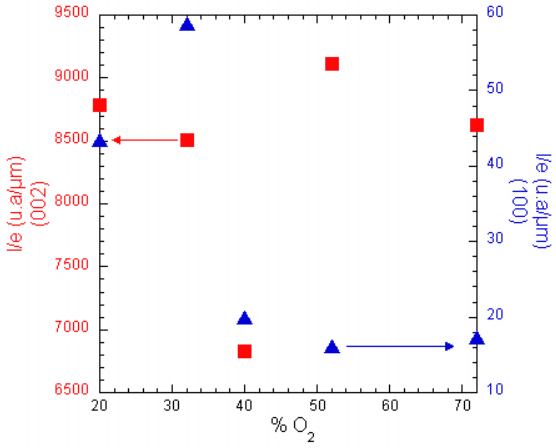


Fig. 3.13: Intensité normalisée des pics de diffraction de films de ZnO réalisés à différents pourcentages d'O_2, avec T_{sub}=250°C, $P_c = 2.10^{-3} mbar$ et $P_{RF} = 100\ W$

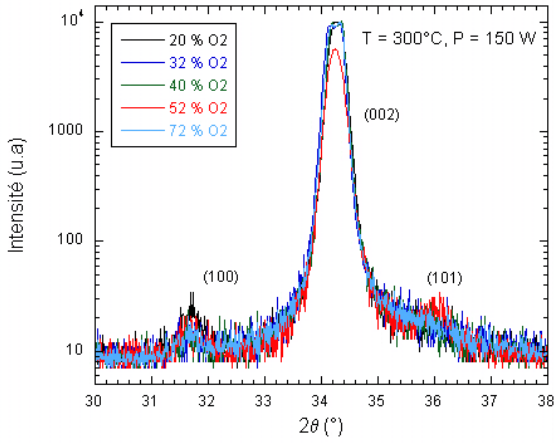


Fig. 3.14: Diffractogrammes de rayons X de films de ZnO réalisés à différents pourcentages d'O_2, avec T_{sub}=300°C, $P_c = 2.10^{-3} mbar$ et $P_{RF} = 150\ W$

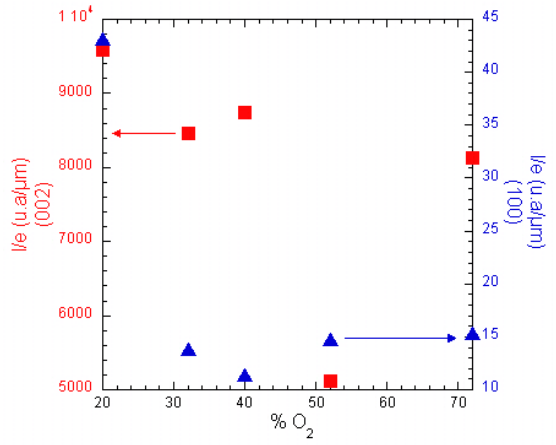


Fig. 3.15: Intensité normalisée des pics de diffraction de films de ZnO réalisés à différents pourcentages d'O_2, avec T_{sub}=300°C, $P_c = 2.10^{-3} mbar$ et $P_{RF} = 150\ W$

vant l'axe *c*. Par contre, nous constatons également pour les deux puissances RF testées, qu'à partir d'une certaine valeur seuil du pourcentage d'oxygène, l'augmentation de ce dernier n'a plus d'influence significative sur l'intensité des pics de diffraction. Pour une puissance RF de 100 W et une température du substrat de 250°C, cette valeur seuil est estimée, à partir du graphique de la figure 3.13, à environ 40% d'oxygène. Tandis que pour une puissance RF de 150 W et une température du substrat de 300°C, elle est estimée, grâce au graphique de la figure 3.15, à environ 32% d'oxygène. Nous avons atteint les limites d'amélioration de la cristallinité par modification de la quantité d'oxygène. Cependant en considérant le graphique 3.13, nous constatons que pour une puissance RF de 100 W, un pourcentage en oxygène de 52% nous obtenons le meilleur compromis concernant l'intensité des pics (002) et (100), à savoir un pic (002) intense pour un pic (100) faible. Pour une puissance RF de 150 W et d'après le graphique 3.15, le choix est moins évident et deux valeurs de pourcentage d'oxygène peuvent être retenues : 32% et 40%. En effet, ces deux valeurs permettent d'obtenir des pics d'intensité réciproquement équivalente.
Comme nous l'avons mentionné précédemment, en parallèle de ces analyses DRX, nous avons réalisé des caractérisations acoustiques des films déposés. Pour cela, nous avons relevé la réponse fréquentielle de dispositifs à ondes élastiques de surface réalisés sur les films de ZnO ainsi obtenus.

3.4.2 Réponses fréquentielles

Dans notre structure, le critère essentiel est, sans aucun doute, la propagation de l'onde. Ceci explique que nous vérifions le comportement des films de ZnO en tant que couche piézoélectrique permettant la génération et la propagation d'ondes élastiques de surface. Pour cela nous avons développé sur chaque film des transducteurs interdigités émetteurs et récepteurs afin d'observer la réponse fréquentielle des filtres ainsi réalisés. Ces derniers possèdent une longueur d'onde de 8 μm pour une épaisseur de ZnO d'environ 1 μm. Pour chaque réponse fréquentielle, nous vérifions la correspondance des vitesses expérimentales avec les vitesses théoriques obtenues par simulation [?] en identifiant les différents modes de l'onde de Rayleigh (notés M_0 et M_1), nous évaluons les pertes d'insertion ainsi que le taux de réjection. Des dispositifs SAW ont été réalisés pour chaque film déposé mais nous ne discuterons que les réponses pertinentes par rapport à l'avancée de l'étude présentée jusqu'ici. L'analyse DRX nous ayant permis d'affiner le choix des paramètres de dépôt nous présentons les réponses fréquentielles de films réalisés pour une puissance RF de 100 W, une température du substrat de 250 °C et différents pourcentages d'oxygène d'une part (cf. figure 3.16) et pour une puissance RF de 150 W, une température du substrat de 300 °C et différents pourcentages d'oxygène d'autre part (cf. figure 3.17). Nous remarquons sur le graphique 3.16 que la meilleure réponse fréquentielle est obtenue pour le film de ZnO réalisé avec un pourcentage d'oxygène de 52%. En effet, il s'agit de la réponse présentant le moins de pertes d'insertion et le meilleur taux de réjection, ceci pour les deux modes de propagation de l'onde (M_0 et M_1). Ce résultat coïncide parfaitement avec celui obtenu par l'analyse DRX.
Sur le graphique 3.17, si nous nous intéressons uniquement au mode M_1, la réponse fréquentielle présentant le meilleur taux de réjection et les pertes d'insertion les plus faibles est celui réalisé à 52%. Par contre, en considérant la réponse fréquentielle dans sa globalité, c'est-à-dire en optimisant la propagation pour les deux modes, les deux meilleures réponses fréquentielles, qui sont à peu près équivalentes d'ailleurs, sont obtenues pour des pourcentages d'oxygène de 32% et 40%. Une fois encore, ces résultats sont en accords avec l'analyse DRX.
Si nous comparons les diffractogrammes des films réalisés avec les paramètres sélectionnés pour chacune des 2 puissances RF étudiées (figure 3.18) et que nous traçons les intensités normalisées des pics (002) et (100) (figure 3.19), nous pouvons remarquer que les 3 jeux de paramètres conviennent étant donné qu'ils nous permettent d'obtenir des résultats équivalents. Cependant, nous voyons que l'intensité normalisée du pic (100) des trois jeux de paramètres varie dans une gamme très

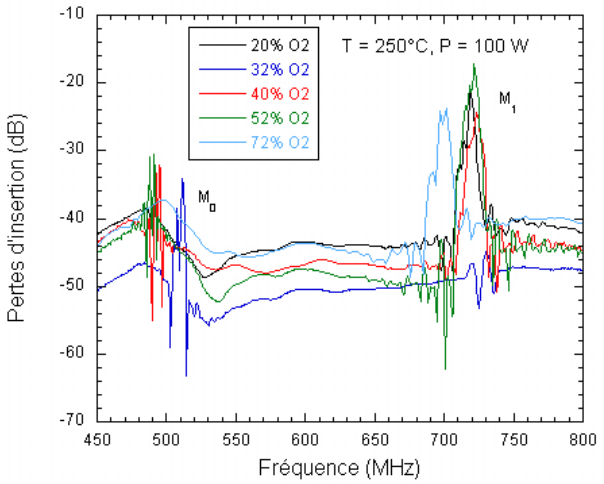


Fig. 3.16: Réponses fréquentielles de films de ZnO réalisés à différents pourcentages d'O_2, avec T_{sub}=250°C, $P_c = 2.10^{-3} mbar$ et $P_{RF} = 100\ W$

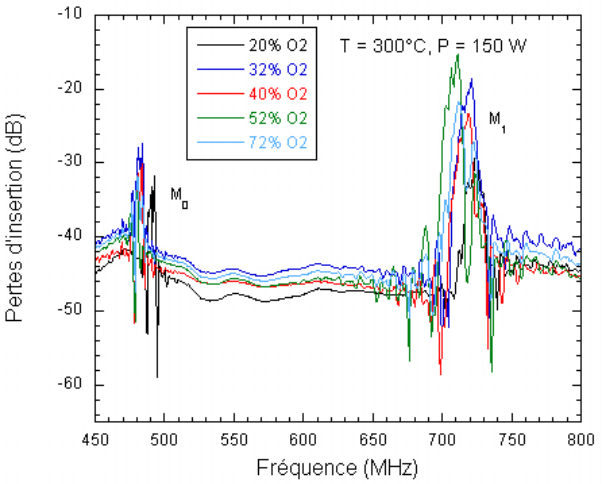


Fig. 3.17: Réponses fréquentielles de films de ZnO réalisés à différents pourcentages d'O_2, avec T_{sub}=300°C, $P_c = 2.10^{-3} mbar$ et $P_{RF} = 150\ W$

faible comprise entre 11 $u.a./\mu m$ et 16 $u.a/\mu m$. Ceci est tout à fait convenable par rapport à l'intensité normalisée des pics (002) puisqu'il existe un rapport 500 à 700 entre les valeurs des intensités des pics (002) et (100). C'est pourquoi nous décidons de retenir le jeu de paramètres offrant le pic (002) le plus intense, à savoir : $P_c = 2.10^{-3}\ mbar$, $P_{RF} = 100\ W$, $T_{sub} = 250°C$, $\%O_2 = 52\ \%$.

Nous n'avons plus maintenant qu'à évaluer l'effet de la température et vérifier que pour une

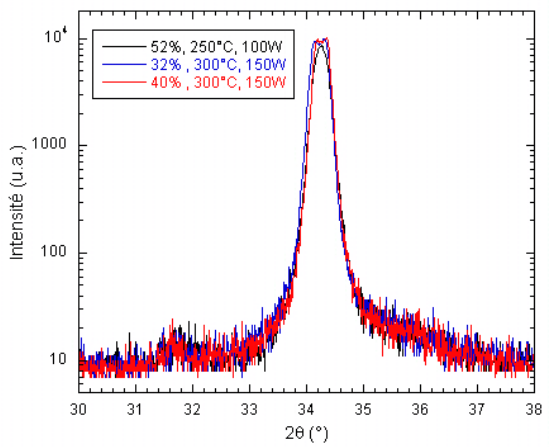


Fig. 3.18: Diffractogrammes de rayons X de films de ZnO réalisés pour 3 jeux de paramètres différents

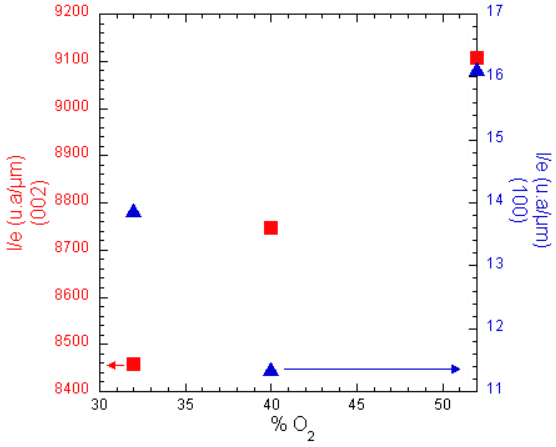


Fig. 3.19: Intensités normalisées des pics de diffraction de films de ZnO réalisés pour 3 jeux de paramètres différents

puissance RF de 100 W et un pourcentage d'oxygène de 52%, une température de substrat de 250 °C reste le paramètre optimal. Pour cela nous relevons les diffractogrammes de films réalisés à 52% d'O_2, $P_{RF} = 100\ W$ pour 3 températures de substrats différentes : 250°C, 350°C et 550°C (cf. figure 3.20) ainsi que les réponses fréquentielles de dispositifs SAW réalisés sur ces mêmes films (cf. figure 3.21). En ce qui concerne les diffractogrammes de la figure 3.20, nous ne constatons pas de différences flagrantes concernant l'intensité des pics de diffraction et par conséquent la

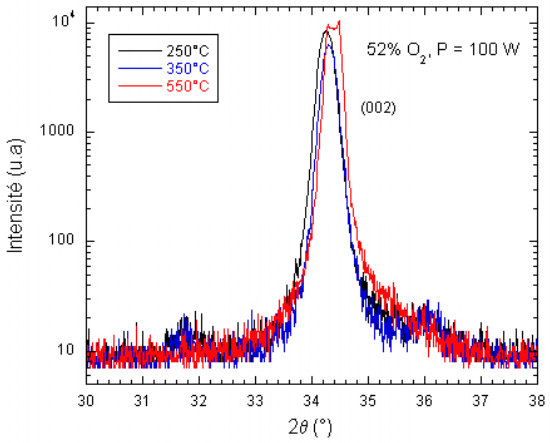


Fig. 3.20: Diffractogrammes de rayons X de films de ZnO réalisés pour différentes T_{sub}, avec $\%O_2 = 52\%$, $P_c = 2.10^{-3} mbar$ et $P_{RF} = 100\ W$

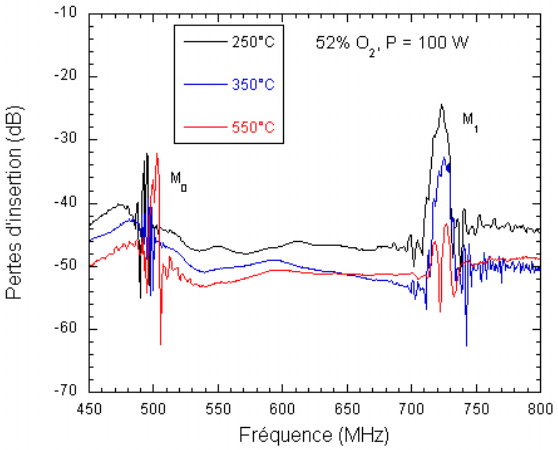


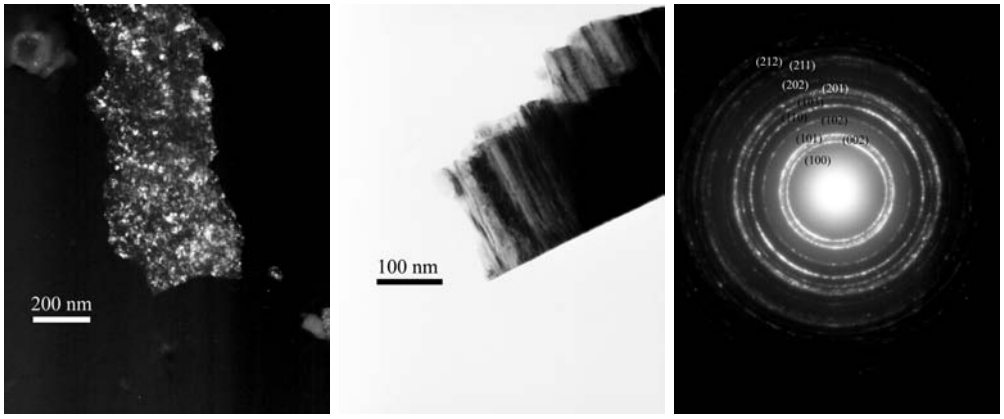
Fig. 3.21: Réponses fréquentielles de films de ZnO réalisés pour différentes T_{sub}, avec $\%O_2 = 52\%$, $P_c = 2.10^{-3} mbar$ et $P_{RF} = 100\ W$

cristallinité des films. Nous observons simplement une légère augmentation des contraintes dans le film avec l'augmentation de la température du substrat. Ceci se traduit par un décalage du pic de diffraction vers la droite (valeurs de 2θ plus élevées), ce qui correspond à une compression de la maille cristalline. Par opposition, un décalage des pics de diffraction vers la gauche (valeurs de 2θ plus faibles) signifierait une dilatation de la maille cristalline. Par contre, lorsque nous observons les réponses fréquentielles (figure 3.21), il apparaît clairement que la montée en température du substrat nuit à la qualité du film du point de vue de la propagation de l'onde. En effet, la réponse fréquentielle en termes de pertes d'insertion et de taux de réjection est nettement dégradée pour une température de substrat de 550°C par rapport à celle pour une température de 250°C. Nous proposons une raison à ce phénomène grâce aux observations des échantillons réalisées par Microscope Electronique en Transmission.

3.4.3 Caractérisation MET

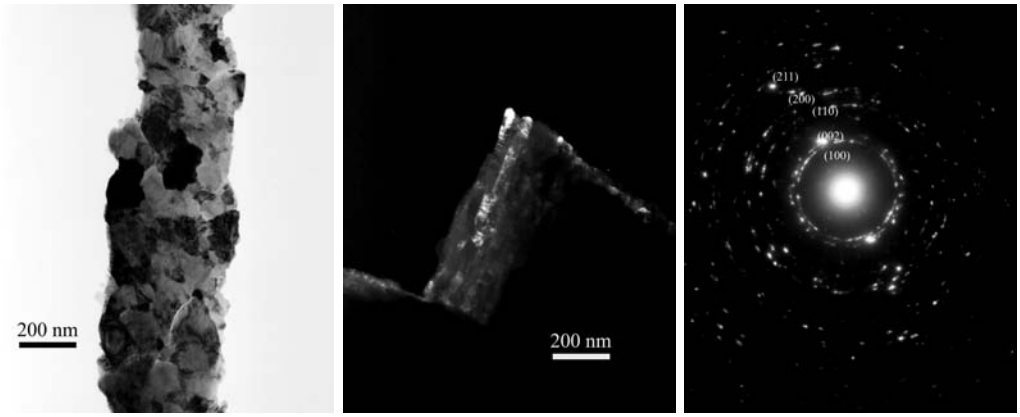
En parallèle des analyses évoquées précédemment, nous avons observé quelques films au MET afin de vérifier leur structure cristalline. En tenant compte des résultats précédents, nous avons décidé d'analyser 3 films devant nous permettre d'observer l'influence du pourcentage d'oxygène d'une part et de la température d'autre part. Pour cela, nous avons sélectionné :

- un film réalisé avec les paramètres retenus : $P_c = 2.10^{-3} mbar$, $P_{RF} = 100\ W$, $T_{sub} = 250°C$, $\%O_2 = 52\%$
- un film réalisé avec moins d'oxygène : $P_c = 2.10^{-3} mbar$, $P_{RF} = 100\ W$, $T_{sub} = 250°C$, $\%O_2 = 8\%$
- un film réalisé avec une température plus élevée : $P_c = 2.10^{-3} mbar$, $P_{RF} = 100\ W$, $T_{sub} = 550°C$, $\%O_2 = 52\%$



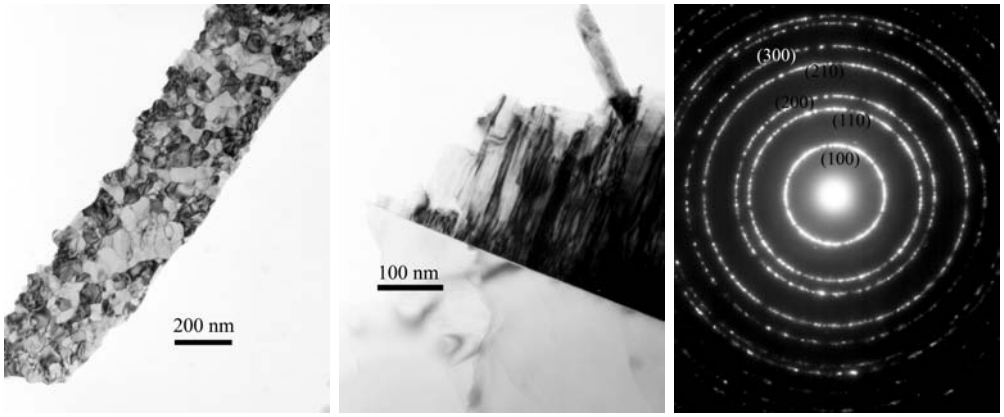
(a) grains (b) structure colonnaire (c) cliché de diffraction

Fig. 3.22: Images MET d'un film de ZnO déposé avec les paramètres suivant : $P_c = 2.10^{-3} mbar$, $P_{RF} = 100\ W$, $T_{sub} = 250^{\circ}\text{C}$, $\%O_2 = 52\ \%$



(a) grains (b) structure colonnaire (c) cliché de diffraction

Fig. 3.23: Images MET d'un film de ZnO déposé avec les paramètres suivant : $P_c = 2.10^{-3} mbar$, $P_{RF} = 100\ W$, $T_{sub} = 250^{\circ}\text{C}$, $\%O_2 = 8\ \%$



(a) grains (b) structure colonnaire (c) cliché de diffraction

Fig. 3.24: Images MET d'un film de ZnO déposé avec les paramètres suivant : $P_c = 2.10^{-3} mbar$, $P_{RF} = 100\ W$, $T_{sub} = 550^{\circ}\text{C}$, $\%O_2 = 52\ \%$

Pour chaque échantillon, nous pouvons voir un cliché montrant les grains (figures 3.22(a), 3.23(a), 3.24(a)), un cliché montrant la structure colonnaire (figures 3.22(b), 3.23(b), 3.24(b)) et un cliché de diffraction (figures 3.22(c), 3.23(c), 3.24(c)). Nous vérifions, tout d'abord, que la croissance se fait bien de manière colonnaire grâce au deuxième cliché de chaque échantillon. Les clichés de diffraction n'apportent pas grand chose de plus par rapport à l'analyse DRX précédente mais confirment le caractère polycristallin de nos films. En ce qui concerne les grains, nous avons, pour chaque cas, estimé la taille moyenne des grains ainsi que sa dispersion. Pour cela nous avons effectuer des mesures à l'aide du premier cliché de chaque échantillon. Voici un tableau récapitulant les résultats obtenus :

Tab. 3.1: Tableau récapitulatif de la taille des grains en fonction des paramètres de dépôt

N°éch.	Paramètres dépôt	Taille grains (nm)	Dispersion taille grains (nm)	Pourcentage dispersion (%)
1	$2.10^{-3}mbar$, 100 W, 250°C, 52 % O_2	18	± 4	22
2	$2.10^{-3}mbar$, 100 W, 250°C, 8 % O_2	108	± 51	47
3	$2.10^{-3}mbar$, 100 W, 550°C, 52 % O_2	78	± 31	40

Nous constatons que la taille des grains mais surtout la dispersion sur cette taille de grains augmente lorsque le pourcentage en oxygène diminue ou que la température du substrat augmente. Il est évident que la mobilité des atomes déposés est contrôlée par la température du substrat, ce qui affecte donc la structure du dépôt. Plus la température est faible, moins l'énergie cinétique des atomes est élevée et par conséquent plus les grains sont petits et surtout plus la dispersion sur la taille des grains est faible. Nous insistons sur cette dispersion que nous considérons comme un critère essentiel à la bonne propagation des ondes élastiques. En effet, plus le milieu apparaît homogène, mieux l'onde se propage. Ainsi nous observons que plus la taille des grains et la dispersion sur la taille des grains sont faibles devant la longueur d'onde, plus la propagation de l'onde est favorisée. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par S. Fujii *et al.* [**?**] concernant des films de diamant. Voici donc les raisons qui nous poussent une fois encore à choisir les paramètres de dépôt suivant : $P_c = 2.10^{-3}mbar$, $P_{RF} = 100\ W$, $T_{sub} = 250^{\circ}C$, $\%O_2 = 52\%$.

3.4.4 Vitesse et homogénéité du dépôt

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, au cours de cette étude, nous nous sommes essentiellement intéressés à l'obtention de couches de ZnO permettant une bonne propagation des ondes élastiques de surface. Nous n'avons donc pas cherché à obtenir la vitesse de dépôt la plus élevée possible. Dans notre cas les couches ont des propriétés satisfaisantes et l'épaisseur de couche souhaitée est obtenue en un temps convenable (quelques heures). Cependant, nous avons tout de même tracé la vitesse de dépôt expérimentale en fonction du pourcentage d'oxygène pour un doublet donné de puissance RF et de température du substrat. La figure 3.25 expose ces résultats. Nous constatons, comme nous nous y attendions, que la vitesse de dépôt est plus élevée lorsque la puissance RF augmente. Cependant, la vitesse de dépôt pour les paramètres sélectionnés ($v_d = 1,3\ \mu m/h$) est tout à fait convenable.

Toutefois, nous savons que le dépôt, de par la nature de la pulvérisation cathodique magnétron, ne se fait pas de façon homogène sur l'intégralité de la surface du porte-substrat. L'épaisseur de film obtenue est donc dépendante de la position de l'échantillon sur le porte-substrat. Nous avons donc effectué un dépôt, avec les paramètres choisis, sur toute la surface disponible du porte-substrat. Cela nous a permis, en procédant à la mesure de l'épaisseur en différents points de la

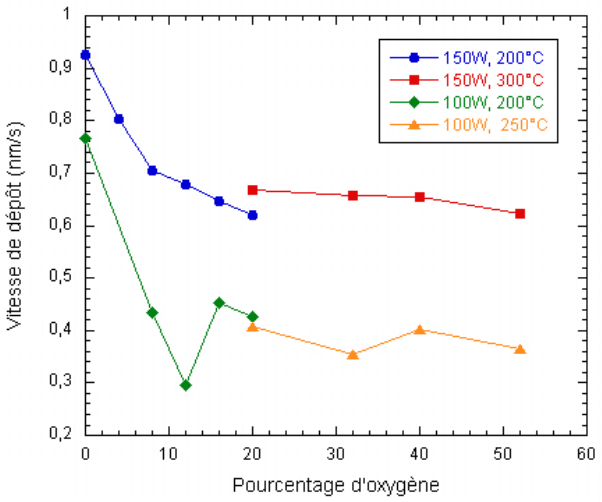


Fig. 3.25: Vitesse de dépôt du ZnO en fonction du pourcentage d'O_2

surface de dépôt, d'établir une cartographie de l'épaisseur de dépôt en fonction de la position de l'échantillon sur le porte-substrat. Sur la figure 3.26 est représenté un schéma du porte-substrat avec le repère choisi pour établir la cartographie de l'épaisseur de dépôt. Cette cartographie (cf. figure 3.27) a été effectuée grâce à l'interpolation des points expérimentaux sous Matlab. Ces

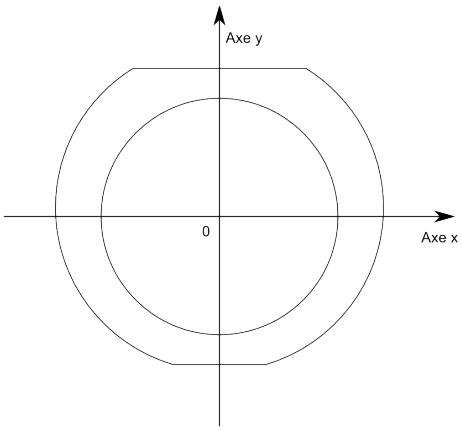


Fig. 3.26: Schéma du porte-substrat du bâti de pulvérisation cathodique magnétron

graphiques confirment l'inhomogénéité en épaisseur des dépôts.
Nous savons également qu'un moyen d'améliorer l'homogénéité en épaisseur du dépôt est de faire la pulvérisation avec un balayage de la cible par le porte-substrat. Ceci consiste en une rotation sur un angle donné et à une vitesse donnée du porte-substrat par rapport à la cible. En ce qui nous concerne, nous effectuons un balayage de 60° à la vitesse de 10°/s. Avec la cartographie établie et en travaillant avec un balayage, nous savons qu'en plaçant un substrat de quartz d'un pouce sur la zone permettant d'obtenir, pour un temps donné de dépôt l'épaisseur maximale, nous effectuons un dépôt homogène en épaisseur et avec une vitesse de dépôt de 0,9 $\mu m/h$.

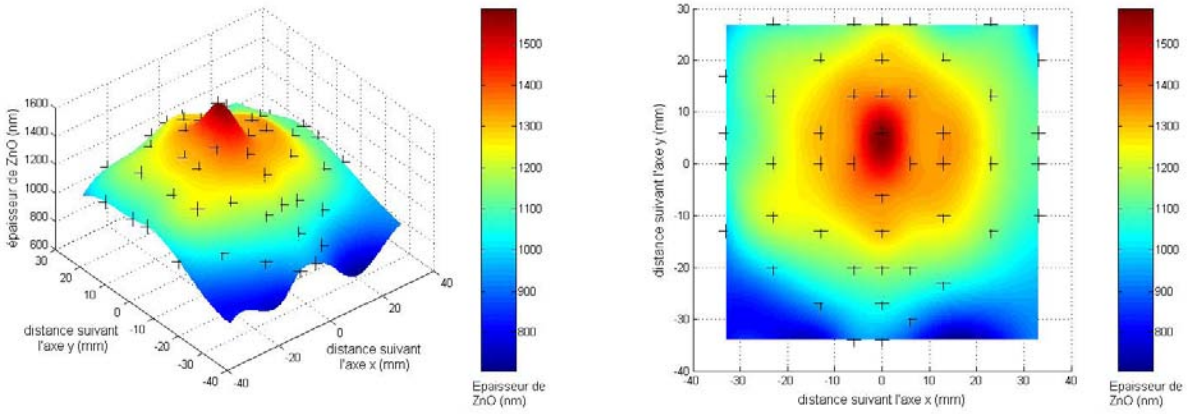


Fig. 3.27: Epaisseur de ZnO déposé en fonction de la position de l'échantillon sur le porte-substrat. Paramètres de dépôt : $P_c = 2.10^{-3} mbar$, $P_{RF} = 100\ W$, $T_{sub} = 250^{\circ}C$, $\%O_2 = 52\%$, sans balayage

3.5 Conclusion

Nous avons, au cours de cette étude, déposé des films de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron à décharge RF en faisant varier les paramètres de dépôt afin d'obtenir des couches satisfaisant au mieux nos critères. Ces derniers sont essentiellement une bonne critallinité avec une croissance préférentielle suivant l'axe c permettant ainsi d'obtenir une couche piézoélectrique nous offrant une bonne propagation de l'onde élastique. Pour nous permettre de déterminer les paramètres de dépôt optimaux, nous avons réalisé des analyses et des caractérisations sur chaque film déposé. Nous avons effectué une étude cristallographique par diffraction par rayons X, une observation de la microstructure des films au microscope électronique en transmission et estimé la qualité de propagation des ondes élastiques en développant des dispositifs SAW sur les couches de ZnO sur silicium. Au fur et à mesure de l'exploitation des résultats obtenus par ces analyses, nous somme parvenus à déterminer les paramètres optimaux de dépôt. Voici un tableau récapitulatif de ces paramètres :

Tab. 3.2: Tableau récapitulatif des paramètres de dépôt retenus

Vide limite	$\leq 10^{-7}$
Cible	99,99% ZnO - ∅ 4 pouces
Puissance RF	100 W
Débit argon	12 sccm
Débit oxygène	13 sccm
Pression enceinte	$2.10^{-3} mbar$
Température substrat	250°C
Balayage	60°
Vitesse balayage	10°/s.
Distance cible-substrat	80 mm
Vitesse de dépôt	0,25 nm/s.

Ces paramètres nous permettent d'obtenir un film de ZnO bon milieu générateur et propaga-

teur d'ondes élastiques de surface. Nous pouvons donc maintenant déposer des couches de ZnO d'épaisseur contrôlée sur des substrats de quartz afin d'obtenir la structure à ondes de Love souhaitée.

Chapitre 4

Caractérisation de la structure ZnO/Quartz, base du capteur

4.1 Introduction

Dans le chapitre précédant, nous avons mis au point les paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique RF magnétron de couches de ZnO. Nous pouvons donc maintenant réaliser la structure de base de notre capteur. Cette structure multicouche est constituée d'un substrat de quartz recouvert d'une couche de ZnO. En partant de cette structure de base, nous avons étudié deux directions de propagation de l'onde : 35° et 90°. Dans un premier temps, nous avons étudié la structure ZnO/Quartz avec une direction de propagation de 35° en nous basant sur de précédents travaux, réalisés au laboratoire et concernant la compensation en température de la structure. En effet, les travaux réalisés par M. Elhakiki [?] et basés sur des résultats issus de la littérature [**?**,**?**] ont montré la possibilité d'obtenir une structure compensée en température. Ceci est rendu possible par l'utilisation d'une structure bicouche. Les premières études sur la structure ZnO/Quartz ST-35° ont été menées par l'équipe de Kadota [?,**?**,?] au travers de l'élaboration de filtres acoustiques compensés en température. Ils ont montré que l'association d'un substrat de quartz de coupe ST à une couche de ZnO d'épaisseur donnée permet, pour une direction de propagation de l'onde de 35°, d'obtenir une structure insensible à la température. Nous savons, d'une part, que le quartz ST-35° présente un meilleur coefficient de couplage électromécanique et une plus grande vitesse que le quartz ST-0° tout en conservant un angle du flux d'énergie nul. L'angle du flux d'énergie θ_e est défini par l'angle entre la direction de propagation de l'onde et le flux d'énergie. Il est obtenu par la relation suivante :

$$\theta_e = arctan\left(\frac{1}{V}\frac{dV}{d\psi}\right) \tag{4.1}$$

D'autre part, le coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température (TCF) du quartz ST-35° est positif alors que celui du quartz ST-0°est nul. Sachant que le TCF du ZnO est négatif, on peut en ajoutant l'épaisseur adéquat sur un substrat de quartz ST-35° obtenir une compensation du TCF [**?**]. Il est à noter que cet ajout permet également d'améliorer le coefficient de couplage électromécanique.
Dans un second temps, nous nous sommes penchés sur la structure ZnO/Quartz avec une direction de propagation de 90°. Cette configuration doit nous permettre d'obtenir une onde de Love. En effet, le quartz ST-90° génère une onde transverse horizontale pure. En lui ajoutant une couche guidante dont la vitesse transverse horizontale est inférieure à la vitesse transverse horizontale dans le substrat, on peut générer une onde guidée dite onde de Love. Pour cette couche guidante nous avons choisi le ZnO dont la vitesse transverse horizontale (2578 m/s) est bien

inférieure à celle du quartz (4996 m/s) et toujours dans l'idée de procéder à une compensation de la température comme mentionnée précédemment. Le tableau 4.1 récapitule les valeurs de ces différents paramètres pour les trois directions de propagation $\psi = 0^{\circ}, 35^{\circ}$ et 90° dans la cas du quartz coupe ST [?].

Tab. 4.1: Tableau récapitulant les valeurs de différents paramètres pour trois directions de propagation dans le cas du quartz coupe ST

Paramètres	$\psi = 0^{\circ}$	$\psi = 35^{\circ}$	$\psi = 90^{\circ}$
K^2 (%)	0,14	0,17	0,09
V (m/s)	3152	3275	4996
θ_e ($^{\circ}$)	0	0	0
TCF (ppm/$^{\circ}$C)	0	25	27

Au final pour obtenir un capteur de gaz, il suffit d'ajouter une couche sensible (polymère ou autre) adaptée au gaz à détecter. Cette couche doit être suffisamment épaisse pour permettre une détection mais suffisamment fine par rapport aux épaisseurs de ZnO et de quartz pour ne pas perturber énormément les propriétés de la structure de base et être considérée comme une faible perturbation. D'après la littérature [?, ?], elle ne doit pas excéder 1 à 2 % de la longueur d'onde du dispositif.
Dans ce qui suit, nous présentons l'étude réalisée sur les deux structures en comparant les résultats expérimentaux aux résultats théoriques. Mais avant cela nous présentons brièvement la méthode utilisée pour obtenir les résultats théoriques.

4.2 Modélisation de la propagation des ondes élastiques de surface

Le travail de modélisation de la propagation des ondes élastiques de surface a été essentiellement développé, au sein du laboratoire, par Messieurs A. Talbi, M. Elhakiki et P. Nicolay au cours de leurs travaux de thèses. Les résultats théoriques présentés dans ce mémoire sont donc basés sur les programmes qu'ils ont développés [?, ?]. Pour établir ces programmes, ils se sont inspirés des notions théoriques relatives aux ondes élastiques de surface et leur propagation. Intéressons-nous donc à ces quelques notions.
Une onde élastique résulte du déplacement de particules, elle se propage donc uniquement dans les milieux matériels. Nous nous intéressons plus particulièrement aux ondes se propageant dans les solides élastiques et/ou piézoélectriques. Un solide est dit élastique si, après s'être déformé sous l'action de forces extérieures, il reprend sa forme initiale lorsque les forces cessent. Dans l'étude de la propagation des ondes, on différencie plusieurs types d'ondes qui résultent toutes de la combinaison de deux types fondamentaux :

- les ondes longitudinales issues d'oscillations dans la direction de propagation
- les ondes transversales issues d'oscillations perpendiculaires à la direction de propagation

L'étude des propriétés physiques des solides est basée sur l'analyse tensorielle présentée en annexe A. La notion de tenseur, introduite par le physicien et cristallographe allemand W. Voigt (1850-1919) à la fin du $XIX^{\text{ème}}$ siècle, permet de définir l'état de tension mécanique d'un solide. Chaque matériau est caractérisé par ses paramètres physiques décrits sous forme de tenseurs. Ainsi un matériau anisotrope et piézoélectrique est caractérisé par un tenseur de rigidité [c], de piézoélectricité [e] et de permittivité [ε]. Le comportement du solide lorsqu'il subit des déformations est, quant à lui, décrit par des tenseurs de rang deux : le tenseur des déformations (S_{ij}) et le ten-

seur des contraintes (T_{ij}). Au travers de relations entre ces différents tenseurs, on peut décrire le comportement et la propagation des ondes élastiques dans un milieu matériel.

4.2.1 Déformations

Lorsque les particules d'un solide, soumis à des forces extérieures, se déplacent les unes par rapport aux autres, on dit que le solide subit une déformation. Le tenseur des déformations $[S]$, de composantes S_{ij}, représente les différentes déformations que subit un solide dans les trois directions de l'espace $(\overrightarrow{x_1}, \overrightarrow{x_2}, \overrightarrow{x_3})$ d'un repère orthonormé. Il est lié au vecteur déplacement $\overrightarrow{u}$, représentant le déplacement des particules, par la relation :

$$S_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \qquad avec \;\; i,j = 1,2,3 \tag{4.2}$$

avec u_i, le déplacement des particules suivant l'axe x_i.

4.2.2 Contraintes

Les forces extérieures nécessaires pour déformer un solide sont exercées sur sa surface, par contact mécanique ou en son coeur, par un champ. Le tenseur des contraintes $[T]$ de composantes T_{ij} traduit des forces internes au solide assurant sa cohésion. Soit un solide soumis à des forces extérieures. Soit un élément de surface de ce solide dS, de normale n, soumis à une force dF de composantes dF_i. L'élément de surface dS peut être représenté par un vecteur dont les composantes, au nombre de trois, s'expriment par :

$$dS_j = n_j\, ds \qquad\qquad j = (1,2,3) \tag{4.3}$$

On peut alors écrire :

$$dF_i = T_{ij}\, dS_j \qquad\qquad i,j = (1,2,3) \tag{4.4}$$

où T_{ij} sont les composantes du tenseur des contraintes $[T]$, tenseur symétrique de rang deux. T_{ij} représente la $i^{\text{ème}}$ composante de la force exercée sur l'unité de surface dont la normale est parallèle à la direction j.

4.2.3 Loi de Hooke

Un solide se déforme lorsqu'il est soumis à des forces extérieures. S'il retrouve sa forme initiale lorsque ces forces sont supprimées, on dit qu'il est élastique. Dans le cas de petites déformations, le comportement élastique linéaire du solide se traduit par une relation entre le tenseur des contraintes et celui des déformations, connue sous le nom de loi de Hooke et s'écrivant :

$$T_{ij} = c_{ijkl}\, S_{kl} \tag{4.5}$$

avec c_{ijkl} les éléments du tenseur des rigidités. Les composantes de ce tenseur d'ordre 4 dépendent du matériau et de ses propriétés de symétrie. Grâce aux symétries des différents tenseurs, on peut simplifier, en utilisant la convention de Voigt (cf. Annexe A), l'écriture de la loi de Hooke :

$$T_\alpha = c_{\alpha\beta}\, S_\beta \qquad\qquad \alpha,\beta = 1,2,\cdots,6 \tag{4.6}$$

De la même manière, on simplifie l'écriture du tenseur des déformations S_{ij} :

$$S_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \tag{4.7}$$

Nous pouvons maintenant établir la propagation des ondes élastiques dans les solides.

4.2.4 Propagation des ondes dans les solides non piézoélectriques

L'équation fondamentale de l'élastodynamique des milieux solides basée sur la relation fondamentale de la dynamique, nous donne la propagation d'une onde plane dans un solide par la relation :

$$\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} + f_i = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \tag{4.8}$$

avec :
T_{ij} : les contraintes internes
u_i : le déplacement de particules suivant l'axe x_i
f_i : la densité de force extérieure par unité de volume suivant l'axe x_i
ρ : masse volumique du matériau.

A partir de la loi de Hooke, de la relation (4.7) et en négligeant la pesanteur, l'équation du mouvement dans un solide anisotrope et non piézoélectrique s'écrit :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} \qquad i,j,k,l = 1,2,3 \tag{4.9}$$

La résolution de cette équation permet de déterminer la propagation d'une onde élastique dans un milieu anisotrope et non piézoélectrique.

4.2.5 Propagation des ondes dans les solides piézoélectriques

Dans le domaine des SAW, on est essentiellement amené à utiliser des matériaux piézoélectriques. C'est pourquoi, il est nécessaire de déterminer la propagation des ondes dans ce type de solide. Dans les matériaux piézoélectriques, le champ élastique est couplé au champ électromagnétique (champ électrique $\overrightarrow{E}$ et champ magnétique $\overrightarrow{B}$). Les solutions de l'équation de propagation sont donc alors, en principe, des ondes élastiques de vitesse de phase V_p accompagnées d'un champ électrique et des ondes électromagnétiques de vitesse c ($\cong 10^4$ à 10^5 fois plus grande que V_p) accompagnées d'une déformation mécanique. Cependant, la vitesse des ondes élastiques étant très inférieure à celle des ondes électromagnétiques, leur interaction est négligeable et on ne considère que la propagation du champ électrique qui accompagne les vibrations mécaniques [?]. On se place dans l'approximation quasi-statique considérant que le champ électromagnétique associé au champ élastique est quasi-statique, ce qui réduit les équations de Maxwell à :

$$\overrightarrow{rot}\overrightarrow{E} = -\frac{\partial \overrightarrow{B}}{\partial t} \cong 0 \tag{4.10}$$

et par conséquent,
$$\overrightarrow{E} = -\overrightarrow{grad}\Phi \tag{4.11}$$

avec :
$\overrightarrow{E}$: le champ électrique
$\overrightarrow{B}$: le champ magnétique
Φ : le potentiel électrique.
La loi de Hooke est modifiée pour tenir compte des grandeurs électriques, l'équation (4.5) devient ainsi :

$$T_{ij} = c_{ijkl}\, S_{kl} - e_{kij}\, E_k \tag{4.12}$$

où e_{kij} sont les composantes d'un tenseur de rang 3 appelé tenseur piézoélectrique.
D'autre part, l'induction électrique D s'écrit :

$$D_j = \varepsilon_{jk}\, E_k + e_{jkl}\, S_{kl} \tag{4.13}$$

où ε_{jk} sont les composantes du tenseur de permittivité.
A partir de l'expression (4.7) de la déformation et de celle du champ électrique $E_k = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_k}$, on obtient :

$$T_{ij} = c_{ijkl} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} + e_{kij} \frac{\partial \Phi}{\partial x_k} \tag{4.14}$$

$$D_j = e_{jkl} \frac{\partial u_l}{\partial x_k} - \varepsilon_{jk} \frac{\partial \Phi}{\partial x_k} \tag{4.15}$$

A partir de l'équation (4.14), l'équation (4.8) nous donne la relation suivante :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} + e_{kij} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} \tag{4.16}$$

De plus, dans le cas d'un solide isolant, l'induction électrique satisfait l'équation de Poisson :

$$\frac{\partial D_j}{\partial x_j} = 0 \tag{4.17}$$

$$\text{ce qui donne,} \qquad e_{jkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} - \varepsilon_{jk} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} = 0 \tag{4.18}$$

On obtient donc, pour finir, le système d'équation décrivant la propagation des ondes dans le cas d'un solide anisotrope et piézoélectrique :

$$\begin{cases} \rho \dfrac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} \dfrac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} + e_{kij} \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} \\ e_{jkl} \dfrac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} - \varepsilon_{jk} \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} = 0 \end{cases} \tag{4.19}$$

En éliminant le potentiel Φ entre les deux équations de ce système, on obtient l'équation de propagation du déplacement u_i.

4.2.6 Propagation des ondes dans la structure choisie ZnO/Quartz ST

Nous rappelons que la structure étudiée est une structure multicouche constituée d'un substrat de quartz recouvert d'une couche de ZnO. Un schéma de cette structure est représenté sur la figure 4.1 où l'on peut voir aussi le repère (O, x_1, x_2, x_3) choisi. Le substrat de quartz est semi-infini ($x_3 < 0$), la couche de ZnO a une épaisseur h, x_1 est la direction de propagation et le plan $(x_1 x_3)$ est, par définition, le plan sagittal. En effet, le plan sagittal est le plan contenant la direction de propagation et la normale à la surface du solide.

Nous rappelons le système d'équation décrivant la propagation des ondes dans le cas d'un solide anisotrope et piézoélectrique (4.19) :

$$\begin{cases} \rho \dfrac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} \dfrac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} + e_{kij} \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} \\ e_{jkl} \dfrac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} - \varepsilon_{jk} \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial x_j \partial x_k} = 0 \end{cases}$$

La solution du type onde plane progressive du déplacement et du potentiel électrique s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} u_i &= u_i^o \, e^{j\omega\left(t - \frac{\vec{n}.\vec{x}}{V}\right)} \\ \Phi &= \Phi^o \, e^{j\omega\left(t - \frac{\vec{n}.\vec{x}}{V}\right)} \end{aligned} \tag{4.20}$$

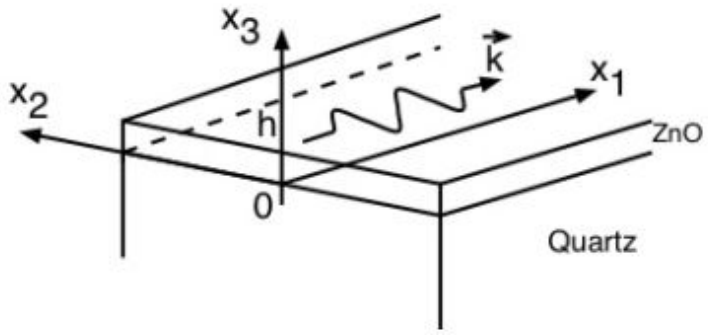


Fig. 4.1: Schéma de la structure étudiée avec le repère associé. $\vec{k}$ est le vecteur d'onde

Nous cherchons des ondes qui se propagent dans le plan sagittal (x_1x_3) suivant la direction x_1 et qui s'atténuent dans la direction x_3 puisqu'il s'agit d'ondes guidées. Ceci implique les composantes de la direction de propagation suivantes :

$$\overrightarrow{n} = \begin{pmatrix} n_1 = 1 \\ n_2 = 0 \\ n_3 = b \end{pmatrix} \qquad \text{avec} \quad \mathcal{I}m(b) > 0 \tag{4.21}$$

La partie imaginaire de b, $\mathcal{I}m(b)$, est forcément positive afin d'éviter les solutions infinies.
Avec ces considérations, la solution du type onde plane progressive devient pour le déplacement et le potentiel électrique :

$$u_l = A_l\, e^{-(jkbx_3)}\, e^{jk(Vt-x_1)} \qquad \text{avec} \quad l = 1,2,3 \tag{4.22}$$

$$u_4 = \Phi = A_4\, e^{-(jkbx_3)}\, e^{jk(Vt-x_1)} \tag{4.23}$$

En développant le système (4.19) à l'aide des solutions (4.22 et 4.23), nous obtenons le système de Christoffel suivant :

$$\begin{bmatrix} \Gamma_{11} - \rho V^2 & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} & \gamma_1 \\ \Gamma_{12} & \Gamma_{22} - \rho V^2 & \Gamma_{23} & \gamma_2 \\ \Gamma_{13} & \Gamma_{23} & \Gamma_{33} - \rho V^2 & \gamma_3 \\ \gamma_1 & \gamma_2 & \gamma_3 & -\varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{bmatrix} = 0 \tag{4.24}$$

avec :

$$\begin{cases} \Gamma_{il} = c_{i33l}\, b^2 + (c_{i13l} + c_{i31l})\, b + c_{i11l} \\ \gamma_i = e_{3i3}\, b^2 + (e_{1i3} + e_{3i1})\, b + e_{1i1} \\ \varepsilon = \varepsilon_{33}\, b^2 + 2\, \varepsilon_{13}\, b + \varepsilon_{11} \end{cases} \tag{4.25}$$

Ce système d'équations (4.24) décrit la propagation d'une onde plane, dans un matériau piézoélectrique, suivant la direction x_1 dans le plan sagittal (x_1x_3).
La matrice de Christoffel est symétrique. Son déterminant est un polynôme de degré 8 en b avec des coefficients variables en fonction de la vitesse V.

$$p = \sum_{n=0}^{8} a_n\, b^n \tag{4.26}$$

Dans le cas d'une onde se propageant en surface, les solutions b_n sont données par quatre couples de racines conjuguées. La solution générale du déplacement mécanique et du potentiel électrique est alors une combinaison linéaire de ces modes partiels pondérés par des coefficients α_n. En affectant l'exposant s à toutes les données concernant le substrat de quartz et l'exposant c à toutes celles concernant la couche de ZnO, on obtient :

Pour le substrat,

$$\begin{aligned} u_l^s &= \sum_{n=1}^{4} \alpha_n^s \, A_l^{s(n)} \, e^{-\left(jkb^{s(n)}x_3\right)} \, e^{jk(Vt-x_1)} \qquad (l=1,2,3) \\ u_4^s = \Phi^s &= \sum_{n=1}^{4} \alpha_n^s \, A_4^{s(n)} \, e^{-\left(jkb^{s(n)}x_3\right)} \, e^{jk(Vt-x_1)} \end{aligned} \tag{4.27}$$

avec u_l^s, les déplacements mécaniques dans le substrat.
Φ^s, le potentiel électrique dans le substrat.
α_n^s, les coefficients de combinaison linéaire.
$A_l^{s(n)}$, l'amplitude des déplacements mécaniques de l'onde dans le substrat.
$b^{s(n)}$, la troisième composante complexe de la direction de propagation $\overrightarrow{n}$.

Etant donné que l'on considère le substrat semi-infini, seules les racines $b^{s(n)}$ à partie imaginaire positive sont retenues. En effet, les racines à partie imaginaire négative induisent des solutions infinies sans signification physique.

Pour la couche de ZnO,

$$\begin{aligned} u_l^c &= \sum_{n=1}^{8} \alpha_n^c \, A_l^{c(n)} \, e^{-\left(jkb^{c(n)}x_3\right)} \, e^{jk(Vt-x_1)} \qquad (l=1,2,3) \\ u_4^c = \Phi^c &= \sum_{n=1}^{8} \alpha_n^c \, A_4^{c(n)} \, e^{-\left(jkb^{c(n)}x_3\right)} \, e^{jk(Vt-x_1)} \end{aligned} \tag{4.28}$$

avec u_l^c, les déplacements mécaniques dans la couche.
Φ^c, le potentiel électrique dans la couche.
α_n^c, les coefficients de combinaison linéaire.
$A_l^{c(n)}$, l'amplitude des déplacements mécaniques de l'onde dans la couche.
$b^{c(n)}$, la troisième composante complexe de la direction de propagation $\overrightarrow{n}$.

Dans ce cas, étant donné que la couche de ZnO est finie, toutes les racines de $b^{c(n)}$ sont acceptées.

Les paramètres inconnus dans les solutions générales sont la vitesse de phase V, les déplacements partiels A_l^n, le potentiel A_4^n et les coefficients α_n. Ils sont déterminés à partir des conditions aux limites mécaniques et électriques. Ces conditions aux limites sont exprimées à l'interface et à la surface de la structure bicouche.

A l'interface de la structure ($x_3 = 0$, en se référant toujours à la figure 4.1), nous avons continuité du déplacement mécanique, des contraintes mécaniques normales à la surface, de la

composante normale de l'induction électrique et du potentiel électrique entre le substrat et la couche.

$$\begin{aligned} u_l^s &= u_l^c \qquad (l = 1, 2, 3) \\ T_{i3}^s &= T_{i3}^c \qquad (i = 1, 2, 3) \\ D_3^s &= D_3^c \\ \Phi_s &= \Phi_c \end{aligned} \tag{4.29}$$

A la surface de la structure ($x_3 = h$), les contraintes mécaniques normales de la couche sont nulles et la composante normale de l'induction électrique est proportionnelle au potentiel électrique.

$$\begin{aligned} T_{i3}^c &= 0 \qquad (i = 1, 2, 3) \\ D_3^c &= \overline{\varepsilon}\,|k|\,\Phi_c \end{aligned} \tag{4.30}$$

avec $\overline{\varepsilon}$ la permittivité piézoélectrique de surface. A la surface de la structure ($x_3 = h$), nous considérons que le milieu adjacent est le *vide* et par conséquent, $\overline{\varepsilon} = -\varepsilon_0$. Ces conditions aux limites sont regroupées dans un système d'équations :

$$[M]\ [\alpha] = 0 \tag{4.31}$$

avec $[M]$ une matrice 12x12 contenant les paramètres de u, T, Φ et D.
$[\alpha]$ la matrice constituée des coefficients de combinaison linéaire du substrat et de la couche de ZnO :

$$\big[\alpha\big] = \big[\alpha_1^s \quad \alpha_2^s \quad \alpha_3^s \quad \alpha_4^s \quad \alpha_1^c \quad \alpha_2^c \quad \alpha_3^c \quad \alpha_4^c \quad \alpha_5^c \quad \alpha_6^c \quad \alpha_7^c \quad \alpha_8^c\big]^t \tag{4.32}$$

La vitesse de phase est alors déterminée à partir de la condition :

$$det\,[M] = 0 \tag{4.33}$$

Voici donc succinctement les principaux éléments théoriques sur lesquels sont basées les simulations numériques. Ceci est valable pour tout système bicouche en tenant compte des constantes relatives aux matériaux considérés ainsi qu'aux changements de repère éventuels. En effet, les coupes cristallographiques d'un solide sont définies par les angles d'Euler (φ, θ, ψ). Ces angles permettent de transformer le repère cristallographique (O, X, Y, Z) du solide en un nouveau repère (O, X_1, Y_1, Z_1) grâce à trois rotations successives : la nutation (φ), la précession (θ) et la rotation propre (ψ). Le produit de ces trois matrices de rotation forme une matrice de passage d'un repère à l'autre :

$$R_{(\varphi,\theta,\psi)} = \begin{bmatrix} cos\psi\,cos\varphi - cos\theta\,sin\varphi\,sin\psi & cos\psi\,sin\varphi + cos\theta\,cos\varphi\,sin\psi & sin\psi\,sin\theta \\ -sin\psi\,cos\varphi - cos\theta\,sin\varphi\,cos\psi & -sin\psi\,sin\varphi + cos\theta\,cos\varphi\,cos\psi & cos\psi\,sin\theta \\ sin\theta\,sin\varphi & -sin\theta\,cos\varphi & cos\theta \end{bmatrix} \tag{4.34}$$

Ainsi,

$$\begin{pmatrix} X_1 \\ Y_1 \\ Z_1 \end{pmatrix} = R_{(\varphi,\theta,\psi)} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \tag{4.35}$$

A partir de la matrice de rotation $R_{(\varphi,\theta,\psi)}$ et d'une autre matrice Q (6x6) issue de cette dernière, on peut exprimer les matrices de rigidité c_{ij}, de piézoélectricité e_{ij} et de permittivité ε_{ij} dans le nouveau repère [?, **?**]. L'expression de la matrice de Christoffel de tout solide considéré dans un repère autre que le repère cristallographique doit tenir compte des matrices des constantes du

matériau, exprimées dans le repère choisi.

Intéressons-nous maintenant plus particulièrement à la structure ZnO/Quartz ST-90° et aux simplifications que nous pouvons apporter compte tenu des matériaux utilisés et de la direction de propagation choisie.
Dans le cas du quartz, le plan sagittal (x_1x_3) est perpendiculaire à un axe d'ordre 2, ce qui implique [?] $\Gamma_{n2} = \Gamma_{2n} = \gamma_1 = \gamma_3 = 0$ pour $n \neq 2$. Ceci entraîne une scission du système de Christoffel (4.24) en deux sous-systèmes indépendants. Le premier,

$$\begin{bmatrix} \Gamma_{11} - \rho V^2 & \Gamma_{13} \\ \Gamma_{13} & \Gamma_{33} - \rho V^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_3 \end{bmatrix} = 0 \tag{4.36}$$

dont la solution est une onde non piézoélectrique, polarisée dans le plan sagittal (x_1x_3). Le deuxième,

$$\begin{bmatrix} \Gamma_{22} - \rho V^2 & \gamma_2 \\ \gamma_2 & -\varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_2 \\ u_4 \end{bmatrix} = 0 \tag{4.37}$$

dont la solution est une onde transversale horizontale de polarisation u_2 et piézoélectrique.
Dans le cas du ZnO, le plan sagittal est parallèle à un miroir, ce qui nous donne $\Gamma_{n2} = \Gamma_{2n} = \gamma_2 = 0$ pour $n \neq 2$. Là encore, cela nous conduit à deux sous-systèmes indépendants. Le premier,

$$\begin{bmatrix} \Gamma_{11} - \rho V^2 & \Gamma_{13} & \gamma_1 \\ \Gamma_{13} & \Gamma_{33} - \rho V^2 & \gamma_3 \\ \gamma_1 & \gamma_3 & -\varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_3 \\ u_4 \end{bmatrix} = 0 \tag{4.38}$$

dont la solution est une onde piézoélectrique, polarisée dans le plan sagittal. Le deuxième,

$$\left(\Gamma_{22} - \rho V^2\right) u_2 = 0 \tag{4.39}$$

dont la solution est une onde transversale horizontale non piézoélectrique.
De la même manière, pour chacun des deux matériaux, nous pouvons découpler les contraintes propres aux ondes polarisées dans le plan sagittal de celles propres aux ondes transversales horizontales [?].
Au vu de tout ceci, nous pouvons dire que dans notre structure bicouche ZnO/Quartz, nous avons deux types d'ondes piézoélectriques qui nous intéressent : une onde polarisée dans le plan sagittal issue du ZnO et une onde transverse horizontale de polarisation u_2 issue du quartz. De part sa nature, la première est une onde de Rayleigh que nous noterons R_i avec $i = 0, 1, 2, \cdots$ l'indice désignant le mode de propagation. La deuxième, lorsque l'on considère le quartz tout seul en tant que cristal piézoélectrique semi-infini, est une onde transverse de type Bleustein-Gulyaev. Mais comme la couche de ZnO est rigidement liée au quartz et que la vitesse transverse horizontale du ZnO est inférieure à celle du quartz, nous obtenons une onde guidée dite onde de Love. Par analogie, nous noterons ce type d'onde L_i avec $i = 0, 1, 2, \cdots$ l'indice désignant le mode de propagation.
A partir de ces systèmes d'équation et en tenant compte des conditions aux limites mécaniques et électriques, des programmes à résolution numérique ont été développés, grâce au logiciel Matlab, afin de déterminer la vitesse de phase V mais aussi le coefficient de couplage électromécanique K^2 et le coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température TCF. Les constantes des matériaux utilisées pour les simulations sont répertoriées dans l'annexe C.
En ce qui concerne le K^2 et le TCF, nous présentons rapidement, dans ce qui suit, leur signification et les relations à partir desquelles ils sont établis.

4.2.7 Coefficient de couplage électromécanique K^2

Le coefficient de couplage électromécanique K^2, caractéristique des matériaux piézoélectriques, est également appelé coefficient de couplage effectif ou coefficient de couplage électroacoustique. Il diffère selon le matériau, la coupe cristallographique, la direction de propagation et l'onde considérée. Mais dans tous les cas, il est compris entre 0 et 1.
Le coefficient de couplage électromécanique traduit la capacité du matériau à convertir l'énergie mécanique en énergie électrique et inversement. Il est défini par la relation suivante [?] :

$$K^2 = \frac{V_0^2 - V_m^2}{V_0^2} \tag{4.40}$$

où V_0 est la vitesse de phase déterminée en circuit ouvert (surface libre) et V_m la vitesse de phase en court-circuit (ou circuit fermé). Les termes de circuit ouvert et court-circuit sont relatifs à la configuration de la structure (cf. figure 4.2). Les vitesses V_0 et V_m sont déterminées en adaptant les conditions aux limites électriques dans les calculs.

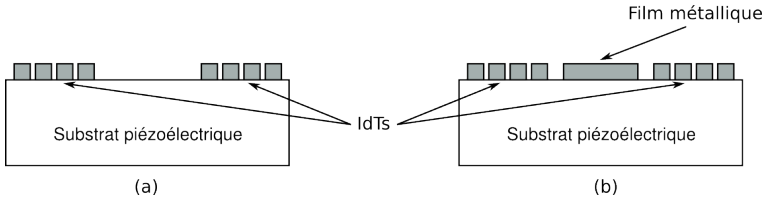


Fig. 4.2: Schéma du dispositif SAW en : (a) circuit ouvert, (b) circuit fermé

4.2.8 Coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température TCF

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 2, le coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température définit la sensibilité à la température du matériau. En effet, lorsqu'un dispositif est soumis à une augmentation de température, le matériau du substrat se dilate et la propagation de l'onde s'en trouve perturbée.
Nous rappelons que l'expression du coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température (2.5) est donnée par :

$$TCF = \frac{1}{f}\frac{\Delta f}{\Delta T} = \frac{V(T) - V(T_0)}{(T - T_0)V(T_0)} - \alpha_{ij} \tag{4.41}$$

avec

- f la fréquence
- Δf, la variation de fréquence pour une variation de température ΔT donnée
- $V(T)$ et $V(T_0)$, respectivement la vitesse de propagation de l'onde à la température T et T_0, température de référence (en général, 25°C)
- α_{ij}, le coefficient d'expansion thermique du matériau

Pour déterminer la vitesse $V(T)$, les expressions ρ, c_{ijkl}, e_{kij} et ε_{jk} sont remplacées, dans l'équation (4.19), par des expressions prenant en compte les effets de la température. Ce qui nous donne :

$$X(T) = X(T_0) + \frac{\partial X}{\partial T}(T - T_0) \tag{4.42}$$

avec $X = \rho$, c_{ijkl}, e_{kij}, ε_{jk}. L'étude du TCF se limite au 1er ordre étant donné que les coefficients de température du 2e ordre des constantes c_{ijkl}, e_{kij} et ε_{jk} ne sont pas forcément disponibles dans la littérature.

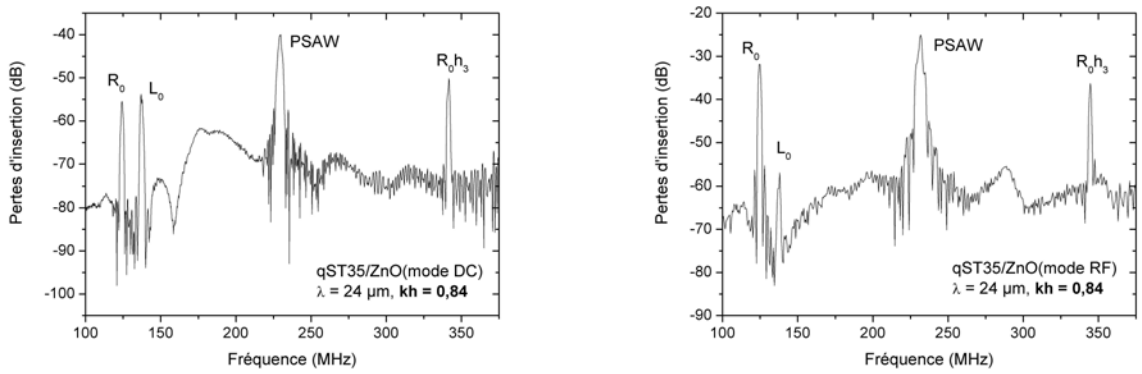
Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment la structure étudiée est composée d'un substrat de quartz de coupe ST recouvert d'une couche de ZnO. Maintenant que nous avons abordé l'approche théorique ci-dessus et explicité l'étude et la mise au point du dépôt de la couche de ZnO dans le chapitre 3, nous pouvons passer à la caractérisation expérimentale de la structure ZnO/Quartz ST dans les deux directions de propagation choisies (35° et 90°). Pour chaque cas, nous effectuons une confrontation entre les résultats théoriques et expérimentaux.

4.3 Structure ZnO/Quartz ST-35°

Cette structure a déjà été abordée dans les travaux de thèse de M. Elhakiki [?] et est donc apparue comme un bon départ pour réaliser des tests préliminaires. En effet, nous connaissions déjà les caractéristiques nécessaires à l'obtention d'une structure compensée en température. Nous avons donc dans un premier temps vérifié que nous obtenions bien le même type de réponse fréquentielle malgré le changement de cible et de mode de dépôt de l'oxyde de zinc. Ensuite nous avons vérifié que les courbes expérimentales de dispersion des vitesses des différents types d'onde coïncident avec les courbes théoriques. De la même manière, nous avons comparé les résultats concernant le coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température.

4.3.1 Dispositif réalisé

Pour réaliser la structure à étudier, nous utilisons un substrat de quartz de coupe ST de diamètre, un pouce. Nous déposons une épaisseur fixe de ZnO et nous pouvons développer par photolithographie des dispositifs à ondes élastiques de surface soit à la surface du ZnO, soit à l'interface Quartz-ZnO. Pour plus de commodité technologique, nous réalisons dans un premier temps des dispositifs dont les transducteurs interdigités (IdTs) sont situés à la surface de la couche de ZnO. De plus, nous savons par l'étude réalisée au cours de la thèse [?] que pour une valeur de kh_{ZnO} inférieure à l'unité, le coefficient de couplage électromécanique K^2 est plus élevé lorsque les IdTs sont situés à la surface de la structure. Nous décidons d'ailleurs de reprendre les caractéristiques du dispositif ayant été sélectionné, par cette même étude, comme permettant d'obtenir une structure compensée en température. Nous réalisons donc un dispositif constitué d'un substrat de quartz de coupe ST recouvert d'une couche de ZnO d'une épaisseur de $3,2\mu m$ et sur laquelle nous développons des IdTs de $24\mu m$ de longueur d'onde. Ceci nous donne un kh_{ZnO} de 0,84. Sur la figure 4.3, nous pouvons voir la réponse fréquentielle obtenue pour un tel dispositif réalisé d'une part avec le ZnO déposé en mode DC avec une cible de Zinc et d'autre part avec le ZnO obtenu en mode RF par une cible de ZnO. Comme nous pouvons le constater sur la figure 4.3, les réponses fréquentielles sont relativement équivalentes. Les fréquences des pics donc les vitesses des ondes ainsi que les atténuations et les taux de réjection de l'onde de Love sont du même ordre pour chacun des deux modes de dépôt. En ce qui concerne l'onde de Rayleigh, l'atténuation est plus faible et le taux de réjection plus élevé pour le mode de dépôt en RF avec une cible de ZnO. De manière générale, nous pouvons donc considérer que le changement de mode de dépôt du ZnO n'a pas altéré les propriétés de propagation de l'oxyde de zinc.



(a) (b)

Fig. 4.3: Réponses fréquentielles de dispositifs à ondes élastiques de surface à base de la structure ZnO/Quartz ST-35° avec deux modes de dépôt du ZnO (IdT en surface) : (a) ZnO en mode DC avec cible de zinc, (b) ZnO en mode RF avec cible de ZnO

4.3.2 Réponse fréquentielle

Maintenant que nous avons vérifier la qualité équivalente, en tant que milieu propagateur d'ondes, de la couche de ZnO pulvérisé en mode DC ou en mode RF, nous pouvons comparer les valeurs expérimentales de dispersion de la vitesse des différentes ondes aux valeurs théoriques obtenues par simulation numérique. Pour cela nous réalisons des dispositifs du même type que celui cité précédemment, substrat de quartz recouvert de $3,2\ \mu m$ de ZnO, mais nous développons des IdTs de différentes longueurs d'onde. Ceci nous permet d'explorer différentes valeurs de kh_{ZnO}. Avec une gamme de longueurs d'onde allant de $8\ \mu m$ à $24\ \mu m$, une épaisseur de ZnO de $3,2\ \mu m$ et en utilisant les harmoniques disponibles, nous couvrons une gamme de kh_{ZnO} allant de 0,84 à 10. Nous présentons sur la figure 4.4, un exemple de réponses fréquentielles à large spectre obtenues à l'aide de ces dispositifs, l'une pour une longueur d'onde de $12\ \mu m$ et l'autre pour une longueur d'onde de $14\ \mu m$. La première chose à faire avec les réponses fréquentielles obtenues

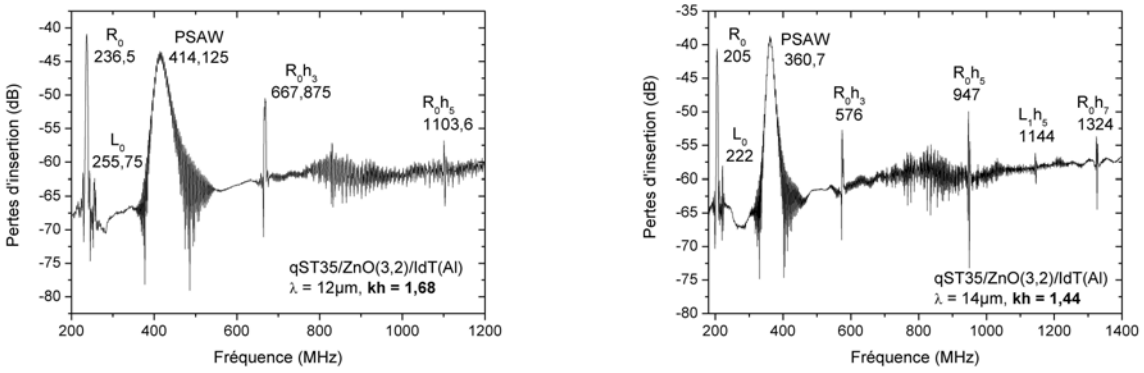


Fig. 4.4: Réponses fréquentielles de dispositifs à ondes élastiques de surface à base de la structure ZnO/Quartz ST-35° pour deux valeurs de kh_{ZnO}

est d'identifier chacun des pics. Ceci n'est pas toujours aisé d'autant plus que l'on travaille avec un système bicouche. Pour procéder à l'identification, nous nous basons sur les données de la littérature ainsi que les vitesses déterminées théoriquement. Dans un premier temps, déterminons les types d'ondes présents dans la structure. Pour cela, considérons tout d'abord le substrat de quartz nu. Nous en présentons une réponse fréquentielle sur la figure 4.5. La longueur d'onde du dispositif est de 32 μm. Nous avons trois pics à 102 MHz, 117 MHz et 210 MHz. Nous savons que

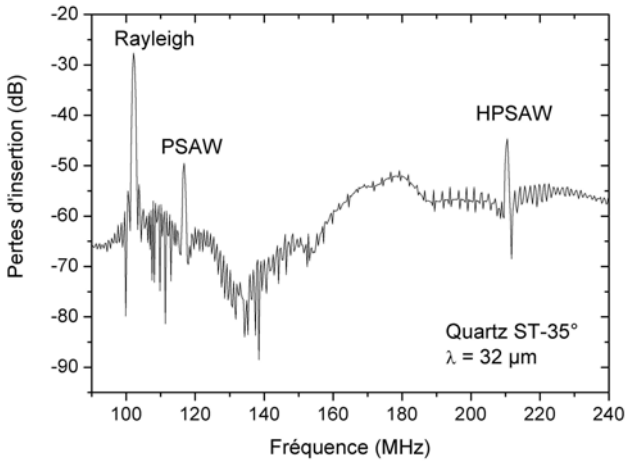


Fig. 4.5: Réponse fréquentielle d'un dispositif Quartz ST-35° de longueur d'onde 32 μm

pour une direction de propagation de 35°, le quartz ST génère une onde de Rayleigh dont la vitesse théorique est de 3275 $m.s^{-1}$. Ceci correspond au premier pic à 102 MHz ($V_{exp} = 3268\ m.s^{-1}$). En ce qui concerne les deux autres pics, nous nous sommes référés à la littérature [?, ?, ?, ?] pour les identifier. Ainsi, le pic à 117 MHz correspond à une pseudo onde acoustique de surface (PSAW : Pseudo Surface Acoustic Wave) et celui à 210 MHz à une grande pseudo onde acoustique de surface (HPSAW : High Pseudo Surface Acoustic Wave).
En ce qui concerne l'oxyde de zinc, l'onde générée est une onde de Rayleigh. En combinant les deux matériaux, nous obtenons donc principalement une onde de Rayleigh et une onde de Love issue de la PSAW à forte composante transverse du quartz ST et guidée par la couche de ZnO. Nous avons également une onde PSAW issue de la HPSAW du quartz ST. Nous pouvons voir ces différentes ondes sur la figure 4.3. Noter qu'il ne s'agit pas d'une onde de Love pure puisqu'elle n'est pas issue d'une onde transverse pure mais elle en possède les propoiétés. En effet, nous verrons dans le chapitre suivant qu'à fréquence équivalente, elle est plus sensible à la présence d'un gaz que l'onde de Rayleigh.
Enfin, pour déterminer la vitesse de l'onde à partir du pic fréquentiel, nous utilisons la formule suivante :

$$V = f\,\lambda \tag{4.43}$$

avec λ, la longueur d'onde du dispositif
f, la fréquence du pic considéré

Ceci nous permet de déterminer les vitesses fondamentales des différentes ondes. En ce qui concerne les harmoniques, nous nous basons sur la relation :

$$V = f\,\frac{\lambda}{n} \qquad\qquad pour\ kh_{ZnO} = \frac{n\,2\pi}{\lambda} h_{ZnO} \tag{4.44}$$

avec λ, la longueur d'onde du dispositif
f, la fréquence du pic considéré
n, l'ordre de l'harmonique
h_{ZnO}, l'épaisseur de ZnO

Une fois les différentes vitesses déterminées, nous vérifions qu'elles correspondent aux courbes de dispersion des vitesses théoriques en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO. Les résultats sont présentés sur la figure 4.6. Nous constatons une bonne concordance entre les points expérimentaux

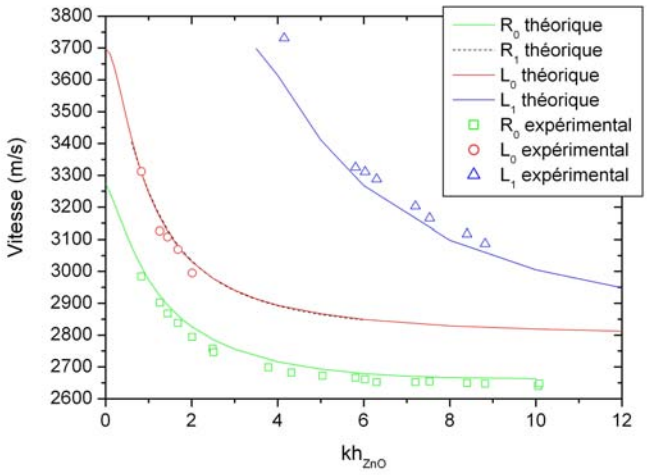


Fig. 4.6: Vitesse des ondes de Rayleigh (R) et de Love (L) dans la structure ZnO/Quartz ST-35° en fonction de kh_{ZnO}

et les prévisions théoriques. La structure ZnO/Quartz ST-35° est intéressante car elle possède deux types d'onde (Rayleigh et Love). Ainsi nous pouvons comparer leur sensibilité à un gaz donné et vérifier que l'onde de Love est plus sensible que l'onde de Rayleigh. Cette étude est d'ailleurs présentée dans le chapitre suivant. Cette structure nous a permis d'effectuer quelques tests préliminaires afin de valider certains résultats qui ont confirmé le choix de la structure ZnO/Quartz ST-90° à ondes de Love pour notre capteur de gaz.

4.4 Structure ZnO/Quartz ST-90°

La deuxième structure abordée est un substrat de quartz recouvert d'une couche de ZnO mais cette fois avec une propagation de l'onde à 90° par rapport à l'axe cristallographique X. L'intérêt de cette structure par rapport à la précédente est qu'en plus d'une onde de Rayleigh classique, nous avons une onde de Love pure obtenue par la génération d'une onde transverse grâce au quartz et guidée par la couche de ZnO [**?**, **?**]. Cette structure a d'ailleurs fait l'objet d'une étude par l'équipe de M. Kalentar-Zadeh [?] au travers de laquelle, ils ont montré que la combinaison ZnO/Quartz ST-90° offrait un meilleur K^2 et une sensibilité à l'effet de masse plus élevée que la combinaison SiO_2/Quartz ST-90° classiquement utilisée. Ils ont ensuite montré la possibilité d'utiliser la structure ZnO/Quartz ST-90° recouverte d'une couche sensible d'or en tant que capteur biologique d'immunoglobuline (IgG) [?]. Nous présentons dans ce qui suit, l'étude que nous avons menée sur cette structure afin de mettre en évidence et de comprendre les phénomènes de propagation des ondes y siégeant, ceci devant nous permettre d'appréhender la structure de

base de notre capteur de gaz.

4.4.1 Considérations théoriques préliminaires

Vitesse de phase

A partir des programmes de simulation développés, nous avons tracé sur la figure 4.7 la vitesse de phase de l'onde de Rayleigh et de l'onde de Love, pour différents modes de propagation, en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO, kh_{ZnO} ($kh_{ZnO} = \frac{2\pi}{\lambda} h_{ZnO}$, avec h_{ZnO} l'épaisseur de ZnO). Le mode fondamental ainsi que certains modes supérieurs, ordre 1 pour l'onde de Rayleigh,

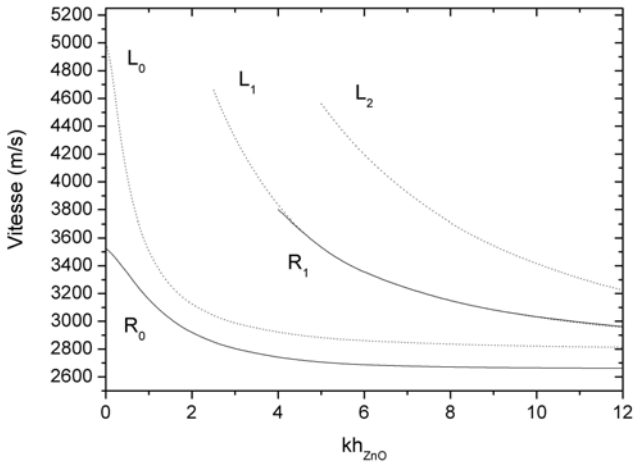


Fig. 4.7: Vitesse de phase théoriques des ondes de Rayleigh (R) et de Love (L) de la structure ZnO/Quartz ST-90° en fonction de l'épaisseur normalisée kh_{ZnO}

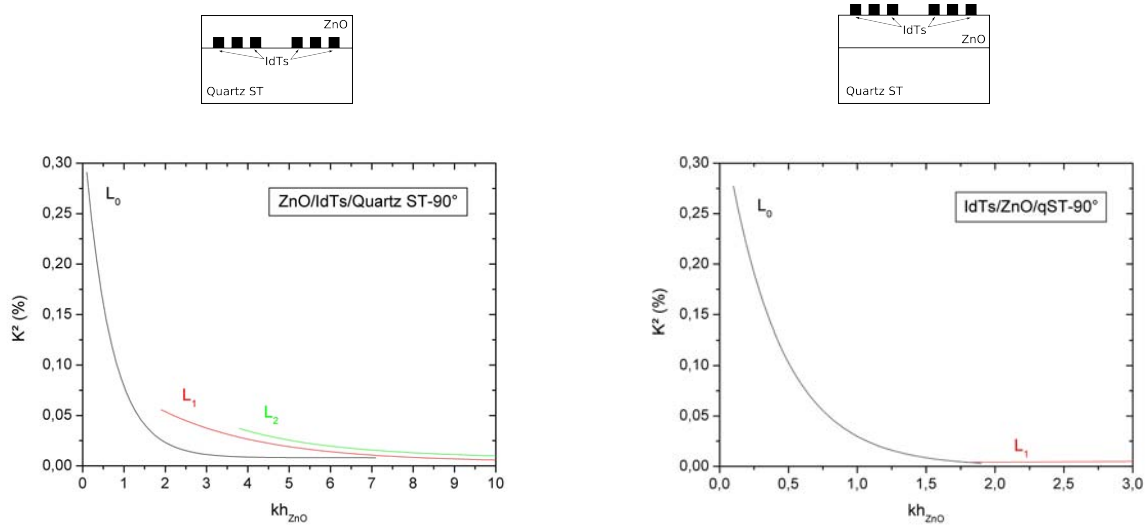
ordre 1 et 2 pour l'onde de Love), sont représentés.
En ce qui concerne l'onde de Rayleigh, nous remarquons que, de manière classique, la vitesse de phase diminue lorsque l'épaisseur normalisée de ZnO augmente.
En ce qui concerne l'onde de Love, nous constatons que la vitesse est bien comprise entre la vitesse de l'onde de volume transverse du quartz ($V_s = 4996\ m/s$) et la vitesse de l'onde de volume transverse du ZnO ($V_c = 2578\ m/s$). La vitesse de l'onde diminue lorsque l'épaisseur de couche guidante augmente, ceci s'explique en considérant le caractère guidé de l'onde de Love. En effet, l'onde est générée dans le quartz et guidée dans la couche de ZnO. Si celle-ci est absente, on retrouve l'onde de volume du quartz de vitesse V_s mais plus on augmente l'épaisseur de la couche guidante, plus le "guidage" est efficace et plus on se rapproche de l'onde de volume du ZnO. Ceci se traduit par le fait que V_c soit une limite asymptotique de la vitesse de phase de l'onde de Love. Nous remarquons également que pour une même épaisseur de ZnO, la vitesse augmente avec l'ordre du mode mais que toutes les épaisseurs ne permettent pas de générer tous les modes. Ce résultat classique a été également mis en évidence au cours des travaux de thèse de C. Zimmermann [**?**]. Ces travaux concernent la structure SiO_2/Quartz ST-90° mais par rapport à la structure développée ici, l'épaisseur de SiO_2 nécessaire pour obtenir un dispositif multimode est plus importante. En effet, dans le cas du SiO_2, il est mentionné qu'il faut, pour un dispositif travaillant à une longueur d'onde de $40\mu m$, au moins $25\mu m$ d'épaisseur de couche pour obtenir le mode de propagation d'ordre 1. Si l'on considère la structure à base de quartz, nous voyons d'après la figure (4.11) que le mode de propagation d'ordre 1 apparait pour une épaisseur normalisée kh_{ZnO} de 2,1. Ce

qui correspond, pour une longueur d'onde de $40\mu m$, à une épaisseur de ZnO d'environ 14 μm. Cette valeur est bien plus acceptable d'un point de vue contraintes technologiques surtout si l'on travaille à des longueurs d'onde moins élevées. Pour se fixer les idées, cela revient, en utilisant une longueur d'onde de $4\mu m$ tout à fait réalisable par photolithographie conventionnelle, à déposer une couche de ZnO de $1,5\mu m$.

Maintenant que nous avons une idée des ondes et de leurs modes se propageant dans la structure, considérons leur potentialité d'obtention. Pour cela nous nous basons sur le coefficient de couplage électromécanique K^2 en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO.

Coefficient de couplage électromécanique K^2

Pour des raisons évoquées précédemment (chapitre 1), l'onde de Love est celle qui nous intéresse particulièrement pour l'application capteur de gaz. C'est pourquoi, nous nous intéressons à l'évolution du coefficient de couplage électromécanique de ses trois premiers modes de propagation. Cette évolution dépend de l'emplacement choisi pour les transducteurs interdigités (IdTs). Nous présentons donc sur la figure 4.8, pour les deux configurations possibles, la variation du coefficient de couplage électromécanique des trois premiers modes de propagation de l'onde de Love en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO. Pour les deux structures, nous remarquons que, de



(a) (b)

Fig. 4.8: Coefficient de couplage électromécanique des trois premiers modes de propagation de l'onde de Love en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO pour les deux configurations possibles : (a) ZnO/IdTs/Quartz, (b) IdTs/ZnO/Quartz

manière générale, le coefficient de couplage électromécanique de l'onde de Love diminue quand l'épaisseur normalisée de ZnO augmente. Pour la structure IdTs/ZnO/Quartz ST-90° la courbe du mode 2 n'apparait pas car les valeurs du K^2 sont très faibles. Nous constatons également que le mode fondamental de propagation offre le K^2 le plus élevé. C'est d'ailleurs le seul qui permet d'obtenir des valeurs de K^2 supérieures à celle du quartz ST-90° nu. C'est pourquoi, nous décidons de consacrer la suite de l'étude au mode fondamental de l'onde de Love. D'autant plus que si l'on considère les courbes de dispersion de la vitesse en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO de la figure 4.7, nous observons que le mode fondamental offre des vitesses de propagation du même ordre que celles des modes supérieurs.

Au vu des valeurs de K^2 du mode fondamental de l'onde de Love en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO, nous restreignons l'étude à des valeurs de kh_{ZnO} variant de 0 à 2. Nous réalisons donc des dispositifs satisfaisant cette condition.

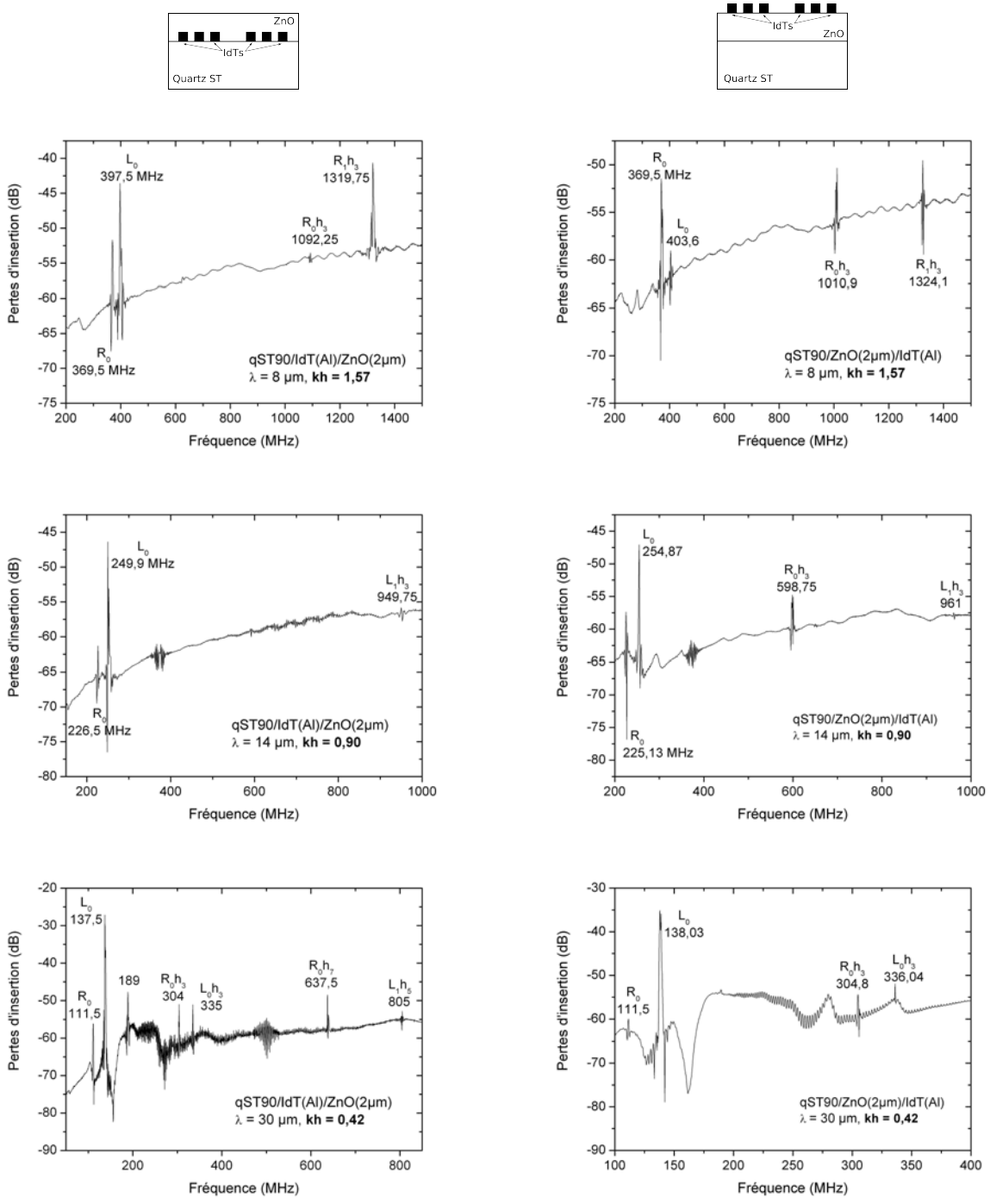
4.4.2 Résultats expérimentaux

Dispositifs réalisés

Les dispositifs réalisés afin de confirmer le type d'ondes existant et de tracer les courbes de dispersion de la vitesse sont constitués d'un substrat de quartz de coupe ST recouvert d'un film de ZnO d'une épaisseur de 2 μm. Une fois encore, afin d'obtenir plusieurs valeurs de kh_{ZnO}, nous avons développé par photolithographie des dispositifs de différentes longueurs d'onde. Ainsi avec une gamme de longueurs d'onde allant de 6 μm à 30 μm, nous couvrons une gamme de kh_{ZnO} de 0,42 à 2,09. En utilisant les harmoniques, nous pouvons même étendre l'étude jusqu'à une valeur de kh_{ZnO} de 14. En ce qui concerne l'emplacement des IdTs, nous avons réalisé les deux configurations possibles : à la surface de la couche de ZnO et à l'interface ZnO/Quartz, ceci pour observer les différences éventuelles dues notamment à des valeurs de K^2 différentes.

Réponse fréquentielle

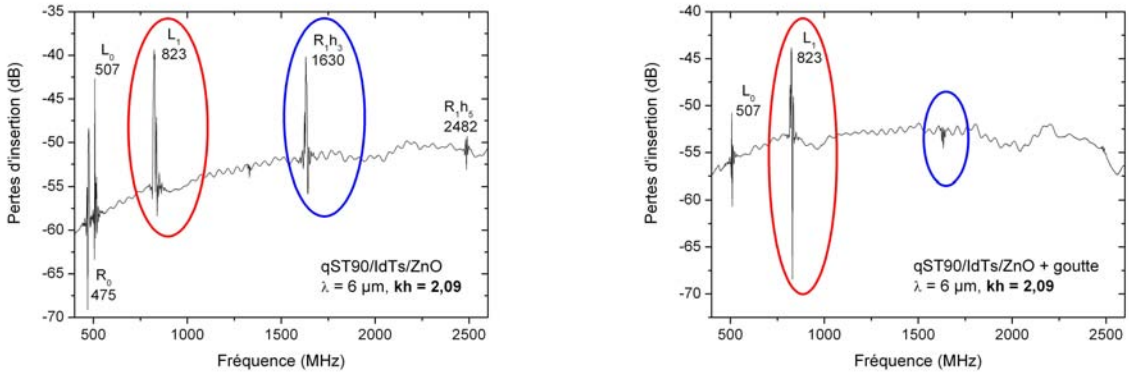
Nous présentons sur la figure 4.9, un exemple de réponses fréquentielles à large spectre obtenues à l'aide de ces dispositifs, une série pour la structure ZnO/IdTs/Quartz et une autre avec les mêmes longueurs d'onde pour la structure IdTs/ZnO/Quartz. Tout d'abord, les réponses fréquentielles obtenues confirment bien la présence des deux types d'onde prévues : une onde de Rayleigh et une onde de Love. Pour chacune de ces ondes, on observe des harmoniques ainsi que des modes supérieurs de propagation. A partir de chacune des réponses fréquentielles obtenues, nous avons tracé la vitesse de phase de l'onde de Rayleigh et de l'onde de Love, pour différents modes de propagation, en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO. Ceci nous a permis de confronter les valeurs expérimentales obtenues aux valeurs théoriques issues de la simulation numérique (cf. figure 4.11). Nous pouvons constater une bonne concordance entre les points expérimentaux et les prévisions théoriques. Cependant, l'identification des pics des réponses fréquentielles n'est pas toujours évidente, notamment en ce qui concerne la vitesse du mode 1 de propagation de l'onde de Rayleigh et de l'onde de Love. En effet, sur la figure 4.11 nous voyons qu'à partir d'une épaisseur normalisée de ZnO de 4, les courbes coïncident. Pour palier ce problème, nous nous sommes servis de la nature même des deux ondes et qui fait que l'onde de Love est utilisée pour les capteurs de liquide contrairement à l'onde de Rayleigh. L'onde de Love étant une onde totalement transverse avec l'énergie confinée à la surface, elle est faiblement atténuée dans les liquides. L'onde de Rayleigh, quant à elle, possède une composante verticale très vite atténuée par les liquides dans nos conditions d'utilisation (faible puissance et surface non hydrophobe). Nous avons donc déposé une goutte d'eau déionisée de volume fixe sur le chemin de propagation des ondes et nous avons relevé les nouvelles réponses fréquentielles. A titre d'illustration, nous présentons sur la figure 4.10, les réponses fréquentielles avec et sans goutte d'eau déionisée, pour un dispositif de configuration ZnO/IdTs/Quartz ST-90° et d'une longueur d'onde de 6μm. Nous voyons clairement l'effet du liquide sur la propagation de l'onde en fonction de sa nature. En effet, sans la goutte, nous voyons que le troisième harmonique du mode 1 de l'onde de Rayleigh possède un pic dont l'atténuation et le taux de réjection sont équivalents à celui du mode 1 de l'onde de Love. Par contre, au contact du liquide, il se trouve particulièrement atténué par rapport à celui de l'onde de Love. Les points obtenus par ces courbes sont mis en évidence dans la courbe de dispersion de la vitesse de la figure 4.11 (points entourés). Cette petite expérience nous a donc facilité l'identification des pics des différentes réponses fréquentielles.



(a) (b)

Fig. 4.9: Réponses fréquentielles de dispositifs à ondes élastiques de surface à base de la structure ZnO/Quartz ST-90° pour différentes valeurs de kh_{ZnO} et pour les deux configurations possibles : (a) ZnO/IdTs/Quartz, (b) IdTs/ZnO/Quartz

Intéressons-nous, maintenant, plus particulièrement à la prédominance de l'un ou de l'autre type d'onde en fonction de l'épaisseur normalisée mais aussi de l'emplacement des IdTs. Nous entendons par prédominance, l'intensité (réjection) des pics de fréquence la plus forte et l'atténuation



(a) (b)

Fig. 4.10: Réponses fréquentielles d'un dispositif de configuration ZnO/IdTs/Quartz ST-90° et d'une longueur d'onde de $6\mu m$ sans (a) et avec (b) goutte d'eau déionisée

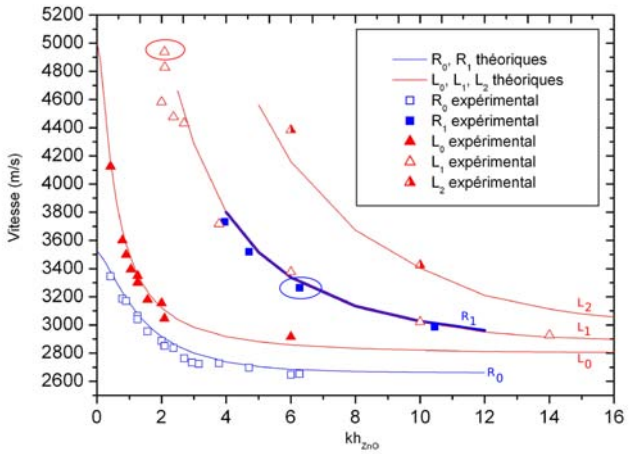
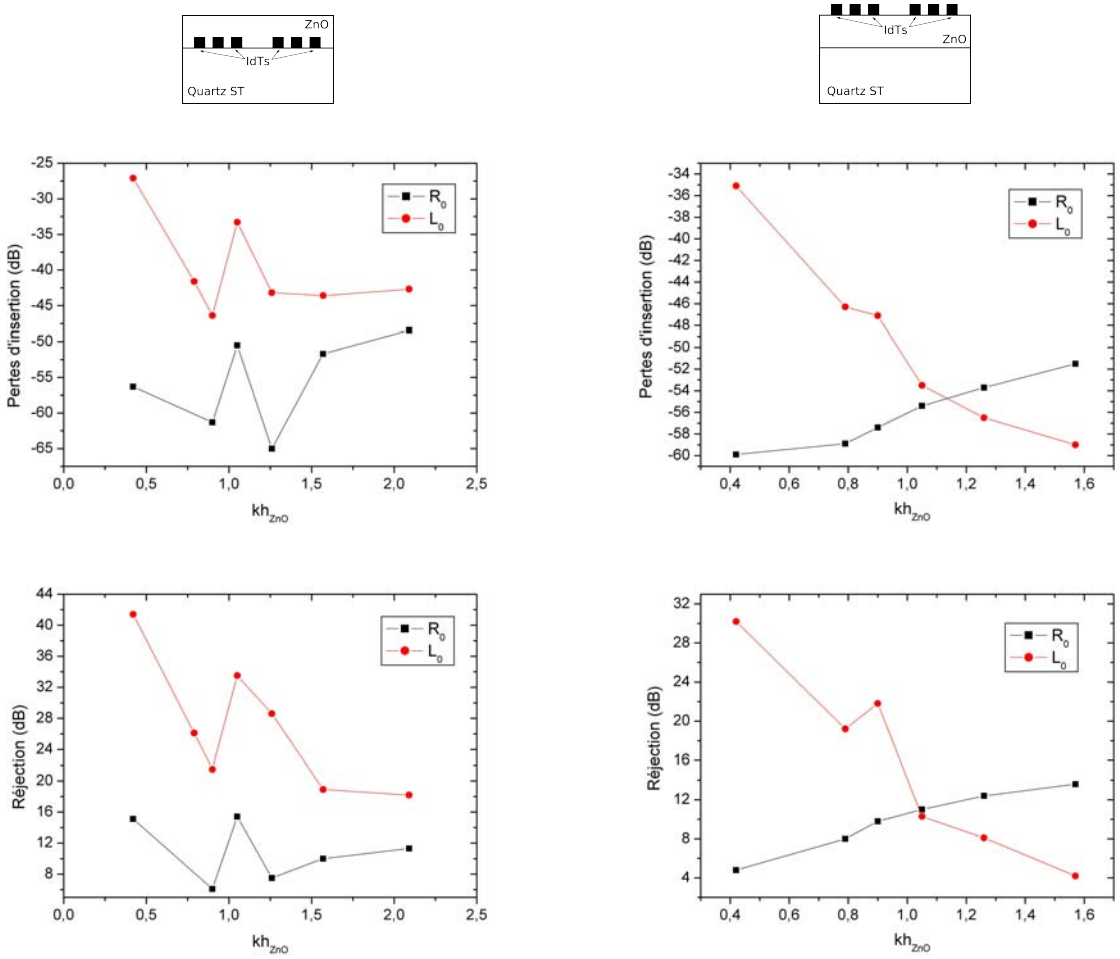


Fig. 4.11: Vitesse de phase des ondes présentes dans la structure ZnO/Quartz ST-90° en fonction de l'épaisseur normalisée kh_{ZnO}

la plus faible. Pour cela, il faut se baser sur les réponses fréquentielles en partie présentées sur la figure 4.9. A partir de ces réponses, nous avons tracé, pour chaque structure (IdTs/ZnO/Quartz et ZnO/IdTs/Quartz), les pertes d'insertion et le taux de réjection du mode de propagation 0 de chacune des ondes en fonction de l'épaisseur normalisée. Les résultats sont présentés sur la figure 4.12. Nous observons que dans la gamme de kh_{ZnO} considérée, le comportement des deux structures n'est pas le même.

Pour la structure ZnO/IdTs/Quartz, nous relevons des fluctuations des pertes d'insertion et du taux de réjection pour les deux ondes sans vraiment pouvoir déceler un comportement quelconque en fonction de l'augmentation de l'épaisseur normalisée de ZnO. Ceci peut être attribué à une technologie de fabrication plus délicate à réaliser dans le cas de la configuration IdTs à l'interface augmentant ainsi la dispersion technologique.

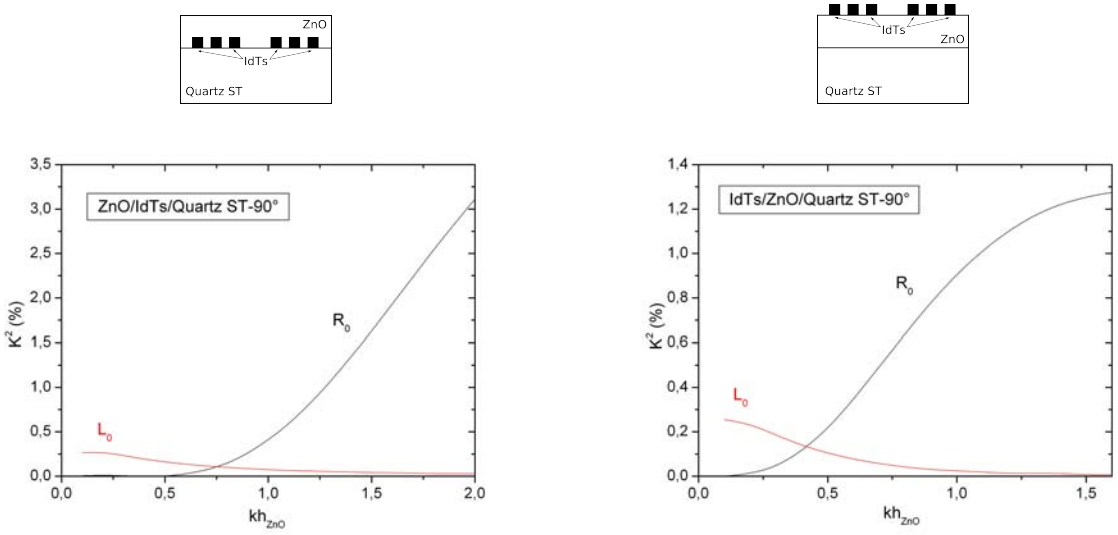
Par contre, en ce qui concerne la structure IdTs/ZnO/Quartz, nous remarquons qu'à la fois les



(a) (b)

Fig. 4.12: Pertes d'insertion et taux de réjection en fonction de l'épaisseur normalisée kh_{ZnO} pour les deux configurations possibles : (a) ZnO/IdTs/Quartz, (b) IdTs/ZnO/Quartz

pertes d'insertion et le taux de réjection augmentent pour l'onde de Rayleigh et diminuent pour l'onde de Love quand l'épaisseur normalisée de ZnO augmente. Ceci signifie que pour une valeur de kh_{ZnO} comprise entre 1,05 et 1,1, nous avons inversion de la prédominance de l'onde. Pour un kh_{ZnO} compris entre 0 et 1,1, l'onde de Love est plus intense que l'onde de Rayleigh tandis que pour un kh_{ZnO} supérieur à 1,1, l'onde de Rayleigh est plus intense que l'onde de Love. Pour expliquer ces résultats, nous nous reportons tout naturellement aux courbes de variations du coefficient de couplage électromécanique K^2 en fonction de l'épaisseur normalisée kh_{ZnO}. Ces courbes sont présentées sur la figure 4.13. Dans la gamme de kh_{ZnO} considérée, nous voyons que pour les deux structures, le coefficient de couplage électromécanique K^2 diminue pour l'onde de Love et augmente pour l'onde de Rayleigh lorsque l'épaisseur normalisée de ZnO augmente. Ce qui une fois encore est en adéquation avec le caractère guidé de l'onde de Love et le fait que plus on augmente la couche de ZnO, plus on a tendance à favoriser la propagation de l'onde de Rayleigh générée par ce dernier. Si l'on compare maintenant ces constatations aux courbes obtenues précédemment (cf. figure 4.12), nous voyons que pour la structure IdTs/ZnO/Quartz, les résultats concordent. Cependant la valeur théorique de kh_{ZnO} pour laquelle le K^2 des deux ondes est identique (kh_{ZnO}



(a) (b)

Fig. 4.13: Coefficient de couplage électromécanique K^2 du mode fondamental de l'onde de Rayleigh et de l'onde de Love en fonction de l'épaisseur normalisée kh_{ZnO} pour les deux configurations possibles : (a) ZnO/IdTs/Quartz, (b) IdTs/ZnO/Quartz

= 0,42) ne correspond pas tout à fait à celle pour laquelle les pertes d'insertion et le taux de réjection sont les mêmes ($kh_{ZnO} = 1{,}1$). En ce qui concerne la structure ZnO/IdTs/Quartz, nous n'observons pas de valeur de kh_{ZnO} pour laquelle la prédominance des ondes s'inverse. Bien que ce ne soit pas à priori le cas si l'on regarde la courbe de dispersion du K^2 en fonction de kh_{ZnO}, nous pouvons penser que c'est parce que cette valeur de kh_{ZnO} d'inversion n'est pas comprise dans le domaine d'épaisseur normalisée considéré.
Au final, nous pouvons dire d'après les résultats expérimentaux (figure 4.12) que pour :

- La structure IdTs/ZnO/Quartz, et pour :
  - $0 < kh_{ZnO} < 1,1$, l'onde de Love est la plus intense
  - $1,1 < kh_{ZnO}$, l'onde de Rayleigh est la plus intense
- La structure ZnO/IdTs/Quartz, et pour :
  - $0 < kh_{ZnO} < kh_{lim}$, l'onde de Love est la plus intense
  - $kh_{lim} < kh_{ZnO}$, l'onde de Rayleigh est la plus intense

avec kh_{lim} la valeur de kh_{ZnO} limite pour laquelle on observe une inversion de la prédominance entre les deux ondes. Nous savons que kh_{lim} est supérieure à 2,1 valeur maximale du domaine de kh_{ZnO} observé.
Les différences de prédominance d'ondes en fonction de l'emplacement des IdTs et de la valeur de l'épaisseur normalisée sont intéressantes car elles permettent d'imaginer la réalisation d'un dispositif combinant, dans un fonctionnement optimal, les deux types d'ondes (Rayleigh et Love) avec l'utilisation de l'une ou l'autre en fonction des besoins.

Avant d'aborder l'étude d'un critère essentiel dans la réalisation d'un capteur de gaz, nous souhaitons revenir sur un dispositif en particulier. Il s'agit d'un dispositif de configuration ZnO/IdTs/Quartz et d'une longueur d'onde de 6 μm correspondant à un kh_{ZnO} de 2,09. Il a été réalisé d'une part parce qu'il fait partie de la gamme d'épaisseur normalisée de ZnO étudiée et d'autre part parce qu'il nous permet d'observer les deux premiers modes de propagation de l'onde de Love simultanément. En effet, si l'on se reporte à la courbe d'évolution du K^2 des premiers modes de propagation de l'onde de Love en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO (cf. figure 4.14), nous observons que

pour une valeur de kh_{ZnO} de 2,09, les modes 0 et 1 sont présents. Nous voyons également que le

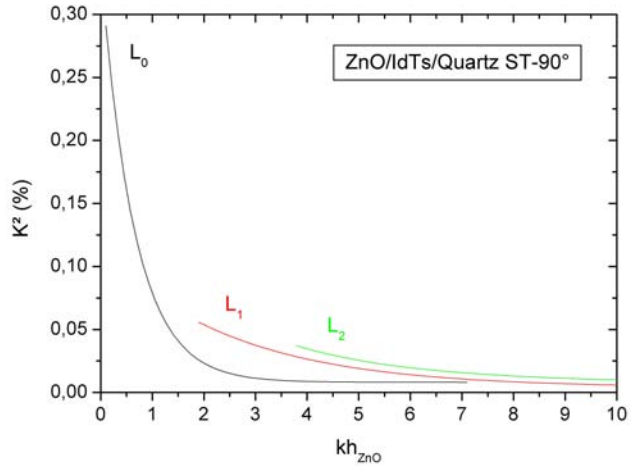


Fig. 4.14: Coefficient de couplage électromécanique des trois premiers modes de propagation de l'onde de Love en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO pour la configuration ZnO/IdTs/Quartz

K^2 du mode 1 est supérieur à celui du mode fondamental de propagation. Ces observations sont en accord avec la réponse fréquentielle obtenue et présentée sur la figure 4.15. Nous voyons, en effet,

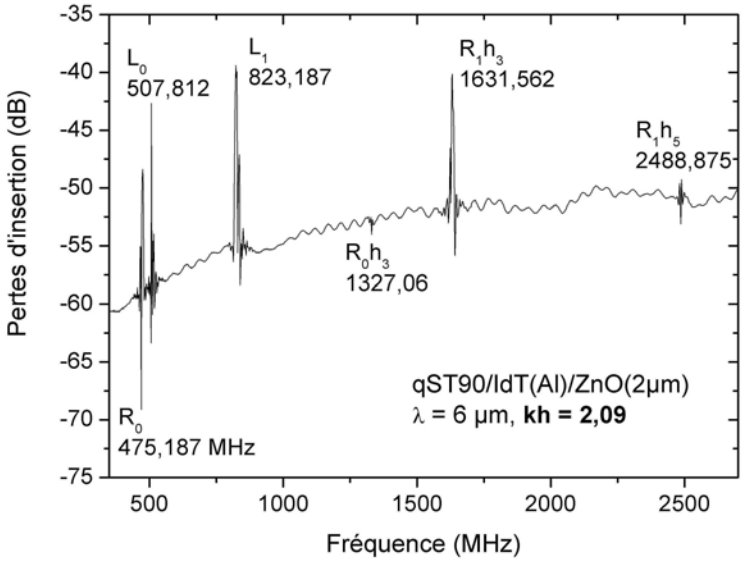


Fig. 4.15: Réponse fréquentielle à spectre large d'un dispositif de la structure ZnO/IdTs/Quartz ST-90° et d'une longueur d'onde de $6\mu m$

les deux pics à 507,8 MHz et 823,2 MHz correspondant respectivement au mode de propagation 0 et 1 de l'onde de Love. Nous remarquons également que le mode 1 est moins atténué que le mode 0, là encore ceci correspond aux prévisions issues du coefficient de couplage électromécanique. Cependant, pour les raisons évoquées précédemment et pour des effets de température considérés dans ce qui suit, nous n'avons pas exploité davantage le mode 1 de propagation de l'onde de Love.

Maintenant que nous connaissons le type d'ondes présentes dans la structure ZnO/Quartz ST-90° et que nous les avons caractérisés avec notamment la dispersion de leur vitesse de phase en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO, nous pouvons aborder un critère important concernant les capteurs, et en particulier les capteurs de gaz : l'influence de la température.

Coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température

Nous avons vu, au cours de la partie théorique, qu'une variation de température, de par la nature du capteur, induit une variation de fréquence. Cette variation de fréquence est bien évidemment un effet parasite dans le cas d'un capteur de gaz puisqu'elle vient s'ajouter à une éventuelle variation due à la détection d'espèces gazeuses dans l'atmosphère du capteur. C'est pourquoi nous avons tenté d'optimiser cette structure à ondes de Love vis-à-vis de la température. Pour s'affranchir d'éventuels effets parasites dus à la température, plusieurs solutions sont envisageables : réguler en température les capteurs pendant la détection, fonctionner en différentiel avec une ligne à retard en référence, rechercher des structures peu sensibles à la température ... C'est cette dernière approche que nous avons choisie à cause de la nature des matériaux intervenant dans la structure. En effet, une combinaison adéquate du substrat de quartz coupe ST et de la couche de ZnO doit nous permettre d'annuler ou au moins de minimiser le coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température TCF. Le TCF permet de caractériser le comportement en température du capteur. Nous avons donc, par la simulation numérique, tracé l'évolution du TCF des premiers modes de propagation de l'onde de Love en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO (cf. figure 4.16). Le TCF a été calculé pour une température variant de 25° C à 35° C, ce qui correspond à la plage classique de fonctionnement à température ambiante des dispositifs. Nous voyons que pour chacun des modes de propagation, le TCF diminue lorsque l'épaisseur nor-

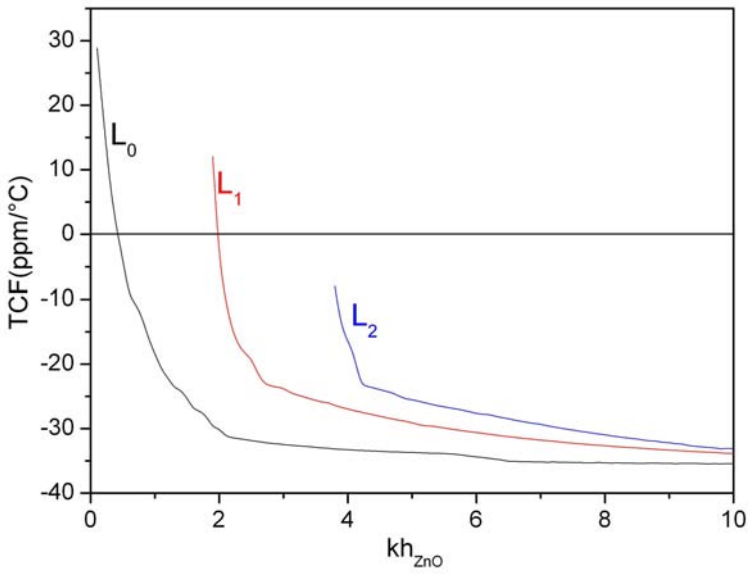


Fig. 4.16: Evolution du TCF de l'onde Love dans la structure ZnO/Quartz ST-90° en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO

malisée de ZnO augmente. Mais en ce qui concerne le mode 2 de propagation, nous remarquons que le TCF est toujours négatif et ne permet donc pas une éventuelle compensation. Pour les modes 0 et 1, une compensation est, en théorie, possible puisqu'ils partent tous les deux d'un TCF positif pour finir, pour des valeurs de kh_{ZnO} élevées, avec un TCF négatif. Cependant, en

observant attentivement le mode 1, nous nous rendons compte que la pente de la droite approximant l'évolution du TCF en fonction du kh_{ZnO} dans la zone autour de la valeur nulle est très raide. Ceci se traduit par de très faibles variations de kh_{ZnO} pour passer d'un TCF positif à un TCF négatif. Pour se donner une idée ; pour un $kh_{ZnO} = 1,9$, le TCF est de 12 ppm/°C alors que pour un $kh_{ZnO} = 2$, le TCF est de -4 ppm/°C. Ce qui nous donne pour une variation de kh_{ZnO} de 0,1, c'est-à-dire une variation d'épaisseur de ZnO de 380 nm pour une longueur d'onde de 24 μm, une variation de TCF de 16 ppm/°C. D'aussi faibles variations de kh_{ZnO}, nécessaires à l'obtention d'une compensation en température sont impossibles à mettre en œuvre de par l'incertitude sur l'épaisseur de la couche de ZnO. Cette difficulté, voire impossibilité, à obtenir une compensation en température, nous conforte dans le choix de ne pas exploiter davantage le mode 1 de propagation de l'onde de Love. Par contre, en ce qui concerne le mode fondamental, la compensation en température semble réalisable étant donné que les variations de TCF autour de la valeur nulle sont moins brutales. La valeur de kh_{ZnO} théorique permettant une compensation en température se situe entre 0,4 et 0,5. Voyons ce que nous donne les résultats expérimentaux.

La figure 4.17 présente la variation relative de fréquence en fonction de la température du mode fondamental de propagation de l'onde de Love pour différentes valeurs d'épaisseur normalisée de ZnO ainsi que pour l'onde transverse du substrat de Quartz ST-90° (ce qui correspond à une valeur de kh_{ZnO} nulle). Comme nous nous y attendions grâce à la courbe théorique (4.16), nous

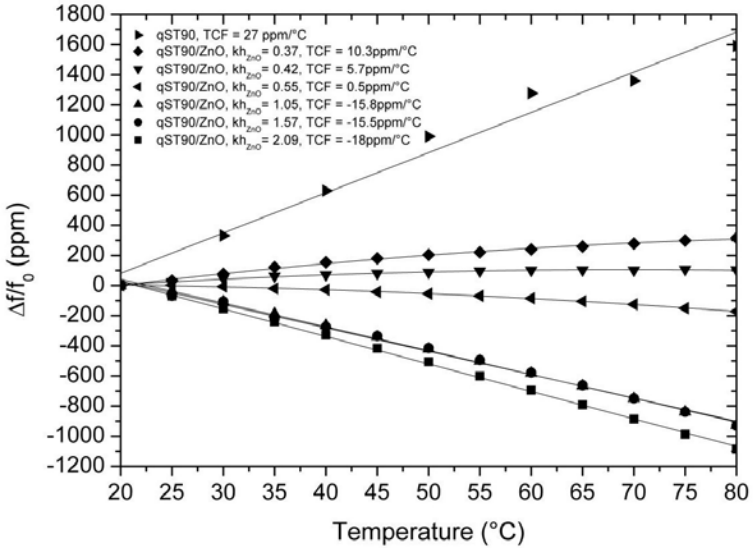


Fig. 4.17: Variation relative de fréquence en fonction de la température pour le mode fondamental de l'onde Love dans la structure ZnO/Quartz ST-90° pour différentes épaisseurs normalisées de ZnO

remarquons que pour de faibles valeurs de kh_{ZnO}, le TCF est positif tandis que pour des valeurs de kh_{ZnO}, il devient négatif. Ceci est tout à fait logique puisqu'on part d'un substrat de quartz ST-90° avec un TCF positif (27 $ppm/°C$) et plus on ajoute de ZnO, plus on tend vers son TCF à valeur négative (-35 $ppm/°C$). Avec cette évolution, nous avons forcément une valeur de kh_{ZnO} pour laquelle le TCF est quasiment nul. Nous l'obtenons pour $kh_{ZnO} = 0,55$. C'est donc pour cette valeur d'épaisseur normalisée de ZnO que le dispositif est le moins sensible à la température. Pour une analyse plus précise, nous comparons les valeurs expérimentales obtenues aux valeurs théoriques. Nous présentons le résultat sur la figure 4.18. Hormis les deux derniers points dont les valeurs mesurées sont légèrement supérieures aux valeurs estimées, nous pouvons dire que les résultats théoriques et expérimentaux sont en bonne adéquation.

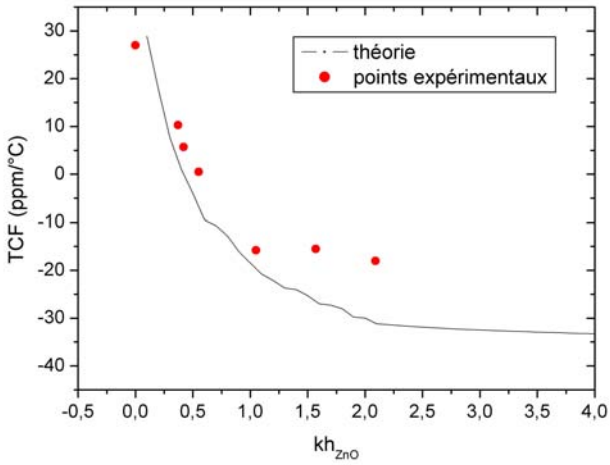


Fig. 4.18: Evolution du TCF du mode fondamental de l'onde Love dans la structure ZnO/Quartz ST-90° en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO, comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales

Maintenant que nous avons évalué l'influence de l'épaisseur de couche guidante sur la sensibilité à la température du dispositif, voyons ce qu'il en est de la sensibilité à l'effet de masse.

Sensibilité à l'effet de masse

Nous avons vu au cours de l'étude bibliographique que les dispositifs à ondes de Love possèdent une épaisseur optimale de couche guidante pour laquelle la sensibilité à l'effet de masse est maximale. Nous allons donc la déterminer dans le cas de notre structure. Pour cela, nous nous basons sur l'approche développée par McHale *et al.* [**?**]. L'idée est de considérer que la couche sensible correspond à une fine couche du même matériau que la couche guidante. Cette méthode est pratique pour déterminer la sensibilité à l'effet de masse d'une structure dont on ne connaît pas forcément à l'avance la couche sensible utlisée ou ses paramètres. Ainsi, ils ont montré que l'on peut déterminer la sensibilité à l'effet de masse d'une structure à ondes de Love par la formule :

$$S_m = \frac{1}{\rho_l}\left[\frac{1-v_p^2/v_0^2}{1-v_l^2/v_0^2}\right]\frac{f_0}{v_l}\left(\frac{d\,lnv}{dz}\right)_{z=z_0} \tag{4.45}$$

avec ρ_l, la masse volumique de la couche guidante
v_p, la vitesse transverse dans la couche sensible
v_l, la vitesse transverse dans la couche guidante
v_0, la vitesse de l'onde dans la structure
f_0, la fréquence du dispositif
$z = kh_{ZnO}$ dans notre cas

Avec les considérations énoncées précédemment, $v_p = v_l$, l'équation 4.45 se simplifie pour donner la sensibilité à l'effet de masse de la structure dans le cas général. Dans le cas de la structure ZnO/Quartz ST-90°, nous obtenons la courbe présentée sur la figure 4.19. Nous remarquons que la sensibilité à l'effet de masse augmente en fonction de l'épaisseur normalisée jusqu'à une valeur maximale correspondant à un kh_{ZnO} de 0,23 puis diminue. Nous remarquons que la valeur optimale

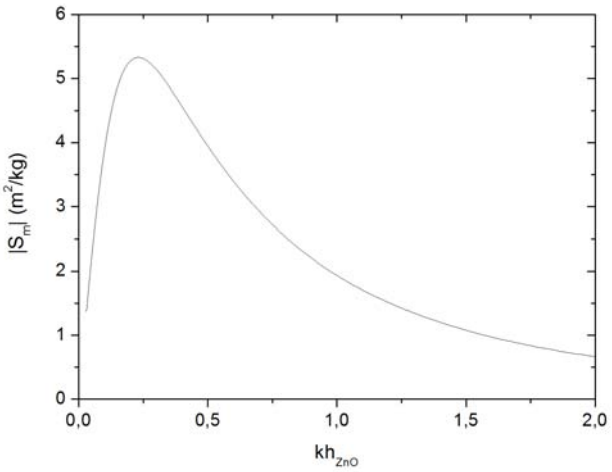


Fig. 4.19: Sensibilité à l'effet de masse en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO pour la structure ZnO/Quartz ST-90°

de kh_{ZnO} dans le cas de la sensibilité à l'effet de masse ne correspond pas à celle nécessaire à une sensibilité minimale à la température. Il faut donc faire un compromis entre les deux valeurs de kh_{ZnO} obtenues. Nous présentons sur la figure 4.20, les deux courbes en fonction de l'épaisseur normalisée : la sensibilité à l'effet de masse et le TCF. Comme nous l'avons déjà signalé, une légère

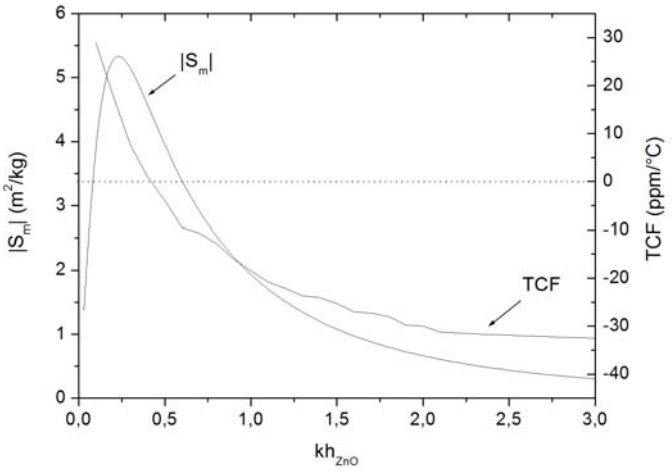


Fig. 4.20: Sensibilité à l'effet de masse et variation du TCF en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO pour la structure ZnO/Quartz ST-90°

variation du kh_{ZnO} entraîne une importante variation du TCF, c'est pourquoi nous décidons de réaliser une structure avec un kh_{ZnO} de 0,55 offrant une faible sensibilité à la température et une sensibilité à l'effet de masse tout à fait convenable. En effet, pour un kh_{ZnO} de 0,55 la sensibilité à l'effet de masse est de 3,7 m^2/kg au lieu de 5,3 m^2/kg pour la valeur maximale.

Choix de la configuration

Au vu de tous ces résultats, nous nous proposons de choisir entre les deux configurations possibles : IdTs à la surface du ZnO et IdTs à l'interface ZnO/Quartz. En ce qui concerne la vitesse de l'onde, les deux configurations offrent les mêmes valeurs. Pour ce qui est du coefficient de couplage électromécanique, quelques soient les valeurs de kh_{ZnO}, celui de la configuration avec les IdTs en interface est plus élevé (figure 4.8). Ce qui nous donne, si l'on se reporte à la figure 4.12, des pertes d'insertion moins élevées. Malgré la dispersion technologique plus importante sur la configuration avec les IdTs en interface, nous la sélectionnons car elle possède un meilleur K^2 quelque soit la valeur de kh_{ZnO} et surtout parce que la couche de ZnO permet de protéger les IdTs lors des tests sous gaz. En effet, le ZnO est un matériau isolant et stable ce qui rend possible l'utilisation de couches sensibles conductrices recouvrant entièrement les transducteurs et évite la dégradation de ces derniers en présence de certains gaz.
Grâce à l'étude sur l'influence de la température, nous savons que pour obtenir un dispositif très peu sensible à celle-ci nous devons travailler avec une épaisseur normalisée de ZnO de 0,55. Nous choisissons de réaliser des dispositifs avec une longueur d'onde de 24 μm ce qui est un bon compromis entre une longueur d'onde la plus faible possible pour obtenir une vitesse élevée et une longueur d'onde élevée qui facilite la réalisation technologique. Pour obtenir une valeur de kh_{ZnO} de 0,55 (pour la compensation en température), en utilisant une longueur d'onde de 24 μm, nous devons déposer une couche de ZnO de $2,1$ μm d'épaisseur.
En ce qui concerne la géométrie des transducteurs, nous avons opté pour un faible gap (200 μm) à cause des fortes pertes de propagation dans la direction perpendiculaire à l'axe cristallographique X dans le quartz ST, une ouverture W élevée (4220 μm) et un nombre de paires de doigts relativement important (60 paires) pour augmenter l'énergie de l'onde. Un schéma du dispositif est représenté sur la figure 4.21. Maintenant que nous avons fixé et étudié la structure de base de

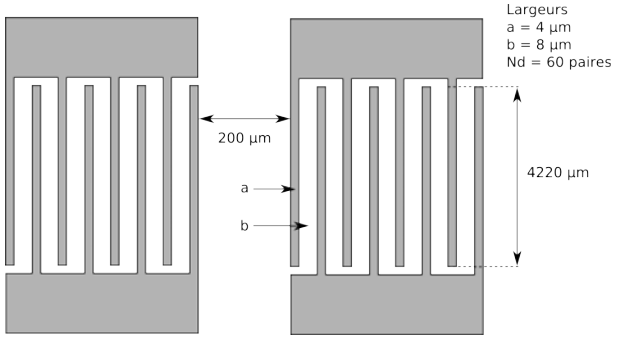


Fig. 4.21: Schéma des transducteurs des dispositifs pour les test sous gaz

notre capteur, nous pouvons nous concentrer sur le choix de la couche sensible, ses caractéristiques et son mode de dépôt.

4.5 Ajout d'une couche sensible polymère à la structure ZnO/Quartz ST-90°

4.5.1 Choix de la couche sensible

Pour détecter des composés en milieux gazeux, les dispositifs à ondes de Love doivent être recouverts d'une couche sensible. La couche choisie doit présenter la plus grande affinité possible avec le composé à détecter afin d'obtenir une bonne sensibilité. En ce qui concerne la sélectivité,

critère le plus difficile à atteindre, on l'améliore, en général, en travaillant avec un système matriciel de capteurs. Plusieurs capteurs recouverts de couches sensibles différentes sont utilisés simultanément. Les couches aux propriétés différentes ne réagissent pas de la même manière en présence de l'espèce à détecter et en recoupant les informations par traitement informatique (Analyse en Composantes Principales ACP, réseaux neuronaux ...), on parvient plus facilement à déterminer l'espèce gazeuse mais surtout à différencier deux espèces qui auraient le même comportement face à une seule couche sensible.
Les couches sensibles le plus généralement utilisées pour les capteurs à ondes élastiques de surface sont les polymères. En effet, ils offrent une grande variété de propriétés ainsi qu'une importante adaptabilité par traitement chimique. Pour obtenir une bonne sensibilité du capteur, le polymère choisi doit présenter une grande affinité avec le gaz à détecter. Cette affinité est liée aux interactions moléculaires existant entre le polymère et l'espèce. Nous souhaitons de plus que les phénomènes mis en jeu soient réversibles de manière à pouvoir utiliser le capteur plusieurs fois. C'est pourquoi, il faut favoriser les interactions de faible, voire moyenne énergie (physisorption, type liaison de Van der Waals). Une méthode classiquement utilisée pour évaluer l'affinité d'un polymère vis-à-vis d'un soluté (espèce à détecter) consiste à déterminer le coefficient de partage. Ce coefficient de partage K entre la phase stationnaire (polymère) et la phase gazeuse est défini, à l'équilibre thermodynamique lors de la sorption de molécules, par le rapport de la concentration C_s de l'espèce sorbée par le polymère et de la concentration C_v de l'espèce en phase vapeur [?] :

$$K = \frac{C_s}{C_v} \tag{4.46}$$

Grâce à la méthode développée par M.H. Abraham [**?**], ce coefficient est relié aux caractéristiques physico-chimiques du composé gazeux et du polymère via l'expression de l'enthalpie libre de dissolution de l'espèce gazeuse dans le polymère. Cette énergie de solubilité est décrite par la relation LSER (Linear Solvation Energy Relationship) :

$$logK = c + r\ R_2 + s\ \pi_2^* + a\ \alpha_2^H + b\ \beta_2^H + l\ logL^{16} \tag{4.47}$$

avec c un coefficient de régression, R_2, π_2^*, α_2^H, β_2^H et $logL^{16}$ les paramètres concernant le soluté (espèce gazeuse) et r, s, a, b, et l les paramètres de solubilité du solvant (polymère). Cette méthode d'estimation de l'affinité entre un polymère et une substance gazeuse pourra être utilisée par la suite.

En ce qui nous concerne, pour mettre au point une couche sensible polymère, nous nous sommes adressés à Fabienne Poncin-Epaillard et Dominique Nicolas-Debarnot du Laboratoire Polymères-Colloïdes-Interfaces, UMR CNRS 6120 de l'Université du Maine. Elles ont étudié les différentes méthodes de synthèse et de dépôt de la polyaniline en tant que couche sensible pour les capteurs de gaz. Une synthèse de cette étude a d'ailleurs fait l'objet d'un article [**?**]. Une structure générale de la polyaniline (PANi) est présentée sur la figure 4.22. La polyaniline existe sous différentes formes,

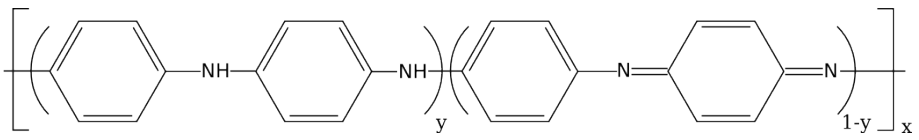


Fig. 4.22: Structure générale de la polyaniline (PANi)

aux propriétés différentes, en fonction de la valeur de y dans la structure générale (cf. figure 4.22).

C'est ainsi que l'on peut même obtenir une forme conductrice. Nous présentons un tableau (cf. tableau 4.2) issu de l'article précité [?] et qui référence les différentes formes de polyaniline en fonction de la valeur de y.

Tab. 4.2: Les différentes formes de polyaniline en fonction de la valeur de y [?]

Valeur de y	Nom	Couleur	Conductivité ($S.cm^{-1}$)
1 (forme réduite)	Polyleucoemeraldine (base)	Transparent	$< 10^{-5}$
	Polyprotoemeraldine (base)		$< 10^{-5}$
0,5	Polyemeraldine (base)	Bleu	$< 10^{-5}$
	Polynigraniline		$< 10^{-5}$
0 (forme oxidée)	Polypernigraniline	Violet	$< 10^{-5}$
	Polyemeraldine (sel)	Vert	$< 10^{-5}$

Dans cet article sont donc abordées les différentes méthodes de synthèse et dépôt de la polyaniline mais aussi, quelques résultats sur la sensibilité, à certains gaz, de la PANi en tant que couche sensible. C'est ainsi que nous trouvons un tableau (cf. tableau 4.3) récapitulant le degrés de sensibilité de la polyaniline face à certains gaz en fonction du mode de dépôt du polymère [?]. Nous voyons qu'une sensibilité relativement bonne, par rapport aux autres gaz testés, est obtenue

Tab. 4.3: Sensibilité de la polyaniline à certains gaz en fonction du mode de dépôt [?]

Méthode de dépôt de couche	NO_2	H_2S	SO_2	CO	CH_4
Spin-coating	++(4 ppm)	+++(4 ppm)	++(2 ppm)	–	–
Evaporation thermique	++(2 ppm)	+(10 ppm) irrév.	+(10 ppm)	–	–
Langmuir-Blodgett	+(30 ppm) irrév.	+++(4 ppm)	–	–	–

Note : (–) couche non sensible ; (+) couche plus ou moins sensible selon le gaz testé et la méthode de dépôt employée. Les limites de détections sont indiquées entre parenthèses. irrév. = irréversible

pour deux gaz qui nous intéressent : le dioxyde d'azote NO_2 et le dioxyde de soufre SO_2. De plus, il a été démontré [?] qu'un post-traitement de la PANi permet de modifier et d'améliorer sa sensibilité à certaines espèces (cf. tableau 4.4). Nous remarquons notamment qu'un traitement au méthanol permet d'améliorer la sensibilité de la polyaniline face à l'eau, l'isopropanol ou encore l'éthanol.

4.5.2 Méthode de dépôt de la couche sensible

En plus de toutes les propriétés intéressantes et potentialités présentées ci-dessus, nous pouvons ajouter le fait que l'équipe de Mmes Poncin-Epaillard et Nicolas-Debarnot a choisi une méthode de synthèse et dépôt originale. En effet, les méthodes classiquement utilisées sont l'oxydation de l'aniline par un oxydant chimique ou une synthèse par électrochimie. Tandis que la méthode choisie par cette équipe consiste en une polymérisation plasma [**?**]. Les films de PANi sont déposés dans un réacteur plasma cylindrique en aluminium. Les dépôts ont lieu en mode pulsé grâce à un générateur RF (13,56 MHz) avec un temps de décharge ($DC = t_{on}/(t_{on} + t_{off})$) de 1/10 ms. La puissance du générateur est fixée à 80W. Une pompe primaire et une turbo pompe permettent d'atteindre un vide limite dans la chambre de 3.10^{-6} $Torr$. L'aniline monomère liquide est contenue

Tab. 4.4: Influence d'un post-traitement sur la sensibilité de la polyaniline à certaines substances [?]

PANi post-traitement	Nature du gaz testé			
	Eau	Isopropanol	Méthanol	Ethanol
Eau	–	–	–	–
Acétone	–	–	+	+
Méthanol	++	+	–	+++
Ethanol	++		+	–
Aucun	+	–	–	++

Note : (–) couche non sensible ; (+) couche plus ou moins sensible selon la nature du gaz.

dans une fiole en verre à température ambiante et vaporisée dans la chambre lors du dépôt. La pression dans le réacteur est maintenue à 0,02 Torr pendant la polymérisation. En ce qui concerne l'épaisseur des films de PANi, nous avons décidé de déposer une couche de l'ordre du centième de la longueur d'onde du dispositif pour ne pas perturber considérablement la propagation de l'onde et les caractéristiques de la structure de base. C'est ainsi que les films de PANi déposés sur les dispositifs à onde de Love ont une épaisseur de 265 $nm \pm 7\ nm$, épaisseur obtenue en 30 minutes de dépôt. Sur la figure 4.23 se trouve un schéma de la polymérisation de la polyaniline par pulvérisation plasma pulsée. Vérifions maintenant l'influence de la couche de polyaniline sur les

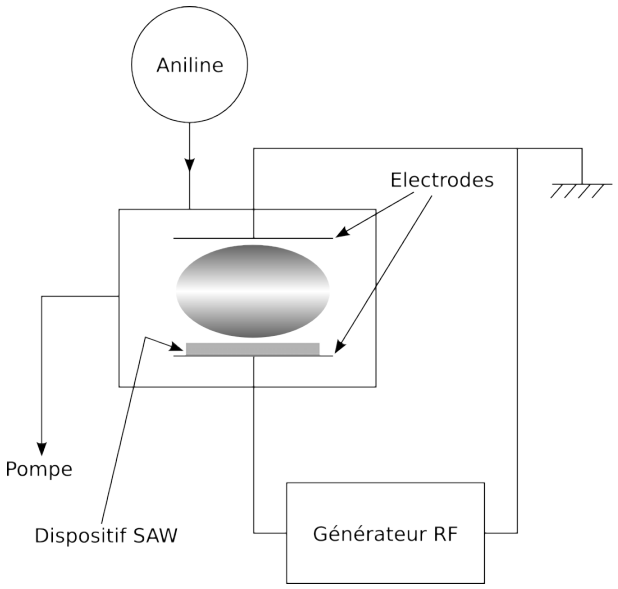


Fig. 4.23: Schéma de la polymérisation de la polyaniline par pulvérisation plasma pulsée

caractéristiques de la structure ZnO/IdTs/Quartz ST-90°. Pour cela nous avons relevé les réponses fréquentielles et mesuré le coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température (TCF) du dispositif avec et sans polyaniline.

4.5.3 Influence de la couche sensible sur la structure de base

Réponse fréquentielle

Sur la figure 4.24, nous présentons la réponse fréquentielle du dispositif de quartz coupe ST, direction de propagation 90°, avec une longueur d'onde de 24 μm, recouvert d'une couche de ZnO de $2,1$ μm avec et sans film de polyaniline de 265 nm. Tout d'abord nous constatons pour

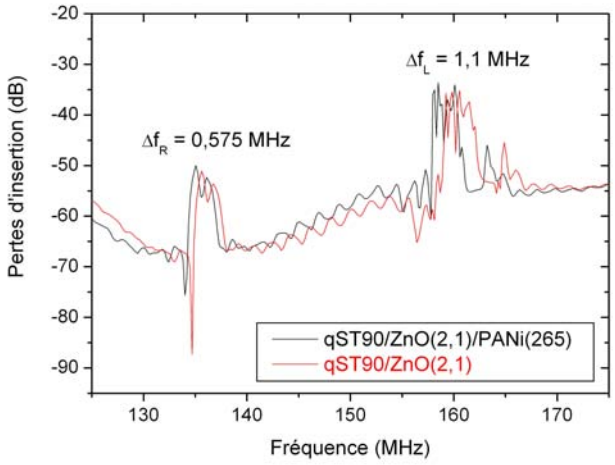


Fig. 4.24: Réponse fréquentielle à spectre large de la structure ZnO/IdTs/Quartz ST-90° avec et sans PANi

la réponse fréquentielle sans PANi que les vitesses expérimentales correspondent aux vitesses théoriques (figure 4.24). Nous avons 3250 m/s ($V_{th}^R = 3335$ m/s) pour l'onde de Rayleigh et 3826 m/s ($V_{th}^L = 3926$ m/s) pour l'onde de Love. Nous remarquons également que la présence de PANi perturbe peu la réponse fréquentielle. En effet, les atténuations sont les mêmes, il n'y a guère que les fréquences, et par conséquent, les vitesses qui sont légèrement inférieures avec le film de PANi, ceci à cause de l'effet de masse engendré par ce dernier. Cette perturbation reste cependant tout à fait acceptable. Qu'en est-il maintenant du coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température ?

Coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température

Nous voyons sur la figure 4.25, la variation relative de fréquence en fonction de la température sur une gamme de 20 à 80° C, pour la structure avec et sans polyaniline. Nous remarquons que la présence du polymère ne modifie pas énormément la valeur du TCF. Nous pouvons même dire que dans la gamme d'utilisation classique entre 20° C et 35° C, le TCF est amélioré car plus proche de la valeur nulle.

Au vu de tous ces résultats, nous pouvons dire que la couche sensible polymère choisie perturbe très peu les caractéristiques de la structure de base du capteur. Nous présentons sur la figure 4.26, un schéma récapitulatif de la structure complète destinée aux tests sous gaz.

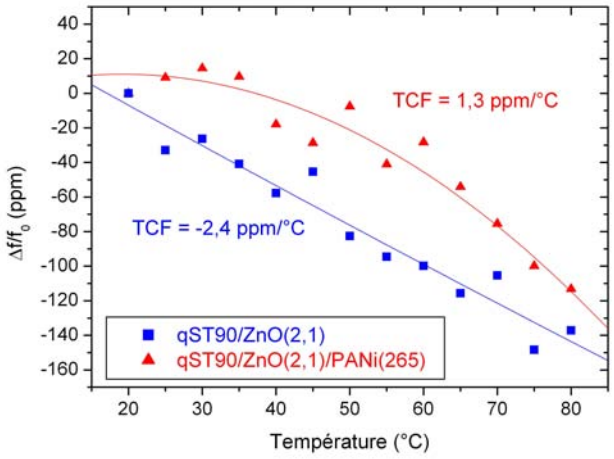


Fig. 4.25: Variation relative de fréquence en fonction de la température sur une gamme de 20 à 80° C, pour la structure ZnO/IdTs/Quartz ST-90° avec et sans PANi

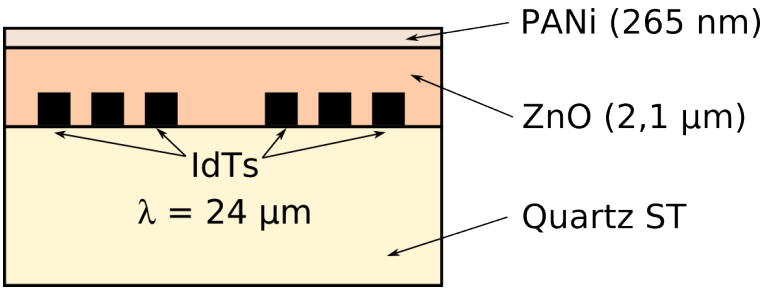


Fig. 4.26: Schéma de la structure à onde de Love destinée aux tests sous gaz

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons défini les éléments théoriques sur lesquels se basent les simulations numériques. Ces simulations nous ont permis de prévoir l'existence et le comportement des ondes élastiques dans la structure ZnO/Quartz ST pour deux directions de propagation : 35° et 90°.
En ce qui concerne la structure ZnO/Quartz ST avec une direction de propagation de 35°, nous avons montré que le changement de cible et de mode de dépôt lors de la pulvérisation de la couche de ZnO n'a pas modifié les caractéristiques de propagation des ondes. Pour cela, nous avons comparé les réponses fréquentielles de deux dispositifs aux caractéristiques identiques mais avec, pour l'un une couche de ZnO déposée en mode DC à partir d'une cible de zinc et pour l'autre, une couche de ZnO déposée en mode RF à partir d'une cible d'oxyde de zinc. Les réponses fréquentielles sont semblables. Nous avons ensuite vérifié que la courbe expérimentale de dispersion de la vitesse des deux types d'ondes présentes dans la structure en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO concordait bien avec la courbe théorique obtenue par simulation. Nous avons de ce fait, identifié une onde de Rayleigh et une onde transverse que l'on a nommée "pseudo onde de Love" avec le terme "onde de Love" pour qualifier son caractère d'onde transverse guidée et "pseudo" pour préciser qu'il ne s'agit pas d'une onde de Love pure issue d'une onde transverse guidée mais plutôt d'une onde pseudo SAW à forte composante transverse.

C'est d'ailleurs pour cette raison que nous avons décidé de travailler avec une structure offrant une onde de Love pure. C'est ainsi que nous avons opté pour une structure offrant les mêmes potentialités de compensation de la température avec le quartz coupe ST recouvert de ZnO comme couche guidante mais avec une direction de propagation de 90°.

En ce qui concerne la structure ZnO/Quartz ST avec une direction de propagation de 90°, nous avons explicité et présenté les résultats des dispositifs réalisés afin de vérifier les prévisions théoriques, ceci notamment en relevant plusieurs réponses fréquentielles nous permettant de tracer la courbe expérimentale de dispersion de la vitesse des ondes de Rayleigh et de Love en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO. Nous avons déterminé les domaines de prédominance de l'un ou l'autre type d'onde en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO pour chacune des deux configurations possibles en ce qui concerne l'emplacement des transducteurs interdigités. Pour cela, nous nous sommes basés sur les prévisions théoriques de l'évolution du coefficient de couplage électromécanique en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO.
Nous avons également montré la possibilité d'obtenir, en jouant sur l'épaisseur des couches de ZnO, des dispositifs peu sensibles à la température, l'un des paramètres extérieurs le plus perturbant dans le domaine des capteurs de gaz.
Pour finir, nous avons déterminé la valeur d'épaisseur normalisée offrant la sensibilité à l'effet de masse maximale. Les deux valeurs de kh_{ZnO} n'étant pas les mêmes pour les deux phénomènes précités (température et effet de masse), nous avons fixé une valeur de kh_{ZnO} permettant d'obtenir un compromis entre une faible sensibilité à la température et une forte sensibilité à l'effet de masse.

Toutes ces considérations nous ont permis de nous fixer quant au choix d'une configuration des IdTs afin de poursuivre l'étude avec la structure la mieux adaptée aux applications capteurs de gaz. C'est ainsi que nous avons choisi la structure ZnO/IdTs/Quartz ST-90°.

Ensuite nous avons abordé la couche sensible et les raisons qui nous ont poussé à choisir la polyaniline déposée par plasma RF pulsé par le Laboratoire Polymères-Colloïdes-Interfaces. Les films de PANi sont de l'ordre de 265 nm et nous avons vérifié qu'ils n'affectaient pas considérablement les propriétés de propagation et de sensibilité à la température de la structure de base.
Nous avons ainsi établi les caractéristiques d'une structure PANi/ZnO/IdTs/Quartz ST-90° pour l'utiliser en tant que capteur dans les tests de gaz présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 5

Application de la structure ZnO/Quartz ST aux tests sous gaz

5.1 Introduction

Nous avons vu au fil des chapitres précédents l'élaboration, la réalisation et la caractérisation de deux structures destinées à une application en tant que capteur de gaz. Pour réaliser ces structures bicouches constituées d'un substrat de quartz coupe ST et d'une couche de ZnO, nous avons tout d'abord mis au point les paramètres de dépôt du ZnO par pulvérisation cathodique RF magnétron. Nous les avons ensuite caractérisées en terme de propagation des ondes via leurs réponses fréquentielles. En ce qui concerne la structure ZnO/Quartz ST-35°, ceci nous a essentiellement permis de vérifier la conservation des propriétés de propagation des ondes du ZnO suite au changement de mode de dépôt. La structure ZnO/Quartz ST-90° a fait l'objet d'une étude plus approfondie avec notamment une évaluation et une réduction de sa sensibilité à la température et une amélioration du coefficient de couplage électromécanique K^2. Nous lui avons également ajouté une couche sensible de polyaniline (PANi) afin de procéder à des tests sous gaz. Ce sont les résultats obtenus au cours de ces tests que nous présentons dans ce chapitre.
Dans un premier temps, nous décrivons les différents montages expérimentaux utilisés au cours de l'étude. Ensuite, nous poursuivons avec la structure ZnO/Quartz ST-35° dont les tests nous ont permis de confirmer quelques résultats importants et d'orienter le choix de la structure et du type d'onde à utiliser pour l'application capteur de gaz. C'est ainsi que nous avons abouti à la structure ZnO/Quartz ST-90° dont nous présentons, dans la dernière partie, les résultats des tests sous gaz avec et sans PANi.

5.2 Montages expérimentaux et choix des gaz

En ce qui concerne les montages expérimentaux pour les tests sous gaz, nous pouvons considérer qu'ils sont constitués de deux éléments principaux : la source de gaz et l'enceinte de confinement du gaz dans laquelle le dispositif est en contact avec la substance à tester. Ce sont ces deux éléments ou leur combinaison qui varient dans les trois montages utilisés au cours de ces travaux. Voici un bref descriptif de ces trois montages.

5.2.1 Montage 1 : pression de vapeur saturante

Pour la source de gaz de ce montage, nous nous sommes servis de la pression de vapeur saturante (P_{vs}) de substances liquides. En effet, un liquide est toujours en équilibre avec sa phase

vapeur dont la pression de vapeur saturante dépend de la température. Plus la température augmente, plus la pression de vapeur saturante augmente. Nous plaçons le liquide dans un bulleur et nous y faisons circuler de l'air sec. L'air à la surface du liquide est ainsi chargé de la substance à tester et peut circuler jusqu'au capteur. Celui-ci est vissé hermétiquement (grâce à un joint torique en caoutchouc) à un cylindre creux en inox par lequel le flux gazeux circule à sa surface. Le contrôle du flux et de la concentration du gaz se fait à l'aide de débitmètres massiques. Ainsi la concentration du gaz est donnée par :

$$[gaz]_{ppm} = 1.10^6 \frac{P_{vs}}{P_{atm}} \frac{D_1}{D_1 + D_2} \tag{5.1}$$

avec P_{vs}, la pression de vapeur saturante de l'espèce
P_{atm}, la pression atmosphérique
D_1, le dédit d'air circulant dans le bulleur
D_2, le débit d'air pour la dilution.

Nous pouvons voir sur la figure 5.1, une photographie du montage.
Pour ce qui est du choix des substances à tester, nous avons choisi dans un premier temps

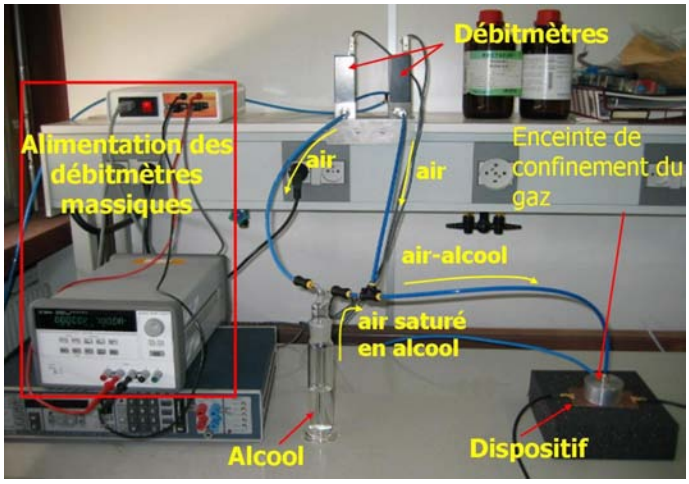


Fig. 5.1: Montage expérimental 1 de tests sous gaz se basant sur la pression de vapeur saturante

des liquides à température ambiante facile à obtenir. Nous savons également que le ZnO servant de couche sensible dans la structure ZnO/Quartz ST-35° testée avec ce montage, présente une sensibilité aux alcools et notamment à l'éthanol [**?**, **?**]. Nous avons donc décidé de réaliser nos premiers tests avec des alcools et plus précisément du butanol, de l'éthanol et de l'isopropanol.
Avec ce montage et surtout avec la source de gaz, nous rencontrons quelques inconvénients. En effet, il est difficile sur des temps très longs avec les tests sous gaz, d'avoir une température ambiante constante. Or la pression de vapeur saturante dépend de la température, ce qui ne nous garantit pas une concentration du gaz constante tout au long de l'expérience. Pour se donner une idée, une variation de 5°C (de 20°C à 25°C) induit une augmentation de la pression de vapeur saturante de 14 mm Hg ce qui se traduit par une multiplication de la concentration par un facteur de 1,33 pour l'éthanol et de 12 mm Hg ce qui correspond à une multiplication de la concentration par 1,36 pour l'isopropanol. Pour les deux substances, cela correspond donc à peu près à une augmentation de la concentration de 30 %. De plus, avec un tel système de génération de gaz, nous ne pouvons pas obtenir de faibles concentrations de gaz de l'ordre de quelques dizaines

de ppm. C'est pourquoi en parallèle de l'évolution de la structure du capteur nous avons choisi un autre système de génération des gaz. Ce système est présenté dans le descriptif du montage expérimental 2.

5.2.2 Montage 2 : perméamètre

Par rapport au montage 1, il n'y a que le générateur de gaz qui diffère. Il s'agit d'un perméamètre PUL200 vendu par la société Calibrage et dont le schéma de principe de fonctionnement est présenté sur la figure 5.2. Le principe de base est toujours le même que celui que nous avons uti-

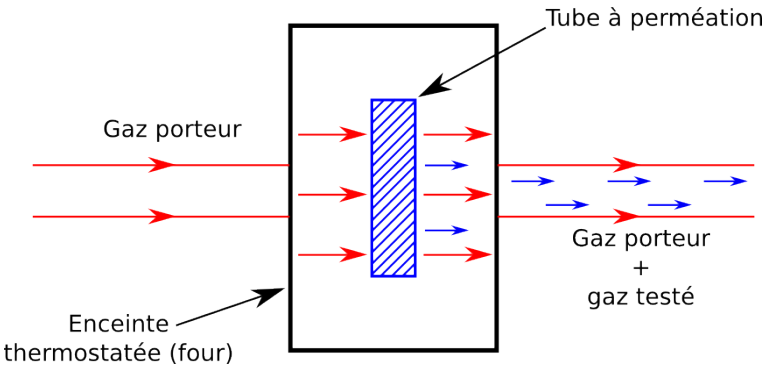


Fig. 5.2: Schéma de principe de fonctionnement du perméamètre

lisé précédemment avec les alcools et leur pression de vapeur saturante mais les tubes à perméation contiennent moins de substance et la membrane poreuse du tube est telle que les concentrations sont faibles. De plus le tube à perméation est maintenu dans un four assurant une température constante et par conséquent une concentration constante. Le gaz porteur (air sec) passe dans le four contenant le tube à perméation et se charge des molécules de la substance à tester. De nombreuses espèces sont disponibles et pour chacune d'entre elles, le constructeur certifie, pour une température donnée d'utilisation, une concentration maximale que l'on peut ensuite diminuer par dilution avec l'air. Le tableau 5.1 référence quelques gaz et leurs concentrations maximales disponibles avec le perméamètre utilisé.

Tab. 5.1: Quelques gaz disponibles avec le perméamètre et leurs concentrations maximales

Gaz disponibles	Concentration maximale (ppm)
NO_2	54
SO_2	37
NH_3	140
C_2H_5OH	34

Sur la figure 5.3 est présentée une photographie du montage expérimental 2.
En ce qui concerne le choix des espèces à tester, nous avons d'une part choisi l'éthanol mais aussi le dioxyde d'azote (NO_2) qui fait partie des NO_x nuisibles à l'environnement et le dioxyde de soufre (SO_2) également néfaste pour l'environnement et parfois présent mais très gênant lors de l'élaboration de microsystèmes.

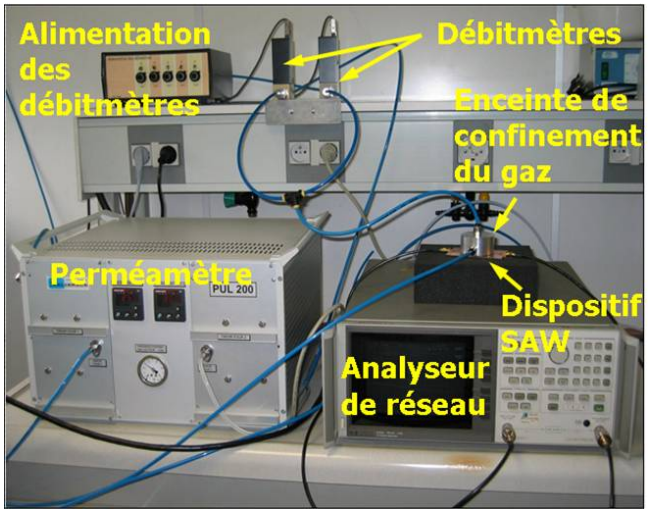


Fig. 5.3: Montage expérimental 2 de tests sous gaz se basant sur la perméation

5.2.3 Montage 3 : enceinte sous vide

Certains tests ont été effectués à l'aide d'une enceinte sous vide. Cette enceinte est dédiée aux tests de capteurs de pression et a été mise en place par P. Nicolay au cours de sa thèse. Dans notre cas, l'enceinte sous vide est utilisée au lieu de l'enceinte de confinement du gaz décrite précédemment dans la montage expérimental 1. On place le dispositif dans l'enceinte puis on fait le vide à l'aide d'une pompe primaire sèche permettant d'atteindre un vide limite d'environ $20mTorrs$. On introduit le gaz à tester à l'aide d'une micro-fuite dont on peut régler l'ouverture. La pression dans l'enceinte est mesurée à l'aide d'une jauge capacitive Baratron (0-1000 Torrs). Un schéma du montage est représenté sur la figure 5.4.

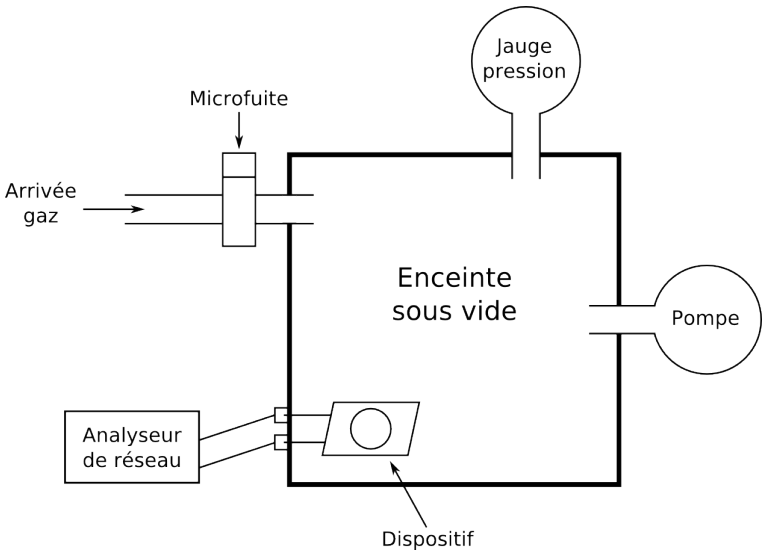


Fig. 5.4: Montage expérimental 3 de tests sous gaz avec enceinte sous vide

Tous ces montages sont plus ou moins pilotés à l'aide de programmes développés sous Labview. On peut ainsi contrôler les débits des différents débitmètres, mesurer au fil du temps la fréquence

du dispositif à phase constante et dans le cas de l'enceinte sous vide mesurer la pression dans l'enceinte. C'est à l'aide de ces trois montages que les résultats présentés dans ce qui suit ont été obtenus.

5.3 Structure ZnO/Quartz ST-35°

La première structure testée en tant que capteur est le ZnO/Quartz ST-35° dont la couche sensible est le ZnO. Nous avons utilisé le montage expérimental 1 pour réaliser des tests sous éthanol, butanol et isopropanol. Pour effectuer les tests, nous fixons le capteur à l'enceinte de confinement et le laissons sous balayage d'air sec, utilisé comme référence, jusqu'à stabilisation de la fréquence d'oscillation. A l'équilibre, nous obtenons une stabilité à court terme avec des variations de l'ordre de la centaine de Hz.

5.3.1 Résultats expérimentaux

Nous présentons sur la figure 5.5 le type de réponse obtenue par le capteur lors de l'introduction d'isopropanol à différentes concentrations. Tout d'abord, nous observons bien une variation de

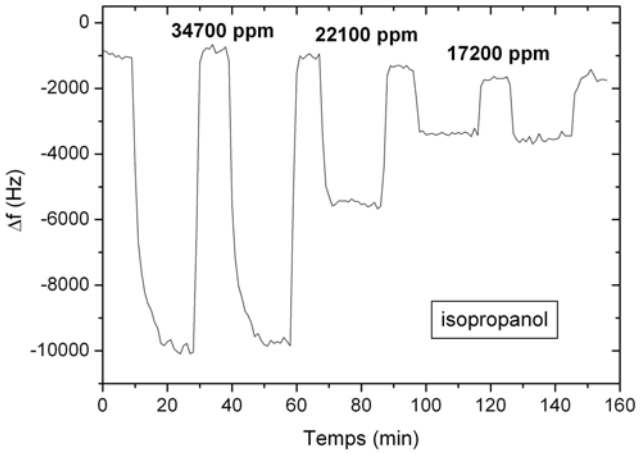


Fig. 5.5: Variation de fréquence de l'onde de Rayleigh de la structure ZnO/Quartz ST-35° en fonction de l'introduction d'isopropanol pour trois concentrations différentes

fréquence à chaque introduction de gaz. Cette variation de fréquence est quasiment immédiate et correspond aux variations de la vitesse de l'onde. A chaque phase d'introduction du gaz correspond un échelon de variation de fréquence. Nous avons testé trois concentrations différentes. Nous remarquons, comme nous nous y attendions, que plus la concentration est faible, plus la variation de fréquence est faible. La courbe montre un temps de réponse important de 10 minutes avant de commencer à voir la stabilisation de la variation de fréquence pour la concentration la plus élevée. Nous observons que ce temps diminue avec la concentration. En effet, il passe à 4 minutes pour la concentration intermédiaire et n'est plus que de 2 minutes pour la concentration la plus faible. Ceci s'explique par un équilibre, auquel correspond la stabilisation, plus rapidement atteint pour de faibles concentrations.
Nous constatons également que les réponses sont reproductibles.

En ce qui concerne la variation de fréquence en fonction de la concentration de gaz, nous l'avons tracé sur la figure 5.6. Pour tenter d'expliquer l'allure obtenue, nous rappelons que la structure

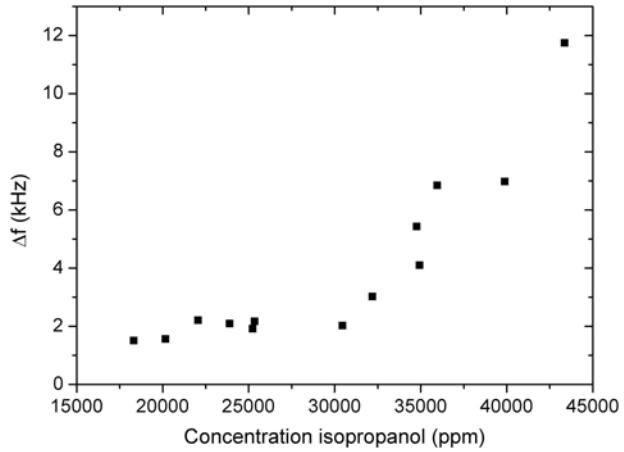


Fig. 5.6: Variation de fréquence de l'onde de Rayleigh de la structure ZnO/Quartz ST-35° en fonction de la concentration d'isopropanol

utilisée est constituée d'un substrat de quartz recouvert d'oxyde de zinc, matériau stable ne permettant pas la diffusion de molécules d'alcool. Le phénomène mis en jeu est de l'adsorption physique (physisorption) de faible liaison (type Van der Waals). Ceci est confirmé par l'allure de la réponse du capteur en fonction de l'introduction du gaz (cf. figure 5.5). En effet, les pentes de la variation de fréquence lors de l'introduction du gaz et de la remise à l'air sont fortes. Avec des phénomènes de diffusion, on aurait des pentes plus douces avec une variation de fréquence plus progressive. De plus, nous savons que les courbes de type Langmuir/BET (Brunauer, Emmett, Teller) permettent de décrire les phénomènes d'adsorption/désorption physique et chimique de molécules de gaz à la surface d'un solide. L'idée est donc, à l'aide d'autres expériences, de vérifier si une approche de type Langmuir/BET permet d'expliquer l'allure de la variation de fréquence obtenue en fonction de la concentration du gaz, allure qui est d'ailleurs confirmée un peu plus loin par une autre substance. Les résultats concernant cette approche Langmuir/BET sont présentés dans le paragraphe suivant 5.3.2.

Nous présentons sur la figure 5.7, la réponse du capteur pour l'onde fondamentale de Rayleigh et son troisième harmonique lorsqu'il est soumis à de l'éthanol. L'idée est de vérifier l'augmentation de la variation de fréquence, pour une concentration de gaz donnée, lorsqu'on augmente le fréquence de synchronisme. Ce test est présenté pour deux concentrations d'éthanol. Tout d'abord, nous pouvons vérifier que le comportement du capteur est du même type que celui sous isopropanol. Comparons maintenant les deux réponses entre elles. Nous voyons clairement que la variation de fréquence, pour une concentration donnée, est plus importante lorsqu'on travaille à plus haute fréquence. Dans le tableau 5.2, nous avons consigné les variations de fréquence mesurées pour les deux fréquences de travail (125 MHz et 345 MHz). Nous les comparons aux variations de fréquence estimées pour la fréquence de 345 MHz à partir de celles obtenues pour la fréquence de 125 MHz. Pour cela nous nous basons sur la relation empirique établie par Sauerbrey en 1959 [?] qui donne la variation de fréquence en fonction de l'effet de masse :

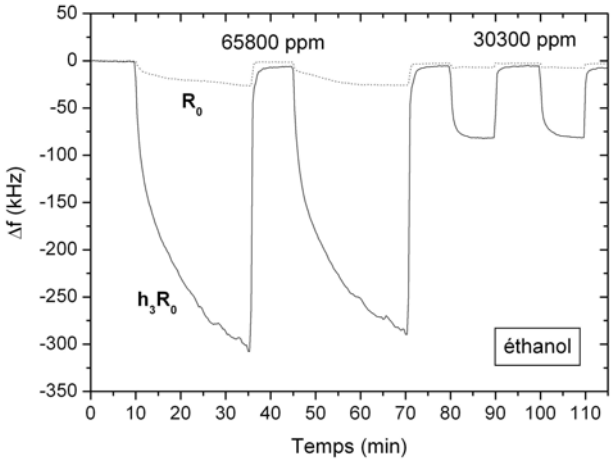


Fig. 5.7: Variation de fréquence du fondamental et du 3e harmonique de l'onde de Rayleigh de la structure ZnO/Quartz ST-35° en fonction de l'introduction d'éthanol

$$\Delta f = \frac{-2\ \Delta m\ f_0^2}{A\ \sqrt{\rho_q\ \mu_q}} = \frac{-2\ f_0^2}{A\ \rho_q\ v_q}\ \Delta m \tag{5.2}$$

avec Δm, la variation de masse
A, la surface active
ρ_q, la densité du quartz
μ_q, le module de rigidité élastique transverse du quartz
v_q, la vitesse de l'onde transverse du quartz
Soit la variation de masse surfacique $\Delta m_s = \frac{\Delta m}{A}$.

Cette relation a été établie pour une lame de quartz mais elle est tout à fait transposable à notre cas puisqu'on considère que pour une variation de masse surfacique Δm_s donnée,

$$\frac{\Delta f}{f_0^2} = cste \tag{5.3}$$

avec $cste$, une constante qui dépend de la structure.

Nous avons donc utilisé cette relation pour établir les estimations de variations de fréquence présentées dans le tableau 5.2. En comparant les valeurs mesurées aux valeurs estimées, nous nous apercevons que, pour les concentrations considérées, les valeurs estimées sont inférieures aux valeurs mesurées. Nous pouvons expliquer ce résultat par la différence de profondeur de pénétration entre l'onde fondamentale et son harmonique. En effet, comme l'illustre la figure 5.8, la profondeur de pénétration diminue avec la longueur d'onde et comme le troisième harmonique possède une longueur d'onde trois fois moins élevée que l'onde fondamentale (8 μm contre 24 μm) sa profondeur de pénétration est moins importante. L'onde est davantage confinée à la surface, ce qui la rend plus sensible aux perturbations.

Nous avons procédé aux mêmes types de comparaison entre l'onde de Rayleigh et l'onde de Love. Les réponses du capteur à l'éthanol sont présentées sur la figure 5.9. Là encore pour l'onde de Love, nous retrouvons le même type de réponse avec une variation de fréquence qui dépend de

Tab. 5.2: Estimation et mesure de variations de fréquence du fondamental et du 3e harmonique de l'onde de Rayleigh de la structure ZnO/Quartz ST-35° en fonction de la concentration d'éthanol

Onde	f_0 (MHz)	[éthanol] (ppm)			
		65800		30300	
		Δf estimée pour 100 ppm (Hz)	Δf mesurée pour 100 ppm (Hz)	Δf estimée pour 100 ppm (Hz)	Δf mesurée pour 100 ppm (Hz)
R_0	125		38 ± 2		14 ± 1
h_3R_0	345	289 ± 15	439 ± 17	107 ± 8	251 ± 2

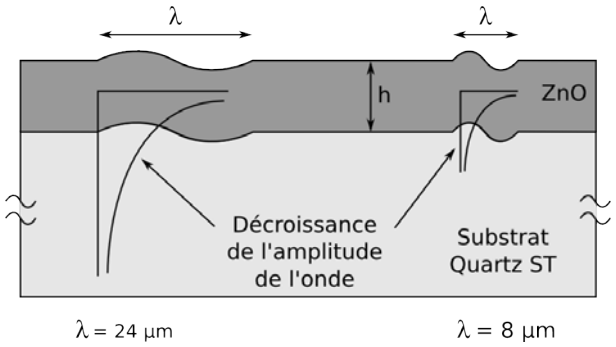


Fig. 5.8: Schéma de la pénétration d'une onde dans le substrat en fonction de sa longueur d'onde

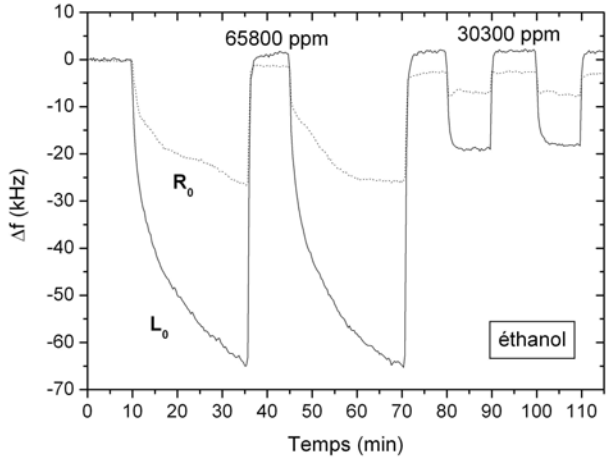


Fig. 5.9: Variation de fréquence du fondamental de l'onde de Rayleigh et du fondamental de l'onde de Love de la structure ZnO/Quartz ST-35° en fonction de l'introduction d'éthanol

la concentration du gaz. Nous remarquons que la variation de fréquence de l'onde de Love est trois à quatre fois supérieure à celle de l'onde de Rayleigh alors que leurs fréquences sont très proches (125 MHz et 137 MHz). Cette différence de variation ne peut pas s'expliquer uniquement par la différence de fréquence. Il s'agit bien d'une sensibilité accrue par la nature de l'onde de Love dont

l'énergie est davantage confinée à la surface.

Comme pour l'isopropanol, nous avons tracé la variation de fréquence des trois ondes en fonction de la concentration d'éthanol. Les résultats sont présentés sur la figure 5.10.

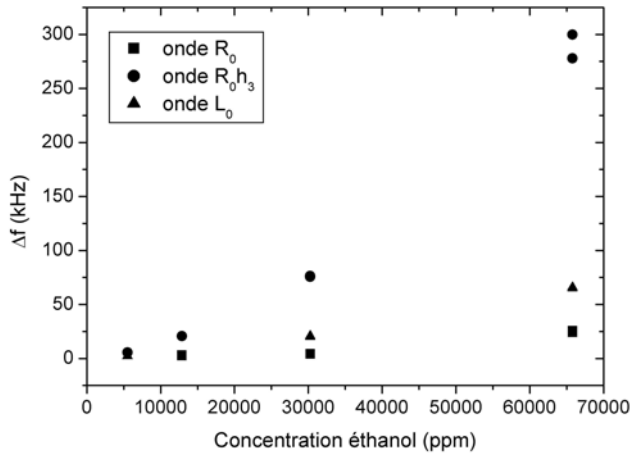


Fig. 5.10: Variation de fréquence de l'onde de Rayleigh, de son 3e harmonique et de l'onde de Love de la structure ZnO/Quartz ST-35° en fonction de la concentration d'éthanol

Nous retrouvons, pour chaque onde, le même type d'allure que dans le cas de l'isopropanol. Comme nous l'avons déjà mentionné, ce résultat est abordé dans le paragraphe suivant.

Nous avons également comparé la réponse de deux gaz (éthanol et isopropanol) de même concentration pour vérifier si nous pouvons les différencier. Les réponses sont présentées sur la figure 5.11.

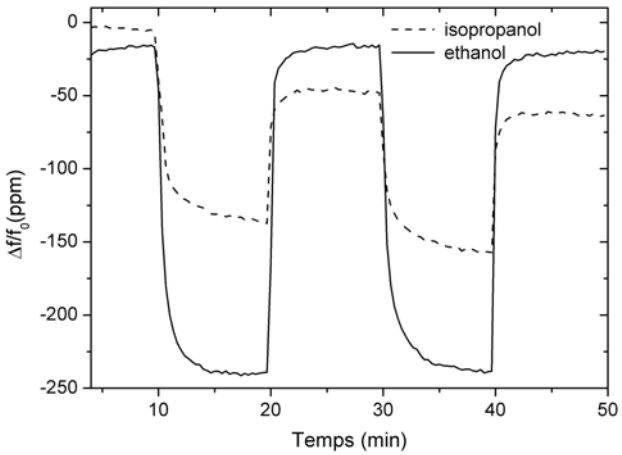


Fig. 5.11: Variation relative de fréquence de l'onde de Rayleigh de la structure ZnO/Quartz ST-35° en fonction de l'introduction d'isopropanol et d'éthanol à la même concentration $C = 30250ppm$

Ce test a été effectué pour les deux gaz avec l'onde de Rayleigh. Nous remarquons que la variation de fréquence est plus importante dans le cas de l'éthanol que dans celui de l'isopropanol. On peut donc discriminer les deux substances à concentration identique.

Ces tests préliminaires nous ont permis de confirmer quelques résultats. Les dispositifs à ondes élastiques de surface réagissent au contact d'un gaz. Cette réaction se traduit par une variation de fréquence qui dépend de la concentration de la substance analysée, de la fréquence de fonctionnement du dispositif et du type d'onde considérée. Plus la concentration du gaz augmente, plus la variation de fréquence est importante. Concernant l'allure de cette variation de fréquence en fonction de la concentration, ceci est abordé ci-après.
Nous avons vu également que plus la fréquence de fonctionnement est élevée, plus la variation de fréquence pour une concentration donnée est importante. Pour finir, l'utilisation d'une onde transverse dont l'énergie est davantage confinée à la surface permet également d'obtenir une variation de fréquence plus importante. C'est pourquoi nous nous intéressons, dans la suite, à la structure ZnO/Quartz ST-90° à ondes de Love.

5.3.2 Approche Langmuir/BET : tests avec l'enceinte sous vide

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'allure des courbes de variation de la fréquence du dispositif ZnO/Quartz ST-35° en fonction de la concentration de la substance analysée, nous ont conduit à réaliser quelques tests supplémentaires tout en abordant la théorie Langmuir/BET (Brunauer, Emmett, Teller). En effet, celle-ci permet de décrire les phénomènes d'adsorption/désorption physique et chimique de molécules de gaz à la surface d'un solide. Lorsque nous plaçons le dispositif ZnO/Quartz ST-35° en contact avec les vapeurs d'alcool, nous nous trouvons dans un cas de figure pouvant induire, entre autres, ce genre de phénomènes. Nous réalisons donc des expériences à l'aide de l'enceinte dédiée aux tests de pression et décrite dans le paragraphe 5.2.3. Puis nous confrontons les résultats obtenus à la théorie Langmuir/BET [**?**]. Cette partie du travail a été réalisée en collaboration avec P. Nicolay. Avant de décrire les tests effectués et de présenter les résultats obtenus, nous rappelons quelques notions importantes de la théorie Langmuir/BET.

Théorie Langmuir/BET

Considérons le phénomène de sorption de molécules à la surface d'un solide. En passant de la phase gazeuse contenant des molécules G vers la phase solide S du matériau, il y a une variation de la concentration des molécules G au fur et à mesure que l'on se rapproche de la surface du solide. Dans certains cas, le nombre de molécules G par unité de volume, se trouvant au contact de la surface du solide, est tel que l'on est en présence d'une phase liquide : G est littéralement condensé sur la surface du solide. L'étude du phénomène d'adsorption montre que la nature de celle-ci varie selon les situations étudiées. Dans le premier cas, la "condensation" du gaz sur la surface du solide est vraiment de nature physique. Il y a véritablement apparition d'une phase liquide, sans altération des molécules G dans cette phase. Les forces de liaison mises en jeu sont faibles, de type Van der Waals, similaires à celles qui sont impliquées lors d'une liquéfaction. On dit alors que ce phénomène est une adsorption physique ou physisorption. En général, l'adsorption physique se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, ce qui explique qu'elle se produise à des températures assez basses (voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée). La répartition des charges électroniques du gaz adsorbé est peu différente de ce qu'elle est normalement et le gaz adsorbé a des propriétés à peu près identiques à celles des molécules libres. La physisorption est habituellement réversible et peut se faire de façon mono ou plurimoléculaire. Dans d'autres cas, l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes. On parle alors d'adsorption chimique ou chimisorption. L'adsorption chimique résulte d'une profonde

modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Les molécules sorbées sont modifiées chimiquement. La chimisorption est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et se fait en une couche monomoléculaire. Nous pouvons citer l'exemple de l'interface aluminium-oxygène où il se crée des molécules d'alumine Al_2O_3. Il n'est pas toujours facile de faire la différence entre les deux phénomènes. On peut d'ailleurs croire que la physisorption précède la chimisorption. Les quantités de gaz qui peuvent être adsorbées sur la surface d'un solide sont variables et dépendent bien sûr de divers paramètres dont la nature du couple gaz adsorbé-solide adsorbant. L'étude de l'adsorption d'un gaz sur la surface d'un solide montre qu'il y a formation d'un équilibre entre la pression de ce gaz et la quantité de gaz adsorbé par unité de masse de solide.

Isotherme de Langmuir Le développement de la représentation de Langmuir, pour une isotherme d'adsorption chimique, repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- la surface du solide est uniforme
- la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide
- l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche
- il y a équilibre entre les molécules des deux phases, tel que

$$\mathrm{G} + \begin{array}{c}\\ |\\ -\mathrm{S}-\end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c}\mathrm{G}\\ |\\ -\mathrm{S}-\end{array} \tag{5.4}$$

La lettre G représente une molécule de gaz et S un site d'adsorption.
Soient S la surface du solide et θ la fraction de ce solide recouvert par des molécules. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface du solide inoccupée et à la pression du gaz P. La vitesse de désorption est proportionnelle à la surface occupée. Puisqu'il y a équilibre entre les molécules en phase gazeuse et celles qui sont sorbées, on peut écrire :

$$\begin{aligned} &\text{vitesse d'adsorption} = \text{vitesse de désorption}\\ \text{c'est-à-dire,} \qquad &k_a\ P\ (1-\theta)S = k_d\ \theta\ S \end{aligned} \tag{5.5}$$

k_a et k_d représentent les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption. Elles dépendent de la température. On peut réécrire l'équation précédente sous la forme :

$$k_a\ P - k_a\ P\ \theta = k_d\ \theta \tag{5.6}$$

$$\frac{k_a\ P}{k_d + k_a\ P} = \theta = \frac{b(T)\ P}{1 + b(T)\ P} \tag{5.7}$$

où $b(T) = \frac{k_a}{k_d}$ est le coefficient d'adsorption.

Pour une pression P très faible ($k_a\ P \ll k_d$),

$$\theta = b(T)\ P \tag{5.8}$$

Ainsi $b(T)$ représente la pente à l'origine de la courbe $\theta = f(P)$.
Maintenant, si la pression est élevée ($k_d \ll k_a\ P$),

$$\theta = \frac{b(T)\ P}{b(T)\ P} = 1 \tag{5.9}$$

La portion de surface occupée θ tend vers l'unité.
Entre ces deux cas limite θ est une fonction hyperbolique de la pression P.

La sorption de molécules gazeuses sur la surface d'un solide peut bien sûr ne pas se limiter à une seule couche monomoléculaire, mais plutôt à un ensemble de couches qui se déposent les unes sur les autres ; c'est l'hypothèse des multicouches. Bien évidemment, ce type d'isotherme n'est pas compatible avec la chimisorption. Le traitement théorique de cette hypothèse a été faite par Brunauer, Emmett et Teller vers 1938-1940. C'est ce que l'on appelle la méthode BET.

Isotherme BET La théorie BET est une extension de la théorie de Langmuir à l'adsorption de multicouches. La théorie de langmuir peut être appliquée à chaque couches. Soient,

- S_0, la portion de surface inoccupée du solide
- S_1, la portion de surface occupée par une couche d'adsorbat
- S_2, la portion de surface occupée par deux couches d'adsorbat
- S_n, la portion de surface occupée par n couches d'adsorbat

Sur chaque couche, il y a équilibre dynamique entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et celles qui se désorbent. On peut donc, sur chaque couche à l'équilibre, admettre que la surface demeure constante. Par exemple, la couche d'ordre 2 se forme par adsorption sur la couche d'ordre un et désorption de la couche d'ordre 3. La disparition de cette couche d'ordre 2 se fait par désorption de cette couche et la formation de la troisième couche. Ce qui nous donne,

$$k_{d_1}\ S_1 = k_{a_1}\ P\ S_0 \qquad \text{sur la couche d'ordre 0} \tag{5.10}$$

$$k_{a_1}\ P\ S_0 + k_{d_2}\ S_2 = k_{d_1}\ S_1 + k_{a_2}\ P\ S_1 \qquad \text{sur la couche d'ordre 1} \tag{5.11}$$

$$k_{a_2}\ P\ S_1 + k_{d_3}\ S_3 = k_{d_2}\ S_2 + k_{a_3}\ P\ S_2 \qquad \text{sur la couche d'ordre 2} \tag{5.12}$$

et ainsi de suite.
En comparant les deux premières équations d'équilibre, on obtient :

$$S_2 = \frac{k_{a_2}}{k_{d_2}} P S_1 \tag{5.13}$$

Ce qui donne en généralisant,

$$S_i = \frac{k_{a_i}}{k_{d_i}} P S_{i-1} \tag{5.14}$$

En posant, $\frac{k_{a_i}}{k_{d_i}} P = c\ x$ avec c, une constante de proportionnalité (dépendante de la température) et en ramenant la surface totale du solide à l'unité, on obtient,

$$S_0 \left(1 + c \sum_{i=0}^{n} x^i \right) = 1 \tag{5.15}$$

soit encore,

$$S_0 \left(1 + c\ \frac{x}{1-x} \right) = 1 \tag{5.16}$$

Seulement ni x, ni S_i ne sont accessibles directement. On considère donc m la masse totale de produit adsorbé et m_0, la masse totale nécéssaire à l'adsorption d'une seule monocouche. Ce qui nous donne donc,

$$m = m_0\ c\ x\ S_0 \sum_{i=1}^{n} i x^{i-1} \tag{5.17}$$

soit encore,

$$m = m_0\ \frac{c\ x\ S_0}{(1-x)^2} = m_0\ c\ \frac{x}{(1-x)^2}\ \left(\frac{1}{1 + c\ \frac{x}{1-x}} \right) \tag{5.18}$$

Au final, l'équation BET s'exprime par,

$$\frac{m}{m_0} = c\,\frac{x}{(1-x)}\,\left(\frac{1}{1-x+c\,x}\right) \tag{5.19}$$

Si x tend vers 1, m tend vers l'infini, ceci ne peut être vrai que pour $P = P_0$, la pression de vapeur saturante.

$$x = 1 \quad \Rightarrow \frac{k_{a_i}}{k_{d_i}} P_0 = 1 \tag{5.20}$$

et par conséquent,

$$\frac{\frac{k_{a_i}}{k_{d_i}} P}{\frac{k_{a_i}}{k_{d_i}} P_0} = \frac{x}{1} \tag{5.21}$$

soit,

$$\frac{P}{P_0} = x \tag{5.22}$$

x est toujours inférieur à l'unité et est égal à la pression réduite du gaz.

$$\frac{m}{m_0} = \frac{c\,x}{(1-x)(1-x+c\,x)} \qquad avec \quad x = \frac{P}{P_0} \tag{5.23}$$

Si la pression est faible ($P \ll P_0$), $x \ll 1$ et l'équation BET précédente devient,

$$\frac{m}{m_0} = \frac{c\,x}{1+c\,x} \qquad avec \quad x = \frac{P}{P_0} \tag{5.24}$$

On retrouve la formule de Langmuir. En effet, à basse pression, l'approche BET suppose que seule la première couche est en formation. Cela correspond à l'hypothèse de Langmuir. Cette dernière formule est donc un cas limite de la formulation BET.
L'équation 5.23 peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{m(x-1)} = \frac{1}{m_0\,c}\,x + \frac{1}{m_0} \tag{5.25}$$

En traçant la courbe $\frac{1}{m(x-1)} = f(x)$, on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine correspond à $\frac{1}{m_0}$ et la pente à $\frac{1}{m_0\,c}$. En réalité, on obtient généralement une bonne linéarité seulement quand la valeur de x est telle que $0,05 < x < 0,35$. A partir de cette droite, on peut déterminer facilement les valeurs de m_0 et de la constante BET c.

Maintenant que nous avons présenté les points importants de la théorie Langmuir/BET, nous pouvons passer à la partie expérimentale.

Approche expérimentale

En ce qui concerne la partie expérimentale, nous avons procédé de la manière suivante. Nous avons placé le dispositif ZnO/Quartz ST-35° dans l'enceinte sous vide du montage expérimental 3. Les alcools à tester sont placés dans un ballon relié à une entrée de l'enceinte par l'intermédiaire d'une microfuite. Deux jauges de pression (gamme de mesure 1 mTorr-1000 Torrs) nous permettent de mesurer la pression dans l'enceinte. La fréquence du dispositif est mesurée au cours du temps

grâce à l'analyseur de réseau. Nous relevons également la température ambiante, dans l'enceinte et le ballon. Le protocole expérimental suivi consiste en un pompage complet sur le dispositif mais aussi sur le tuyau reliant le ballon d'alcool à l'enceinte de tests. Après avoir suffisamment pompé, nous fermons la microfuite et attendons que l'alcool retrouve une température stable. A ce moment là, nous ouvrons légèrement la microfuite de façon à obtenir une montée en pression dans la chambre progressive jusqu'à la pression de vapeur saturante. Nous relevons la variation de fréquence du dispositif au cours de cette montée en pression. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.12. Nous avons testé l'éthanol, l'isopropanol et le butanol. Les trois réponses ont la

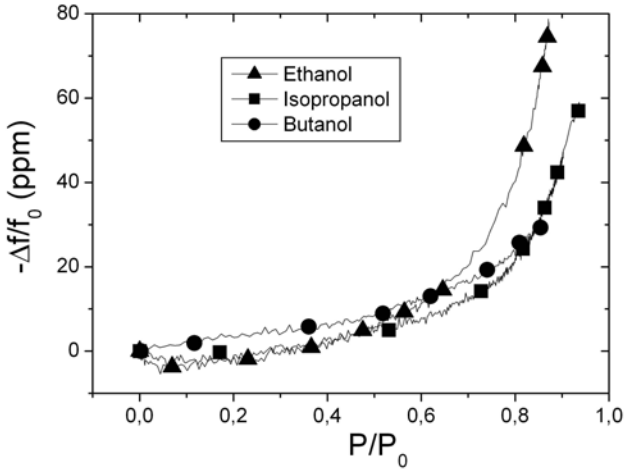


Fig. 5.12: Variation relative de fréquence de l'onde de Rayleigh du dispositif ZnO/Quartz ST-35° en fonction de l'introduction d'alcool : éthanol ($P_0 = 97Torrs$), isopropanol ($P_0 = 74Torrs$) et butanol ($P_0 = 8,5Torrs$)

même allure. Nous les comparons au tracé des courbes BET présentées précedemment avec une constante c égale à 1. Les résultats sont présentés sur la figure 5.13. Nous remarquons que l'allure

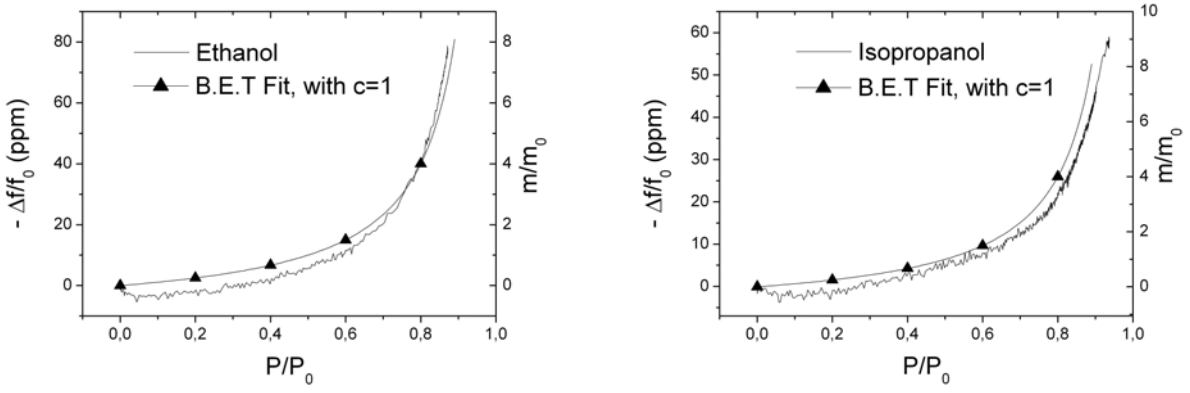


Fig. 5.13: Comparaison entre les courbes expérimentales et une approche BET avec $c = 1$

des courbes expérimentales concorde bien avec celle des courbes BET de constante BET $c = 1$. Ceci confirme que le phénomène observé lorsque le dispositif est soumis aux vapeurs d'alcool,

correspond à une adsorption physique des molécules de gaz à la surface du dispositif. La faible valeur de la constante c indique que l'énergie de liaison entre les molécules de gaz et la surface de ZnO est faible et qu'il n'y a pas d'interaction spécifique entre le ZnO et les molécules d'alcool testés. Ces tests supplémentaires ont permis de confirmer l'allure de la variation de fréquence en fonction de la concentration de gaz observée précédemment à l'aide du montage expérimental 1. Maintenant que nous avons validé les derniers résultats concernant les tests préliminaires sur la structure ZnO/Quartz ST-35°, nous pouvons nous consacrer à la structure à ondes de Love, PANi/ZnO/Quartz ST-90°.

5.4 Structure PANi/ZnO/Quartz ST-90° : tests sous flux

Dans ce qui suit, nous présentons les tests sous gaz réalisés sur la structure PANi/ZnO/Quartz ST-90° définie, réalisée et caractérisée dans le chapitre précédent. Les tests ont été effectués avec le montage expérimental 2 (perméamètre) présenté dans le paragraphe 5.2.2. Ces tests sont réalisés à débits constants. Avant de tester la structure complète avec la couche de polyaniline (PANi), nous avons réalisé quelques tests sur la structure ZnO/Quartz ST-90° pour vérifier que l'on obtient des résultats correspondants à ce à quoi on pouvait s'attendre à partir des résultats préliminaires obtenus avec la structure ZnO/Quartz ST-35°.

5.4.1 Structure ZnO/Quartz ST-90° : résultats expérimentaux

Pour établir une comparaison avec la structure ZnO/Quartz ST-35°, nous effectuons un test sous éthanol, seule substance en commun sur les deux montages expérimentaux. La réponse obtenue est présentée sur la figure 5.14. Nous remarquons que le capteur réagit à la présence d'éthanol.

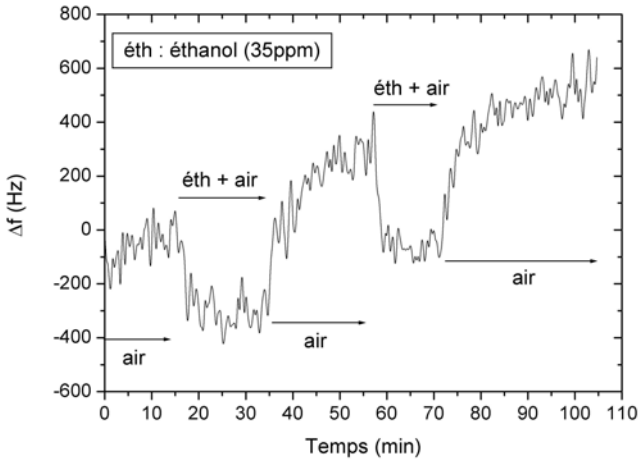


Fig. 5.14: Variation de fréquence de l'onde de Love de la structure ZnO/Quartz ST-90° en fonction de l'introduction d'éthanol

En effet, à chaque introduction de vapeur d'alcool, nous observons une variation de fréquence. Cette variation est de l'ordre de 400 Hz pour une concentration de 35 ppm. Nous rappelons qu'avec le dispositif ZnO/Quartz ST-35°, nous avons obtenu avec l'onde de Love une variation de fréquence de 2,3 kHz pour une concentration minimale de 5501 ppm. En extrapolant aux faibles concentrations, en considérant que sur la gamme 0-5500 ppm, on peut approximer l'allure de la

courbe par un comportement linéaire, on peut s'attendre à une variation de 40 Hz pour 100 ppm soit une quinzaine de Hz pour une concentration de 35 ppm. Or nous obtenons une variation de 400 Hz, ce qui est environ 25 fois supérieure à la valeur attendue. Ce résultat est tout a fait encourageant. La différence observée peut s'expliquer par au moins deux raisons. D'une part, l'onde considérée n'est pas tout à fait la même dans les deux cas. En effet, dans la structure ZnO/Quartz ST-35°, nous avons une onde de Love issue d'une PSAW à forte composante transverse guidée par la couche de ZnO tandis que dans la structure ZnO/Quartz ST-90°, l'onde de Love est pure car issue d'une onde transverse pure. On s'attend donc à ce que cette dernière ait une énergie davantage confinée à la surface et offre par conséquent une meilleure sensibilité. D'autre part, la valeur de l'épaisseur normalisée kh_{ZnO} n'est pas la même dans les deux cas : $kh_{ZnO} = 0,84$ pour la structure ZnO/Quartz ST-35° et $kh_{ZnO} = 0,54$ pour la structure ZnO/Quartz ST-90°. Or nous savons que la sensibilité à l'effet de masse est fonction de l'épaisseur de couche guidante et donc de l'épaisseur normalisée. La valeur choisie pour la structure ZnO/Quartz ST-90° correspond à un compromis entre la sensibilité maximale à l'effet de masse et une sensibilité minimale à la température mais en ce qui concerne la structure ZnO/Quartz ST-35°, l'épaisseur de ZnO a été choisie uniquement pour minimiser la sensibilité de la structure à la température. Nous ne sommes pas dans les conditions optimales de sensibilité à l'effet de masse qui est de toute manière plus faible pour la structure ZnO/Quartz ST-35° que pour la structure ZnO/Quartz ST-90°. Etant donné que la structure ZnO/Quartz ST-35° est utilisée pour confirmer quelques résultats préliminaires, nous n'avons pas procédé à son optimisation complète.
Revenons à la variation de fréquence effectivement obtenue avec la structure ZnO/Quartz ST-90° pour une concentration d'éthanol de 35 ppm. Cette variation est de l'ordre de 400 Hz. Ceci nous permet d'estimer la concentration limite que l'on peut détecter, toujours en considérant que dans la gamme 0-35 ppm la variation de fréquence en fonction de la concentration a un comportement linéaire. En se donnant une marge d'incertitude, au vu de la stabilité du dispositif, nous pouvons estimer pouvoir détecter une centaine de Hertz ce qui correspond à une concentration limite de 10 ppm. Ce résultat est encourageant car obtenu sans couche sensible particulière. Avec une couche sensible adaptée, on peut s'attendre à des limites de détection plus faibles.

Nous avons testé le même dispositif avec un autre gaz, le dioxyde d'azote (NO_2). La réponse du dispositif est présentée sur la figure 5.15. A chaque introduction de NO_2, nous observons une variation de fréquence. Cette variation est de l'ordre de 600 Hz pour une concentration de 54 ppm. Si on extrapole ce résultat, comme précédemment, on obtient une variation de 100 Hz pour une concentration de 10 ppm de NO_2. On retrouve le même ordre de grandeur qu'avec l'éthanol, ce qui signifie que l'on ne peut pas vraiment discriminer les deux gaz. Ceci n'est pas étonnant puisque le dispositif ne possède pas de couche sensible. Pour les deux réponses sous gaz (éthanol et NO_2), on remarque une dérive à court terme du capteur mais ceci ne perturbe pas la détection d'espèces.

Ces premiers résultats nous ont incités à continuer l'expertise. Pour cela, nous avons ajouté à la structure ZnO/Quartz ST-90° une couche polymère servant de couche sensible. Il s'agit d'une couche de polyaniline (PANi) dont le choix et les caractéristiques ont déjà été abordés dans le chapitre précédent.

5.4.2 Structure PANi/ZnO/Quartz ST-90° : résultats expérimentaux

Cette structure PANi/ZnO/Quartz ST-90° a été testée sous NO_2, éthanol et SO_2 avec le montage expérimental 2. Nous pouvons voir sur la figure 5.16 la réponse du capteur à l'introduction de NO_2. Comme pour les réponses déjà présentées précédemment, nous observons une variation

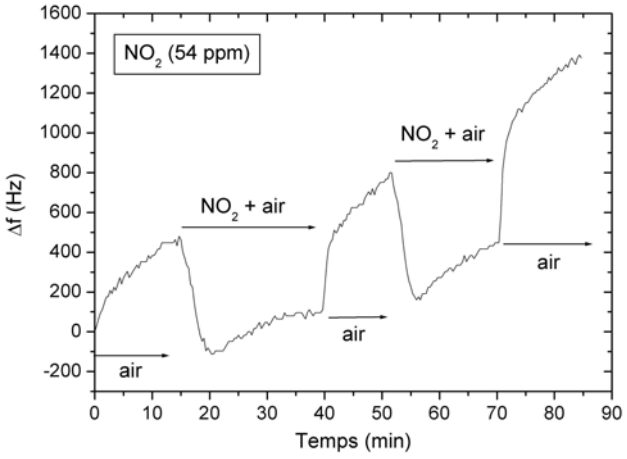


Fig. 5.15: Variation de fréquence de l'onde de Love de la structure ZnO/Quartz ST-90° en fonction de l'introduction de dioxyde d'azote

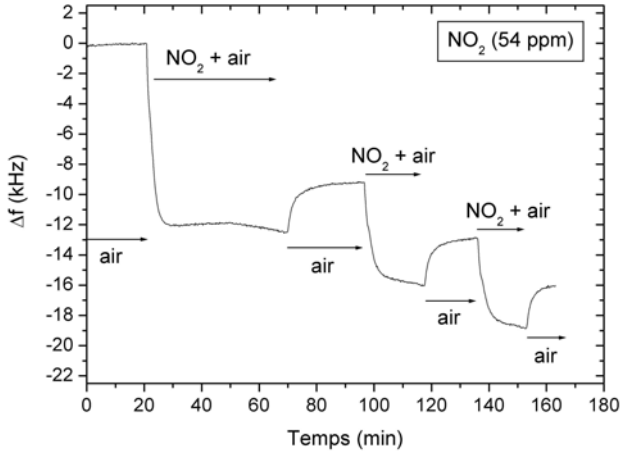


Fig. 5.16: Variation de fréquence de l'onde de Love de la structure PANi/ZnO/Quartz ST-90° en fonction de l'introduction de dioxyde d'azote

de la fréquence à chaque introduction du gaz, image de la variation de vitesse de propagation de l'onde de Love. La variation de fréquence observée est de l'ordre de 6 kHz pour une concentration de NO_2 de 54 ppm. Cette variation est dix fois plus élevée que celle obtenue sans la couche de PANi pour la même concentration. Ceci confirme l'intérêt d'utiliser une couche sensible polymère qui offre, en plus, la possibilité d'être adaptée à la substance à détecter.

Nous avons testé le dispositif sous éthanol et dioxyde de soufre. Les réponses obtenues sont présentées sur les figures 5.17 et 5.18. Dans les deux cas nous observons une variation de fréquence de l'ordre de 6 à 8 kHz à chaque introduction de gaz. Etant donné que les concentrations utlisées sont 35 ppm et 37 ppm respectivement pour l'éthanol et le SO_2, nous ne pouvons pas les discriminer en terme de variation totale de fréquence. Nous rappelons que la PANi n'est pas fonctionnalisée

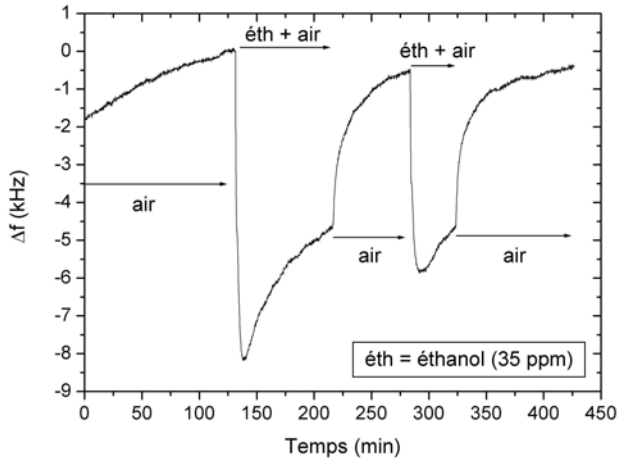


Fig. 5.17: Variation de fréquence de l'onde de Love de la structure PANi/ZnO/Quartz ST-90° en fonction de l'introduction d'éthanol

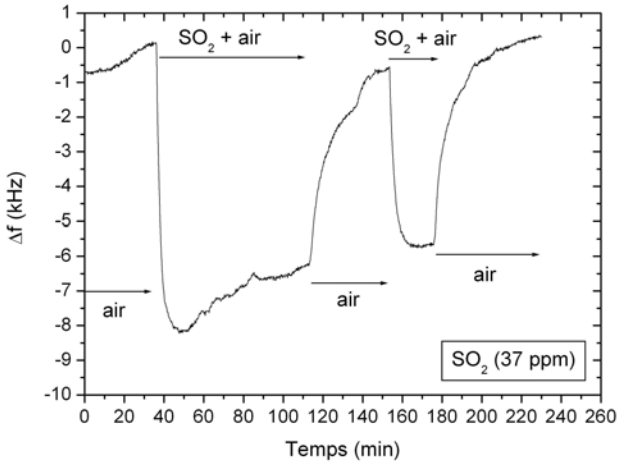


Fig. 5.18: Variation de fréquence de l'onde de Love de la structure PANi/ZnO/Quartz ST-90° en fonction de l'introduction de dioxyde de soufre

et réagit donc comme une éponge en absorbant les molécules présentes dans son environnement sans affinité particulière. Les problèmes de sélectivité peuvent être amoindris en travaillant avec une matrice de plusieurs capteurs aux couches sensibles variées.
Par contre nous remarquons que lorsque la diminution de fréquence a atteint son maximum lors de l'introduction du gaz et qu'on laisse le capteur sous ce flux de gaz, la fréquence a tendance à remonter progressivement. On ne peut pas imputer cette variation à la dérive du capteur comme pour les réponses précédentes puisqu'on ne retrouve pas cette variation sur la ligne de base de la réponse. Nous avons pensé que ceci pouvait être lié à des variations de température ou au flux circulant sur le dispositif.
En ce qui concerne la température, d'une part comme nous l'avons vu lors de la caractérisation du dispositif vis-à-vis de la température, il est très peu sensible dans le domaine d'utilisation (température ambiante). D'autre part, nous avons effectué des mesures de température à l'aide

d'une sonde PT100 fixée sur le dispositif, tout au long de l'expérience. Nous n'observons pas de fluctuation de la température que ce soit sous flux d'air ou de gaz. Pour ce qui est du flux circulant sur le dispositif, nous rappelons que les tests se font à débit constant mais nous avons tout de même pensé à un effet de pression dynamique via la circulation du gaz. La pression dynamique est définie par la relation suivante :

$$P_d = \frac{1}{2}\,\rho\,v^2 \tag{5.26}$$

avec ρ, la densité du gaz
v, la vitesse du gaz.

Nous avons estimée cette pression dynamique dans le cas où elle est la plus importante, c'est-à-dire pour un débit de 50 sccm, à 0,54 Pa. Elle est très faible et ne permet pas d'expliquer les phénomènes observés. Nous pouvons donc la négliger.

Pour tenter de s'affranchir des éventuelles perturbations causées par le flux de gaz, nous nous sommes orientés vers des tests sous vide.

5.5 Structure PANi/ZnO/Quartz ST-90° : tests sous vide

5.5.1 Approche Langmuir/BET

Nous avons effectué sur la structure PANi/ZnO/Quartz ST-90° les mêmes tests que ceux réalisés sur la structure ZnO/Quartz ST-35°concernant l'approche Langmuir/BET (cf. section 5.3.2). Les conditions expérimentales et le protocole suivi sont identiques. Nous présentons sur la figure 5.19, les résultats obtenus pour les trois alcools : éthanol, isopropanol et butanol. Nous

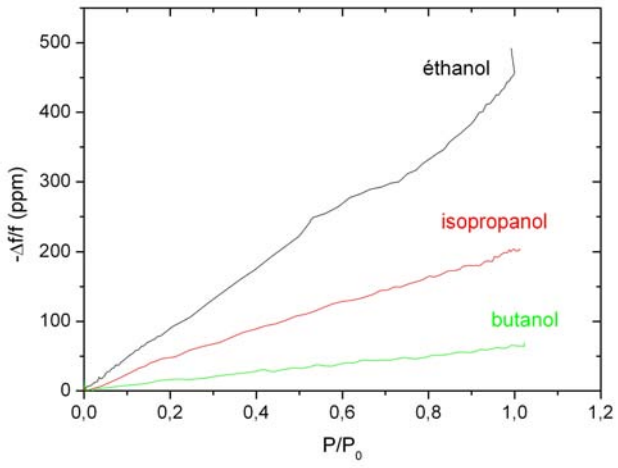


Fig. 5.19: Variation relative de fréquence de l'onde de Love du dispositif PANi/ZnO/Quartz ST-90° en fonction de l'introduction d'alcool : éthanol (P_0 = 54 Torrs), isopropanol (P_0 = 47 Torrs) et butanol (P_0 = 7,9 Torrs)

constatons que l'allure des courbes est similaire pour les trois alcools mais ne correspond pas à ce que nous avons obtenus pour la structure ZnO/Quartz ST-35°. En effet, la variation relative de fréquence du dispositif avec la polyaniline en fonction de la pression réduite d'alcool est linéaire et ne correspond pas à un comportement de type Langmuir/BET. Le phénomène mis en jeu lorsque des molécules de gaz sont en contact avec la structure PANi/ZnO/Quartz ST-90° ne correspond

donc pas uniquement à une adsorption des molécules. Ceci n'est pas surprenant puisque la PANi est un polymère qui peut agir comme une éponge, contrairement au ZnO. On peut donc avoir des phénomènes de diffusion et par conséquent des modifications des propriétés élastiques du polymère. Les réponses observées sous gaz sont donc une combinaison de tous ces phénomènes.

5.5.2 Tests de détection

Des tests de détection de gaz ont été réalisés sur la structure PANi/ZnO/Quartz ST-90° avec l'enceinte sous vide du montage expérimental 3 présenté dans la paragraphe 5.2.3. En travaillant avec le vide comme référence nous pensons limiter les fluctuations rencontrées précédemment. L'autre avantage non négligeable est qu'en faisant le vide après chaque introduction de gaz, nous retrouvons plus facilement et plus surement l'état initial de la couche sensible. Nous sommes davantage sûr de désorber toutes les molécules emprisonnées par le polymère. Par contre, comme nous travaillons par rapport au vide et que les gaz testés sont portés par l'air, nous devons opérer en deux étapes. Nous observons tout d'abord la réponse du capteur à une introduction d'air puis à l'introduction du gaz dilué dans l'air. Dans ce qui suit, nous exposons les différents résultats obtenus.

Après quelques tests préliminaires, nous nous sommes aperçu que le débit d'introduction de l'air influe sur la variation de fréquence du dispositif. Nous avons donc effectué des mesures pour estimer cette influence. Le protocole suivi pour réaliser ces mesures est le suivant. Le dispositif étant placé dans l'enceinte, nous pompons pendant une demi-heure afin d'obtenir un vide stable satisfaisant (20 mTorrs). Ensuite nous introduisons le gaz par l'intermédiaire d'une microfuite, le débit est contrôlé à l'aide d'un débitmètre massique. Lorsque la pression dans l'enceinte atteint 750 mm Hg, nous coupons l'arrivée de gaz et laissons la fréquence du dispositif se stabiliser. Nous répétons toutes les étapes pour chaque débit testé dans le cas de l'air et du NO_2 dans l'air. En ce qui concerne les débits, nous sommes limités par la sortie du perméamètre à un débit maximum de 50 sccm. Nous avons donc tester la gamme de débit de 10 à 50 sccm par pas de 10 sccm.
Nous pouvons voir sur la figure 5.20 les résultats obtenus en ce qui concerne l'air.

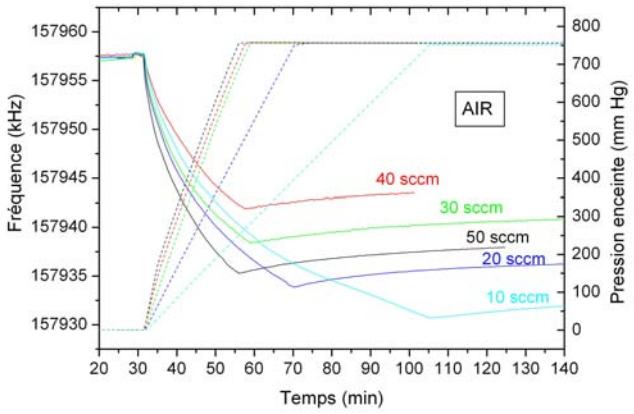


Fig. 5.20: Variation de fréquence du dispositif en fonction du débit d'introduction de l'air dans l'enceinte. Dispositif : PANi(256 nm)/ZnO(2,1 μm)/Quartz ST-90°.

Nous voyons l'évolution de la fréquence du dispositif en fonction de l'introduction de l'air et donc de la montée en pression dans l'enceinte pour chacun des débits testés. Les traits pleins correspondent à la fréquence du dispositif et les pointillés à la pression dans l'enceinte. Tout d'abord

nous remarquons que la variation de fréquence dépend du débit d'introduction d'air. Que la pente de variation de fréquence soit fonction du débit, cela est logique mais que la variation finale (valeur finale de fréquence) pour une pression et par conséquent une quantité de molécules d'air ne soit pas identique, cela est plus étonnant. Même en attendant 60 à 80 min, nous n'observons pas de valeur de fréquence de stabilisation commune à tous les débits étudiés. Dans la gamme de 10 à 40 sccm, nous constatons que plus le débit augmente, plus la variation de fréquence est faible. Ces variations de fréquence sont comprises entre 15 et 28 kHz. La variation de fréquence, pour un débit de 50 sccm est d'environ 22 kHz. Des débits supérieurs n'ont pas pu être testés car le débit maximum permis par le perméamètre est justement de 50 sccm.

Nous pouvons, dans un premier temps, penser que les variations de fréquence diffèrent en fonction du débit à cause de variations de température liées à la convection forcée induite par le flux de gaz. En effet, lorsqu'un gaz à une température T_G circule sur un dispositif SAW à la température T_D ($T_D \neq T_G$), un phénomène de convection forcée apparaît entraînant ainsi l'apparition d'un flux thermique. Celui-ci augmente avec le débit et l'écart de température entre le dispositif SAW et le gaz. Seulement, d'une part, nous rappelons que le dispositif réalisé est peu sensible aux effets de la température, son TCF étant de 1,3 ppm/°C. D'autre part, des mesures de température dans l'enceinte ont été réalisées au cours du temps et nous avons remarqué qu'elle est très proche de la température ambiante et suit ses légères fluctuations. Nous pouvons ajouter à cela le fait que les variations de fréquence obtenues en fonction du débit ne correspondent pas à l'évolution normale qu'induirait un phénomène de convection forcée. En effet, imaginons un instant qu'il y ait création d'un flux thermique lié à la convection forcée issue d'une différence de température entre le gaz et le dispositif. Le flux thermique crée une baisse de température et comme le TCF du dispositif est positif, ceci se traduit par une diminution de la fréquence. Or nous avons mentionné précédemment que plus le débit est important, plus le flux thermique est élevé et par conséquent, plus la variation de fréquence est importante. Ceci est en contradiction avec les résultats observés dans la gamme 10-40 sccm où la variation de fréquence augmente lorsque le débit diminue. D'après ces considérations, nous excluons une influence de la température.

Comme nous l'avons signalé auparavant, nous avons réalisé les mêmes tests avec du NO_2 dans de l'air (54 ppm). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.21.

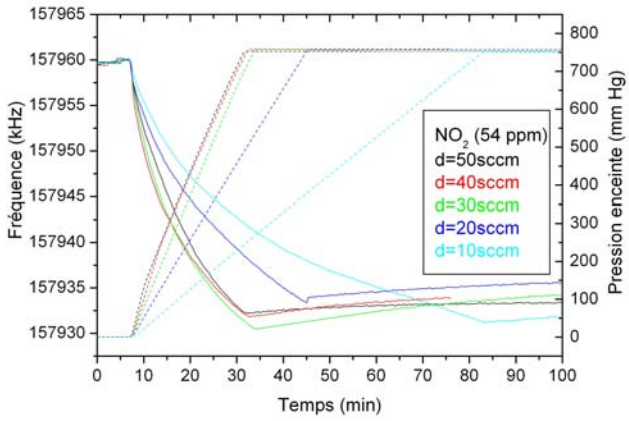


Fig. 5.21: Variation de fréquence du dispositif en fonction du débit d'introduction du NO_2 dans l'air ($[NO_2] = 54$ ppm) dans l'enceinte. Dispositif : PANi(256 nm)/ZnO(2,1 μm)/Quartz ST-90°.

Les débits testés sont les mêmes que pour l'air seul. Nous constatons une fois encore que la pente

de la variation de fréquence dépend du débit d'introduction du gaz. En revanche, contrairement à l'air, la valeur finale de fréquence est quasiment la même quelque soit le débit. Cette variation est de l'ordre de 30 kHz et les résultats observés sont en accord avec ce que nous attendions. En effet, la variation de fréquence suit l'introduction de gaz en fonction du débit. Plus le débit est faible, plus la variation de fréquence est lente. En revanche, lorsque nous atteignons une pression de 750 mm Hg (environ la pression atmosphérique), quelque soit le débit, la quantité de gaz dans l'enceinte est la même et provoque donc une variation de fréquence donnée (environ 30 kHz). Etant donné que le NO_2 est dilué dans l'air, pour en évaluer les effets réels, nous devons comparer les réponses obtenues à celles observées pour l'air. Pour cela, nous traçons la variation de fréquence du dispositif à débit constant en fonction de l'introduction de l'air et du NO_2 dans l'air. Les résultats sont présentés sur la figure 5.22.

Nous remarquons que dans la gamme 10-40 sccm, plus le débit diminue plus il devient difficile de différencier les deux réponses rapidement. Une fois encore, cela ne s'applique pas au débit de 50 sccm. D'après les courbes obtenues pour ces quatre débits, nous pouvons dire que le capteur réagit bien plus vite à la présence de NO_2 qu'à l'air. On peut supposer que le débit de 40 sccm est trop élevé (vitesse des molécules trop importante) pour permettre aux molécules d'air de s'adsorber à la surface de la PANi. En revanche, dès qu'une molécule de NO_2 entre en contact avec la PANi, elle s'adsorbe même pour un débit de 40 sccm. Ceci explique que nous ayons toujours la même variation de fréquence totale quelque soit le débit.
En considérant ces phénomènes de vitesse de molécules et d'adsorption, nous pouvons émettre une hypothèse concernant les résultats observés pour l'air. L'air synthétique utilisé est constitué de deux gaz : le diazote N_2 (80 %) et dioxygène O_2 (20 %). Il peut y avoir une différence de vitesse d'adsorption entre les deux types de molécules et le débit d'introduction favoriserait l'une ou l'autre adsorption. Cependant, étant donné que les états finaux sont les mêmes quelque soit le débit, nous nous attendons à un équilibre du système engendrant une variation de fréquence globale unique. Les temps d'attente de la stabilisation, bien que de l'ordre d'une heure n'ont peut-être pas été suffisamment longs. Au vu de ces résultats, nous pouvons tout de même tirer une conclusion certaine, nous devons travailler à débit constant. Le but du capteur étant de réagir le plus possible à l'introduction d'une substance gazeuse mais aussi le plus vite possible, nous décidons de travailler avec un débit de 40 sccm. En effet, c'est avec ce débit que nous différencions le mieux et le plus rapidement la réponse avec ou sans NO_2. Nous pouvons même, pour obtenir une réponse plus rapide, travailler avec une pression finale dans l'enceinte plus basse.

Avant d'effectuer d'autres tests avec le NO_2 notamment pour des concentrations différentes, nous avons voulu vérifier une autre hypothèse possible concernant le comportement du capteur sous air. Nous avons vérifier que les phénomènes observés ne sont pas dûs à l'arrivée directe du flux de gaz sur la partie sensible du capteur. Pour cela, nous avons mesuré la variation de fréquence du dispositif face à l'arrivée d'air. Nous l'avons placé à l'endroit (le flux arrive directement sur la couche sensible), à l'envers (le flux arrive sur la plaque de cuivre du circuit imprimé à l'arrière du dispositif) et sur le côté (latéral, le flux arrive sur la tranche du dispositif). Les résultats sont présentés sur la figure 5.23. Nous remarquons que la position du dispositif n'influe pas sur la réponse du capteur. Les quelques différences observées sont liées aux conditions expérimentales. En effet, l'introduction et la coupure de gaz se fait manuellement, il n'est donc pas évident d'avoir un temps d'introduction, de pompage et une pression finale dans l'enceinte constants. Pour palier ce problème, il faudrait réguler l'arrivée et la coupure des gaz par une électrovanne pilotée. Les variations observées dans le cas de l'air ne sont donc pas liées au flux arrivant directement sur la couche sensible.

Sur la figure 5.24, nous comparons la variation de fréquence du dispositif à l'introduction d'air et de NO_2 avec un débit de 40 sccm et pour une pression finale dans l'enceinte de 100 mm Hg. La variation de fréquence due à l'air est de l'ordre de 3 à 4 kHz et celle due au NO_2 d'environ 5

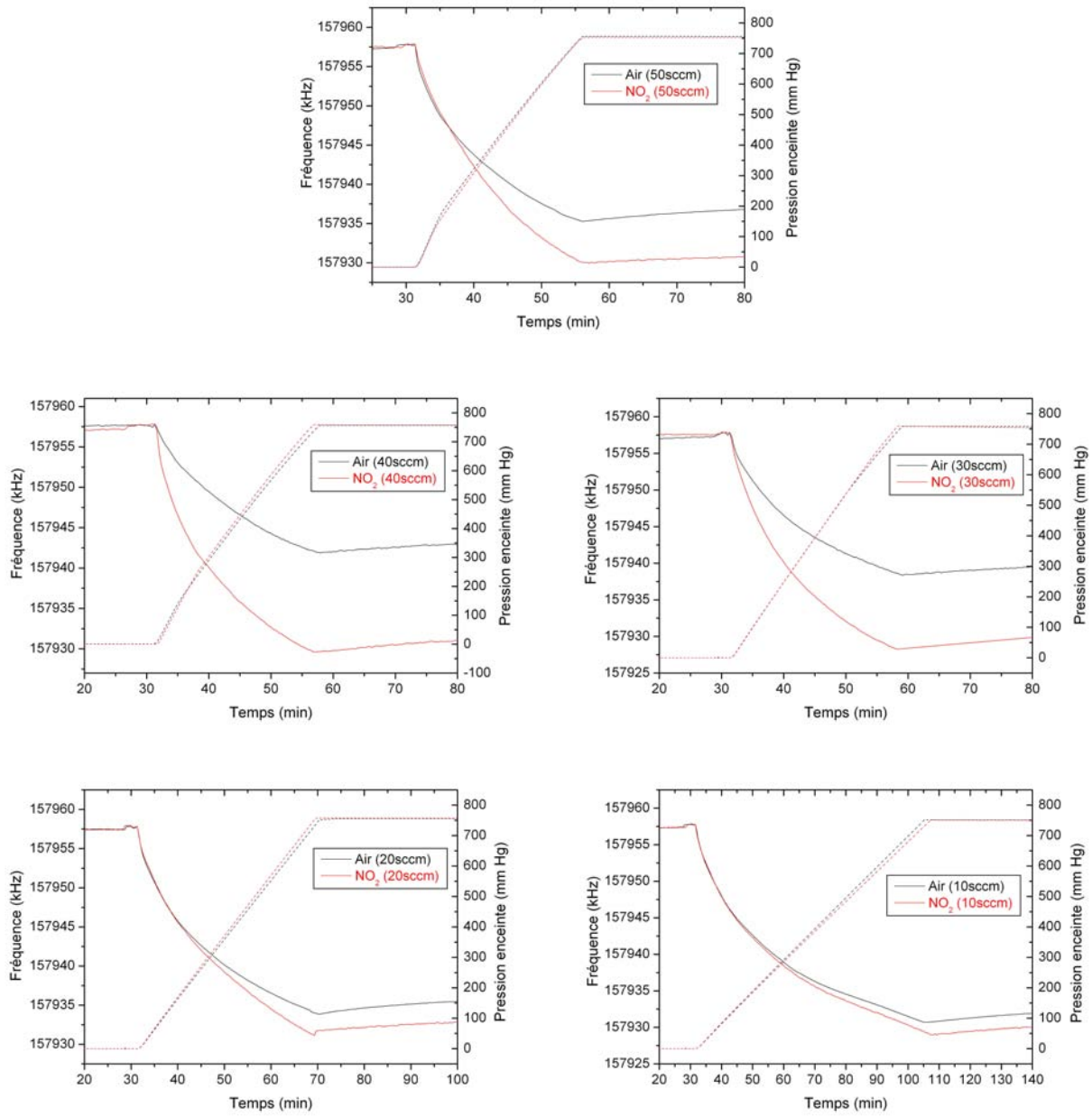


Fig. 5.22: Variation de fréquence du dispositif pour différents débits d'introduction de l'air et du NO_2 dans l'air ($[NO_2]$ = 54 ppm) dans l'enceinte. Dispositif : PANi(256 nm)/ZnO(2,1 μm)/Quartz ST-90°.

kHz. De plus, les pentes sont différentes, nous parvenons donc à différencier les deux réponses. Ces résultats encourageants nous ont incités à tester la variation de fréquence du dispositif en fonction de la concentration de NO_2. Diverses concentrations dans la gamme 0-54 ppm ont été testées à débit constant (40 sccm). Les résultats sont présentés sur la figure 5.25.

Nous constatons que la variation de fréquence diminue quand la concentration diminue. Ce résultat classique correspond à ce que nous avons déjà observé précédemment au cours des tests préliminaires avec la structure ZnO/Quartz ST-35°. Les variations pour une concentration donnée sont relativement reproductibles et nous remarquons que nous n'avons plus de dérive de la ligne de

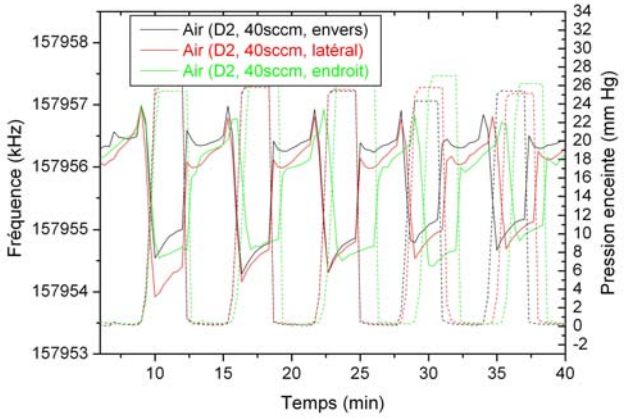


Fig. 5.23: Variation de fréquence du dispositif au cours de l'introduction d'air dans l'enceinte avec un débit fixe de 40 sccm pour différentes positions du dispositif. Dispositif : PANi(256 nm)/ZnO(2,1 μm)/Quartz ST-90°.

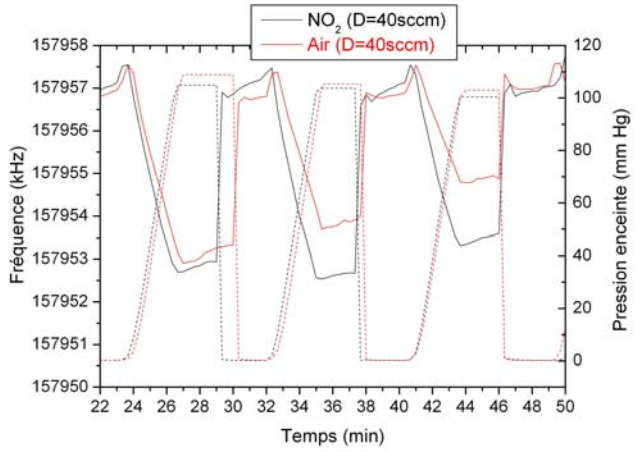


Fig. 5.24: Comparaison des variations de fréquence du dispositif en fonction du gaz introduit (air ou NO_2 dans l'air ($[NO_2]$ = 54 ppm)) avec un débit de 40 sccm. Dispositif : PANi(256 nm)/ZnO(2,1 μm)/Quartz ST-90°.

base comme lors des tests avec le montage expérimental 2. Ceci est dû au pompage qui facilite le retour de la couche sensible à son état initial. Sur la figure 5.26, nous avons représenté la variation relative de fréquence du dispositif en fonction de la concentration de NO_2 à débit constant. Pour la concentration la plus faible (18 ppm), nous obtenons une variation relative de fréquence de l'ordre de 27 ppm. Ceci est encourageant car nous pouvons envisager d'obtenir de meilleurs résultats avec un film de PANi fonctionnalisé pour être davantage sensible au NO_2.
Une autre substance a été testé avec le même montage expérimental, il s'agit de l'éthanol. La réponse du dispositif pour différentes concentrations est présentée sur la figure 5.27. La réponse observée est du même type que pour le NO_2 mais les variations sont moins importantes. Nous présentons sur la figure 5.28 la variation relative de fréquence du dispositif en fonction de la concentration d'éthanol. Nous remarquons que la variation relative de fréquence est d'environ 13 ppm pour une concentration comprise entre 11 et 23 ppm. Nous ne parvenons pas à différencier les

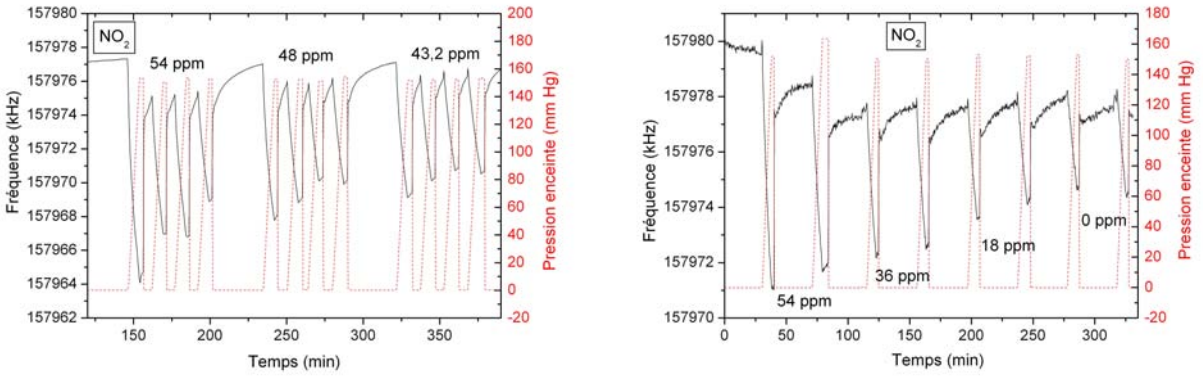


Fig. 5.25: Variation de fréquence du dispositif au cours de l'introduction de NO_2 dans l'enceinte avec un débit de 40 sccm pour différentes concentrations. Dispositif : PANi(256 nm)/ZnO(2,1 μm)/Quartz ST-90°.

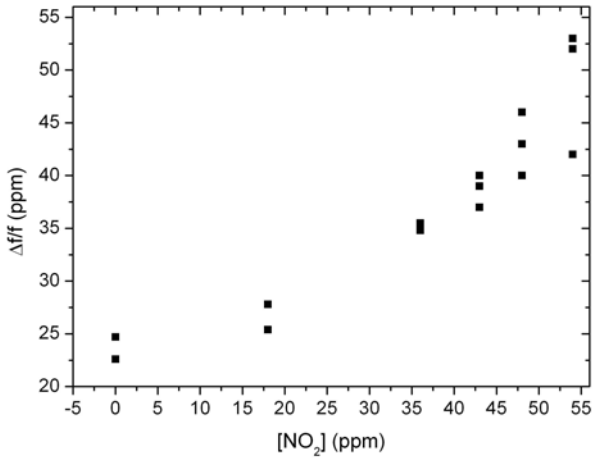


Fig. 5.26: Variation relative de fréquence du dispositif en fonction de la concentration de NO_2 avec un débit de 40 sccm . Dispositif : PANi(256 nm)/ZnO(2,1 μm)/Quartz ST-90°.

concentrations, nous avons atteint la limite de détection du capteur. D'ailleurs nous remarquons que le dispositif est moins sensible à l'éthanol qu'au NO_2. Nous présentons sur la figure 5.29, la variation relative de fréquence du dispositif en fonction de la concentration pour les deux substances testées : NO_2 et éthanol. D'une part, nous confirmons que le capteur est moins sensible à l'éthanol qu'au NO_2. En effet, nous avons une variation relative de fréquence d'environ 17 ppm pour une concentration de 34 ppm d'éthanol tandis que nous avons 35 ppm de variation relative de fréquence pour une concentration de 36 ppm de NO_2. Dans la gamme de concentrations testées, le capteur est deux fois plus sensible au NO_2 qu'à l'éthanol.
D'autre part en ce qui concerne l'éthanol, nous n'observons pas de franche augmentation de la variation de fréquence lorsqu'on augmente la concentration d'éthanol. Nous pouvons émettre une hypothèse pour expliquer ce résultat. Si la surface active de la PANi est déjà totalement recouverte

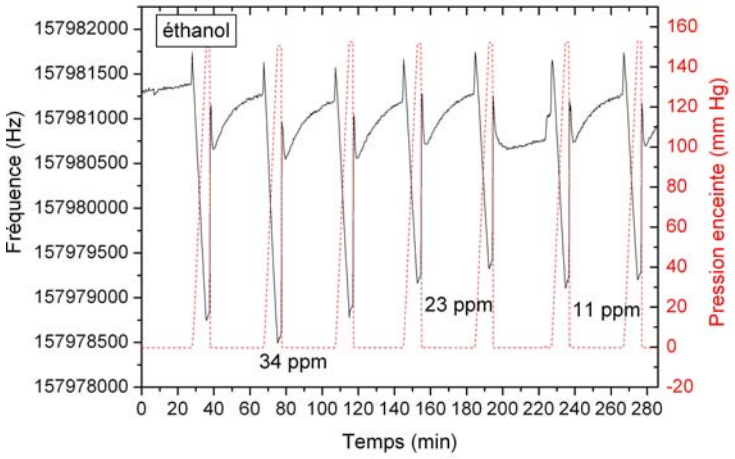


Fig. 5.27: Variation de fréquence du dispositif au cours de l'introduction d'éthanol dans l'enceinte avec un débit de 40 sccm pour différentes concentrations. Dispositif : PANi(256 nm)/ZnO(2,1 μm)/Quartz ST-90°.

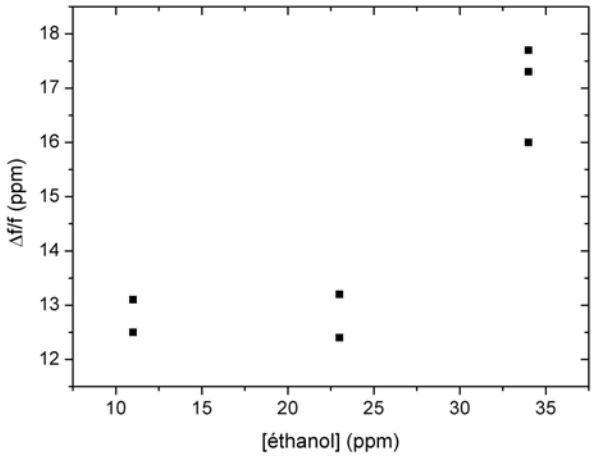


Fig. 5.28: Variation relative de fréquence du dispositif en fonction de la concentration d'éthanol avec un débit de 40 sccm. Dispositif : PANi(256 nm)/ZnO(2,1 μm)/Quartz ST-90°.

de molécules d'éthanol avec une concentration de 11 ppm, l'augmentation de la concentration et donc du nombre de molécules ne permet pas d'en adsorber davantage, ceci engendrant ainsi une variation de fréquence quasiment constante. Pour améliorer la sensibilité de la PANi à l'éthanol, il faut, là encore, la fonctionnaliser ou procéder à un post-traitement du type de ceux présentés dans le tableau 4.4 issu de l'article [?]. Ainsi, certains travaux [?] ont montré qu'un traitement de la PANi au méthanol permet d'en améliorer la sensibilité à l'éthanol.

Ces tests avec l'enceinte sous vide ont permis de montrer la faisabilité d'un capteur de gaz à partir de la structure ZnO/Quartz ST-90°. En fonction du gaz à détecter, il suffit d'ajouter un film sensible polymère adapté. Le système de pompage permet un meilleur retour à l'état initial

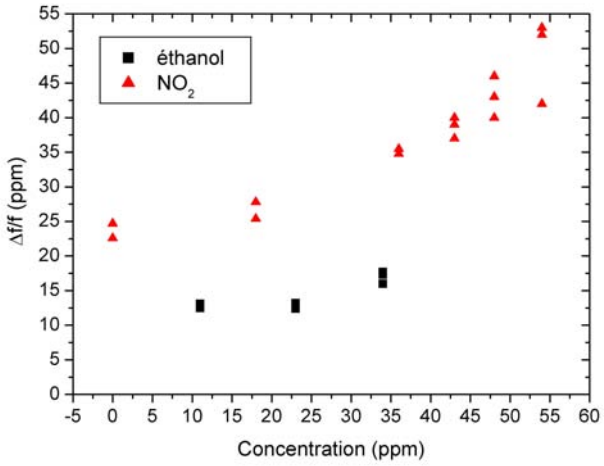


Fig. 5.29: Comparaison de la variation relative de fréquence du dispositif en fonction de la concentration de NO_2 et d'éthanol avec un débit de 40 sccm. Dispositif : PANi(256 nm)/ZnO(2,1 μm)/Quartz ST-90°.

du capteur entre chaque mesure. Ainsi la couche sensible est dans un état optimal pour adsorber les molécules à tester et cela favorise la reproductibilité des mesures.

5.6 Conclusion

Ce dernier chapitre est consacré aux tests sous gaz du capteur élaboré et caractérisé au cours des chapitres précédents. Nous avons, dans un premier temps, établi un descriptif des différents montages utilisés pour les tests sous gaz. Ils sont au nombre de trois et diffèrent essentiellement par la source de gaz et l'enceinte de confinement du dispositif. Nous nous sommes tout d'abord servi de la vapeur saturante en équilibre avec des alcools à l'état liquide. Ensuite nous avons utilisé un perméamètre permettant de générer des concentrations beaucoup plus faibles et constantes car indépendantes des fluctuations de la température ambiante. En ce qui concerne l'enceinte de confinement, nous avons travaillé avec un flux de gaz circulant sur le dispositif à travers une chambre cylindrique et avec une enceinte sous vide. Dans le premier cas, l'air est utilisé comme référence et dans le deuxième cas, nous travaillons par rapport au vide dans l'enceinte. Il faut donc tout d'abord évaluer l'influence de l'air sur la réponse du capteur étant donné qu'il s'agit du gaz porteur dans tous les cas.

Des tests préliminaires ont été réalisés sur la structure ZnO/Quartz ST-35°. Ils ont permis de confirmer quelques résultats importants. Ainsi nous avons vérifié que la variation de fréquence du dispositif augmente avec la concentration du gaz. Nous avons également constaté, dans le cas de l'onde de Rayleigh, que la variation de fréquence augmente lorsque la fréquence de fonctionnement du dispositif augmente. Pour finir, nous avons montré que pour un gaz donné, à une concentration donnée et à fréquence équivalente, l'onde de Love est plus sensible que l'onde de Rayleigh. Nous pouvons ainsi, en travaillant avec une structure à ondes de Love et en montant en fréquence, espérer améliorer la sensibilité du capteur.
Pour ces tests préliminaires, nous n'avons pas utilisé de couche sensible particulière. Le ZnO a servi à la fois de couche guidante et de couche sensible. C'est pourquoi, en considérant l'adsorption des

molécules de gaz sur la couche solide de ZnO, nous avons comparé les variations de fréquence en fonction de la concentration de gaz à une approche de type Langmuir/BET. En effet, cette théorie permet de décrire les phénomènes d'adsorption-désorption physiques et chimiques de molécules de gaz à la surface d'un solide. C'est ainsi que nous avons montré que l'allure des courbes obtenues correspond à une courbe BET avec la physisorption de molécules de gaz.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la structure de notre capteur : PANi/ZnO/Quartz ST-90° en réalisant des tests sous flux de gaz. Pour cela, nous avons utilisé le montage expérimental 2 avec un perméamètre comme source de gaz. Avant de tester la structure complète avec la couche de polyaniline (PANi), nous avons réalisé quelques tests sur la structure ZnO/Quartz ST-90° pour vérifier que l'on obtient des résultats correspondants à ce à quoi on pouvait s'attendre à partir des résultats préliminaires obtenus avec la structure ZnO/Quartz ST-35°. Pour établir une comparaison avec cette dernière, nous avons effectué un test sous éthanol, seule substance en commun sur les deux montages expérimentaux utilisés. Nous avons obtenu une variation de fréquence avec la structure ZnO/Quartz ST-90° environ 25 fois supérieure à la valeur attendue par extrapolation des résultats obtenus avec la structure ZnO/Quartz ST-35°. Ceci s'explique par une onde de Love pure dans le cas de la structure ZnO/Quartz ST-90° dont l'énergie davantage confinée à la surface offre une meilleure sensibilité. Nous avons d'ailleurs montré que la sensibilité à l'effet de masse de la structure ZnO/Quartz ST-90° est supérieure à celle de la structure ZnO/Quartz ST-35° pour les valeurs de kh_{Zn0} considérés.

Nous avons également montré que la structure ZnO/Quartz ST-90° telle quelle (sans couche sensible particulière), n'est pas particulièrement sélective puisqu'elle présente la même variation de fréquence (100 Hz pour 10 ppm) pour les deux substances : éthanol et NO_2.

Ceci nous a conduit à poursuivre l'expérimentation en ajoutant une couche sensible polymère (PANi) à la structure ZnO/Quartz ST-90°. Les tests réalisés sous gaz ont permis de montrer une sensibilité 10 fois plus élevée par rapport à la structure sans PANi. Par contre, étant donné que la PANi n'est pas fonctionnalisée, nous n'avons pas d'affinité particulière pour l'une ou l'autre des substances testées.

Au cours des différents tests sous flux, nous avons observé des difficultés de retour à l'état initial après introduction de gaz avec une variation de fréquence à flux constant, c'est pourquoi nous avons décidé de réaliser des tests à l'aide d'une enceinte sous vide. Le dispositif est placé dans une enceinte dans laquelle nous faisons le vide entre chaque introduction de gaz. Nous avons observé le comportement du capteur à l'introduction d'air uniquement puis à l'introduction de NO_2 dans l'air pour différents débits. Nous avons observé l'influence du débit d'introduction du gaz avec un comportement difficile à expliquer dans le cas de l'air. Nous avons exclu toute influence de la température par des mesures et des considérations concernant le TCF de la structure. Nous avons également vérifié que l'arrivée directe du flux sur la couche sensible ne perturbe pas la réponse. En effet, quelque soit la position du dispositif par rapport à l'entrée de gaz dans l'enceinte, les variations de fréquence observées sont les mêmes.
Avec tous les résultats obtenus, nous avons tout de même pu établir qu'un débit d'introduction du gaz de 40 *sccm* permettait de différencier le mieux et le plus rapidement la réponse avec et sans NO_2. C'est donc avec ce débit que nous avons mesuré la variation relative du capteur en fonction de la concentration de NO_2 et d'éthanol. Dans la gamme de concentration 10 ppm - 35 ppm, nous avons observé que le capteur est deux fois plus sensible au NO_2 qu'à l'éthanol.

Grâce à tous les tests réalisés, nous avons montré la faisabilité d'un capteur de gaz à partir de la structure ZnO/Quartz ST-90°. En fonction du gaz à détecter, il suffit d'ajouter un film sensible polymère adapté. Dans notre cas, nous avons choisi la polyaniline en considérant qu'il est possible

de la fonctionnaliser en fonction du gaz à détecter. Ainsi, elle peut servir de base de couche sensible à une configuration matricielle, de plusieurs capteurs, destinée à améliorer la sélectivité.

Conclusion et perspectives

L'étude présentée s'inscrit dans le domaine de recherche des dispositifs à ondes élastiques de surface développé au Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications. Elle concerne plus particulièrement l'élaboration d'un capteur de gaz à ondes de Love. Nous avons développé, réalisé et caractérisé une structure permettant de générer ce type d'ondes. Ensuite, nous avons montré son application possible à la détection d'espèces gazeuses par l'ajout d'une couche sensible polymère. Des résultats sous gaz très encourageants ont été obtenus.

Tout d'abord, nous avons établi un état de l'art des capteurs à ondes élastiques de surface après avoir décrit brièvement les différents principes de base des capteurs de gaz les plus utilisés. Nous nous sommes essentiellement intéressés aux dispositifs à ondes de Love en retraçant leur développement au fil du temps. Ainsi nous avons fait apparaître leurs propriétés, leurs avantages avec notamment leur bonne sensibilité à l'effet de masse et leurs applications possibles en milieu liquide. Toutes ces caractéristiques ont font de très bons candidats à l'application de capteurs de gaz. Nous nous sommes d'ailleurs orientés vers une structure à ondes de Love, définie suite aux considérations bibliographiques et en tenant compte des contraintes technologiques. Nous avons choisi de réaliser et d'étudier une structure constituée d'un substrat de quartz coupe ST avec une direction de propagation perpendiculaire à l'axe cristallographique X et recouvert d'une couche guidante d'oxyde de zinc (ZnO/Quartz ST-90°). Pour en faire un capteur, une couche sensible doit être ajoutée sur le chemin de propagation de l'onde.

Etant donné que l'intégralité du capteur est élaborée et caractérisée au Laboratoire, nous avons présenté et décrit les différents procédés technologiques de fabrication et de caractérisation de dispositifs à ondes élastiques de surface. Ainsi nous avons abordé les étapes de réalisation proprement dite des dispositifs effectués en salle blanche avec le dépôt de couches minces, la photolithographie et la gravure. Puis nous nous sommes intéressés aux techniques de caractérisation structurale d'une part avec la profilométrie, la diffraction de rayons X et la microscopie électronique en transmission et de caractérisation des paramètres fonctionnels d'autre part au travers de la mesure de vitesse de phase et du coefficient de stabilité de la fréquence en fonction de la température.

Comme nous l'avons signalé précédemment la structure choisie pour générer des ondes de Love est constituée d'une couche guidante de ZnO. Nous avons donc dû procéder à l'optimisation des paramètres de dépôt de cette dernière. Le dépôt se fait par pulvérisation cathodique RF magnétron à partir d'une cible de ZnO. Il a donc fallu déterminer la pression, la température du substrat, la puissance RF et le pourcentage d'oxygène nécessaire à l'obtention d'une couche de ZnO, bon milieu propagateur d'ondes élastiques. C'est ainsi que nous avons déterminés qu'une faible pression (2.10^{-3} mbar), une faible puissance RF (100 W), une faible température du substrat (250°C) et un fort taux d'oxygène (52 %) étaient les paramètres optimaux. Ils nous permettent d'obtenir une bonne cristallinité de la couche de ZnO avec une croissance préférentielle suivant l'axe c offrant ainsi une couche piézoélectrique avec une bonne propagation des ondes élastiques.

Ces paramètres optimaux de dépôt ont été déterminés grâce à des analyses et des caractérisations sur chaque film déposé. Ainsi une étude cristallographique par diffraction par rayons X, une observation de la microstructure des films au MET et une estimation de la qualité de propagation des ondes élastiques en developpant des dispositifs SAW sur les couches de ZnO sur silicium ont été menées. Nous avons ainsi observé qu'une faible température du substrat et un fort taux d'oxygène permettent d'obtenir des grains de dimensions négligeables devant la longueur d'onde et une faible dispertion de leur taille. Le milieu apparaît ainsi plus homogène, ce qui favorise la propagation de l'onde élastique.

Nous avons également constaté qu'il existe un pourcentage seuil d'oxygène au-delà duquel la cristallinité de la couche de ZnO n'est plus améliorée. En effet, les clichés de diffraction par rayons X pour des pourcentages de 40, 52 et 72 % sont quasiment identiques.

Nous rappelons que les paramètres de dépôt retenus sont une pression dans la chambre de 2.10^{-3} mbar, une puissance RF de 100 W, une température du substrat de 250°C et un pourcentage d'oxygène de 52 %.

A partir de la couche de ZnO optimisée nous avons pu réaliser les dispositifs à ondes de Love et procéder à leur caractérisation. Nous avons travaillé avec la structure ZnO/Quartz ST pour deux directions de propagation : 35° et 90°. Pour chacune des deux structures, nous avons confronté les résultats expérimentaux aux prévisions théoriques issues des simulations numériques.

La structure ZnO/Quartz ST-35° nous a essentiellement permis de valider quelques résultats préliminaires. Ainsi nous avons confirmé la qualité équivalente du ZnO déposé en RF avec une cible de ZnO par rapport à l'ancienne méthode de dépôt en DC avec une cible de zinc. Pour cela, nous avons comparé les réponses fréquentielles de deux dispositifs avec des caractéristiques identiques mais avec des couches de ZnO issues des deux types de dépôt.

Nous avons également déterminé les courbes expérimentales de dispersion de la vitesse des deux types d'ondes présentes dans la structure ZnO/Quartz ST-35° et vérifié qu'elles concordaient bien avec les courbes théoriques. Nous avons ainsi identifié une onde de Rayleigh et une onde transverse que l'on a nommée "pseudo onde de Love" avec le terme "onde de Love" en rapport avec son caractère d'onde transverse guidée et "pseudo" pour préciser qu'il ne s'agit pas d'une onde de Love pure issue d'une onde transverse mais plutôt d'une onde pseudo SAW à forte composante transverse. C'est d'ailleurs pour cette raison que nous avons travaillé, par la suite, avec une structure générant une onde de Love pure devant nous permettre d'obtenir une meilleure sensibilité. C'est ainsi que nous avons réalisé et caractérisé une structure ZnO/Quartz ST avec une direction de propagation à 90° par rapport à l'axe cristallographique X. Cette structure devait donc nous permettre de générer une onde de Love pure mais offrait également les mêmes possibilités de compensation des effets de la température que la structure précédente.

En ce qui concerne la structure ZnO/Quartz ST-90°, nous avons également déterminé les courbes expérimentales de dispersion de la vitesse des ondes de Rayleigh et de Love en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO. Là encore, les résultats expérimentaux et théoriques coïncident.

Pour chacune des deux configurations possibles de l'emplacement des transducteurs interdigités (à l'interface substrat-couche guidante et à la surface de la couche guidante), nous avons déterminé les domaines de prédominance de l'un ou l'autre type d'ondes en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO. De plus, nous avons obtenu, en jouant sur l'épaisseur de la couche de ZnO, des dispositifs peu sensibles à la température, effet parasite dans les capteurs de gaz. Nous avons obtenu un TCF proche de la valeur nulle pour une valeur de kh_{ZnO} de 0,55. Nous nous sommes ensuite intéressés à la sensibilité à l'effet de masse du dispositif en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO. En effet, il a été montré dans la littérature (cf. chapitre 1) que les dispositifs à onde de Love présentent une épaisseur de couche guidante optimale pour laquelle la sensibilité à l'effet de masse est optimale. Dans notre cas, la valeur d'épaisseur normalisée correspondant à une sensibilité maximale a été

estimée à 0,25. Il a donc fallu trouver un compromis entre une faible sensibilité à la température et une forte sensibilité à l'effet de masse. Au vu de l'allure des deux grandeurs en fonction de l'épaisseur normalisée, nous nous sommes fixés un kh_{ZnO} de 0,55. A partir de tous les résultats obtenus, nous avons choisi de poursuivre l'étude avec une structure dont les IdTs sont situés à l'interface substrat-couche guidante.

C'est donc sur la structure ZnO (kh = 0,55)/IdTs/Quartz ST-90°que nous avons fait déposer la couche sensible polymère de polyaniline. Cette couche de 265 nm a été déposée par plasma RF pulsé par le Laboratoire Polymères-Colloïdes-Interface. Nous avons vérifié que la couche sensible n'affecte pas considérablement les propriétés de propagation et de sensibilité à la température de la structure de base ZnO/Quartz ST-90°. Une fois la structure PANi/ZnO/IdTs/Quartz ST-90° caractérisée, elle a été utilisée pour effectuer des tests sous gaz.

Des tests préliminaires réalisés sur la structure ZnO/Quartz ST-35° ont permis de confirmer quelques résultats importants. Ainsi nous avons vérifié qu'une augmentation de la concentration du gaz induit une augmentation de la variation de fréquence du dispositif. Nous avons également constaté, dans le cas de l'onde de Rayleigh, que la variation de fréquence due à la présence d'espèces gazeuse augmente lorsque la fréquence de fonctionnement du dispositif augmente.

Pour finir, nous avons observé qu'à une concentration de gaz donnée et à fréquence équivalente, l'onde de Love est plus sensible que l'onde de Rayleigh. Ces constatations nous ont permis d'envisager qu'en travaillant avec une structure à onde de Love et en montant en fréquence, nous pouvions améliorer la sensibilité du capteur.

Enfin, à l'aide de cette structure dont le ZnO a servi à la fois de couche guidante et sensible, nous avons comparé les variations de fréquences relatives en fonction de la concentration de gaz à une approche de type Langmuir/BET. Cette théorie permettant de décrire les phénomènes d'adsorption-désorption physique et chimique de molécules de gaz à la surface d'un solide, a permis de montrer que l'allure des courbes de variation de fréquence obtenues correspond à une physisorption des molécules de gaz.

En ce qui concerne le capteur proprement dit, de structure PANi/ZnO/Quartz ST-90°, nous avons réalisé deux types de tests : sous flux de gaz et dans une enceinte sous vide. Les résultats essentiels qui en ressortent sont que d'une part la variation de fréquence de la structure ZnO/Quartz ST-90° est 25 fois supérieure à la valeur attendue par extrapolation des résultats obtenus avec la structure ZnO/Quartz ST-35° et d'autre part que nous obtenons une sensibilité 10 fois plus élevée avec la structure PANi/ZnO/Quartz ST-90° par rapport à la structure ZnO/Quartz ST-90°. Ces résultats sont très encourageants car nous rappelons que la PANi n'étant ni traitée, ni fonctionnalisée, ne possède pas d'affinité particulière pour les substances testées.

A partir de tous les test réalisés, nous avons montré la faisabilité d'un capteur de gaz à base d'une structure ZnO/Quartz ST-90°. Il suffit d'ajouter un film sensible adapté au gaz à détecter. En ce qui nous concerne, nous avons choisi la polyaniline sachant qu'il est possible de la fonctionnaliser en fonction de la substance à détecter. L'idée est de l'utiliser comme couche sensible polymère de base dans une configuration matricielle de plusieurs capteurs. En la fonctionnalisant différemment pour chaque capteur de la matrice, nous obtiendrons autant de réponses différentes que de capteurs à la présence d'une substance donnée. Par un traitement informatique des données récoltées, nous pouvons améliorer la sélectivité du capteur.

Nous avons vu que pour améliorer la sensibilité du capteur à une substance donnée, nous pouvons fonctionnaliser la PANi pour accroître l'affinité polymère-gaz mais nous rappelons également qu'un post-traitement de la PANi peut-être envisagé. En effet, certains travaux déjà abordés dans le chapitre 4 ont montré une amélioration de la sensibilité à certaines substances par un post-traitement de la PANi. Une autre voie envisageable concernant l'amélioration de la sensibilité

est de jouer sur la température de transition vitreuse (T_g) de la PANi. En effet, les polymères possèdent une température de transition vitreuse en-dessous de laquelle, ils se trouvent en phase vitreuse (rigide) et au-dessus de laquelle ils sont, tout d'abord en phase élastomère (mou) puis en phase liquide visqueux.

En utilisant des polymères comme couche sensible, nous souhaitons que les molécules de gaz puissent pénétrer au maximum dans la couche au cours de la détection, augmentant ainsi le phénomène de perturbation. Nous aurons donc intérêt à choisir un polymère poreux, en phase élastomère à la température d'utilisation. Sachant que la température de transition vitreuse de la PANi est comprise entre 85 et 260° C en fonction des groupements de fonctionnalisation, de l'état d'oxydation..., nous pouvons envisager soit de travailler avec des dispositifs chauffés, soit de diminuer la température de transition vitreuse de la PANi. C'est une piste à explorer pour la suite des travaux.

En ce qui concerne la couche sensible, n'étant pas fixé sur ses paramètres lors de l'estimation de la sensibilité à l'effet de masse, nous avons utilisé une approximation valable quelque soit la couche. Nous pourrons affiner cette estimation lorsque nous connaîtrons les paramètres de la PANi dont la détermination est prévue prochainement. En effet, la Laboratoire Polymères-Colloïdes-Interface travaille sur l'obtention de la masse volumique de la PANi. A partir de cette masse, nous pourrons déterminer la vitesse de l'onde et la température de transition vitreuse par spectroscopie Brillouin, technique disponible au laboratoire.

D'autres améliorations concernant plus particulièrement le banc de mesure sont envisageables par la suite. Nous pouvons imaginer un montage expérimental hybride entre les deux enceintes de confinement du gaz utilisées. Etant donné que le fonctionnement classique d'un capteur de gaz est l'air libre, il apparaît intéressant de travailler sous flux par rapport à l'air. Mais nous avons vu qu'en travaillant par rapport au vide nous limitons considérablement les phénomènes de dérive. Nous pouvons donc envisager de travailler avec une circulation d'air (avec ou sans la substance à détecter) au-dessus des capteurs et de procéder à un pompage régulier, entre chaque nouvelle substance testée par exemple, pour retrouver une couche sensible plus proche de son état initial. Ceci nous permettrait finalement de limiter l'influence de l'historique du capteur.

Bien que de nombreuses améliorations soient encore possibles, ce travail concernant les capteurs de gaz à ondes de Love a permis de montrer leurs performances avec notamment une bonne sensibilité. Le domaine des capteur de gaz à ondes élastiques de surface couvre plusieurs disciplines telles que la physique de propagation des ondes, l'électronique et la chimie. Ce sont donc autant de voies d'investigation possibles pour améliorer les performances des capteurs mais aussi l'intérêt et la richesse essentiels d'un tel domaine de recherche qu'est le développement de microsystèmes.

Liste des travaux

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont donné lieu à des publications et des communications dans des congrès. On compte notamment 6 publications dans des journaux ou actes de congrès (soumissions en cours comprises), 6 communications dans des congrès internationaux avec comité de lecture, 5 communications dans des congrès nationaux et 1 encadrement de stage. En voici une liste détaillée.

Journaux et actes de congrès

- **F. Moreira**, M. Elhakiki, F. Sarry, L. Le brizoual, O. Elmazria, P. Alnot, *"Numerical development of ZnO/Quartz Love wave structure for gas contamination detection"*, IEEE Sensors Journal, vol. 7, n° 3, 2007.
- P. Nicolay, **F. Moreira**, F. Sarry, O. Elmazria, *"Theoretical, numerical and experimental investigations of gas vapours effects on a ZnO/Quartz SAW gas sensor"*, Ferroelectrics, 351 :1, 225 - 235, 2006.
- L. Lebrizoual, F. Sarry, **F. Moreira**, O. Elmazria, *"FEM modelling of Surface Acoustic Wave in diamond layered structure"*, Phys. Stat. Sol.(a) 203, No. 12, 3179-3184, 2006.
- **F. Moreira**, L. Le brizoual, F. Sarry, O. Elmazria, P. Alnot, *"ZnO films analysis for Love wave gas sensor applications"*, Sensors and Actuators B, soumis.
- **F. Moreira**, M. Elhakiki, F. Sarry, L. Le brizoual, O. Elmazria, P. Alnot, "Theoretical approach and experimental results to design a ZnO/quartz Love wave gas sensor", IEEE Sensors Journal, soumis.
- A. Talbi, F. Sarry, **F. Moreira**, M. El Hakiki, O. Elmazria, L. Le Brizoual, and P. Alnot, *"Zero TCF ZnO/Quartz SAW structure for gas sensing applications"*, Proc. 2004 IEEE Frequency Control Symp. ; 542-545, 2004.

Congrès internationaux avec comité de lecture

- P. Nicolay, **F. Moreira**, F. Sarry and O. Elmazria, *"Theoretical, numerical and experimental investigations of gas vapours effects on a ZnO/Quartz SAW gas sensor"*, 8th European Conference on Applications of Polar Dielectrics, Metz, France, September 5-8, 2006.
- **F. Moreira**, L. Le Brizoual, F. Sarry, O. Elmazria, *"ZnO thin films deposition for surface acoustic wave appliactions"*, E-MRS 2006 Spring Meeting, May 29- June 2, 2006, Nice, France.
- L. Le Brizoual, F. Sarry, **F. Moreira**, O. Elmazria, *"FEM modeling of diamond based SAW devices"*, Surface and Bulk Defects in CVD Diamond Films XI, February 22-24, 2006, Diepenbeek-Hasselt, Belgium.
- **F. Moreira**, M. El Hakiki, F. Sarry, L. Le Brizoual and O. Elmazria, *"Theoretical approach and experimental results for ZnO/quartz Love wave gas sensors"*, Eurosensors XIX, Barcelona, Spain, September 11-14 2005.

- G.D. Tran, E. Tisserand, F. Coutard, P. Schweitzer, **F. Moreira**, F. Sarry, *"Electronic design for SAW gas sensors"*, ICEMI 2005 - 7th Inter. Conf. on Electronic Meas. and Instruments, vol 2, ISBN 7-5062-7443-4, Beijing, Chine, August 2005.
- A. Talbi, F. Sarry, **F. Moreira**, M. El Hakiki, O. Elmazria, L. Le Brizoual and P. Alnot, *"Zero TCF ZnO/Quartz SAW structure for gas sensing applications"*, Proc. of the 2004 International Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control 50th Anniversary Joint Conference, August 24-27, 2004, Montreal, Canada, 542-545.

Congrès nationaux

- **F. Moreira**, M. Elhakiki, F. Sarry, L. Le Brizoual, O. Elmazria, P. Alnot, *"Approche théorique et résultats expérimentaux concernant un capteur de gaz à base d'une structure ZnO/quartz à ondes de Love"*, Innovations dans l'élaboration et les applications des couches minces, IEACM-2, 22-24 Novembre 2005, Nancy.
- **F. Moreira**, F. Sarry, O. Elmazria, *" Capteurs de gaz à ondes élastiques de surface (SAW)"*, Ecole doctorale EMMA, 14 Mai 2005, Nancy.
- **F. Moreira**, F. Sarry, O. Elmazria, *"Développement d'un microsystème à base de dispositifs miniatures à ondes élastiques de surface pour le contrôle d'une atmosphère gazeuse"*, JNRDM, 10-12 Mai 2005, Paris, pp 126-127.
- **F. Moreira**, F. Sarry, O. Elmazria, *"Développement d'un microsystème intelligent à base de dispositifs miniatures à ondes élastiques de surface et de leur électronique associée pour le contrôle d'une atmosphère gazeuse"*, JNRDM, 4-6 Mai 2004, Marseille, pp 285-287.
- **F. Moreira**, F. Sarry, O. Elmazria, *"Développement d'un microsystème SAW"*, Ecole doctorale EMMA, 22 Avril 2004, Nancy.

Encadrement stage

Encadrement du stage de BTS TPIL (Techniques Physiques pour l'Industrie et le Laboratoire) de Séverine Godard
Sujet de stage : Caractérisation de capteurs de gaz à base de dispositifs à ondes élastiques de surface
Période : Mai à Septembre 2004

Annexe A

Tension mécanique d'un solide par l'analyse tensorielle

A.1 Vecteur déplacement

La position d'un point matériel d'un solide non déformé est définie, à partir d'une origine O, par le vecteur $\overrightarrow{x}$. Après la déformation, le point considéré est repéré par le vecteur $\overrightarrow{x'}$ tel que :

$$\overrightarrow{x'} = \overrightarrow{x} + \overrightarrow{u} \tag{A.1}$$

Le vecteur $\overrightarrow{u}$ représente le vecteur déplacement.

A.2 Tenseur des déformations

Lorsque les particules d'un solide, soumis à des forces extérieures, se déplacent les unes par rapport aux autres, on dit que le solide subit une déformation. Dans ce cas, le gradient des déplacements $\frac{\partial u_i}{\partial x_j}$ n'est pas nul. Le tenseur des déformations $[S]$, de composantes S_{ij}, représente les différentes déformations que subit un solide dans les trois directions de l'espace $(\overrightarrow{x_1}, \overrightarrow{x_2}, \overrightarrow{x_3})$ d'un repère orthonormé. Il est lié au vecteur déplacement $\overrightarrow{u}$, représentant le déplacement des particules, par la relation :

$$S_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \qquad avec\ \ i,j = (1,2,3) \tag{A.2}$$

avec u_i, le déplacement des particules suivant l'axe x_i.
Ce tenseur $[S]$ est un tenseur symétrique de rang deux : $S_{ij} = S_{ji}$.

A.3 Tenseur des contraintes

Les forces extérieures nécessaires pour déformer un solide sont exercées sur sa surface, par contact mécanique ou en son coeur, par un champ. Le tenseur des contraintes $[T]$ de composantes T_{ij} traduit des forces internes au solide assurant sa cohésion. Soit un solide soumis à des forces extérieures. Soit un élément de surface de ce solide dS, de normale n, soumis à une force dF de composantes dF_i. L'élément de surface dS peut être représenté par un vecteur dont les composantes, au nombre de trois, s'expriment par :

$$dS_j = n_j\, ds \qquad\qquad j = (1,2,3) \tag{A.3}$$

On peut alors écrire :

$$dF_i = T_{ij}\, dS_j \qquad i,j = (1,2,3) \tag{A.4}$$

où T_{ij} sont les composantes du tenseur des contraintes $[T]$, tenseur symétrique de rang deux. T_{ij} représente la $i^{\text{ème}}$ composante de la force exercée sur l'unité de surface dont la normale est parallèle à la direction j. Le tenseur $[T]$ étant symétrique, $T_{ij} = T_{ji}$ et les neuf composantes de départ sont réduites à six : T_{11}, T_{22}, T_{33} : les composantes normales. T_{12}, T_{13}, T_{23} : les composantes tangentielles.

A.4 Relation entre contraintes et déformations : Loi de Hooke

Un solide se déforme lorsqu'il est soumis à des forces extérieures. S'il retrouve sa forme initiale lorsque ces forces sont supprimées, on dit qu'il est élastique. Dans le cas de petites déformations, le comportement élastique linéaire du solide se traduit par une relation entre le tenseur des contraintes et celui des déformations, connue sous le nom de loi de Hooke et s'écrivant :

$$T_{ij} = c_{ijkl}\, S_{kl} \tag{A.5}$$

avec c_{ijkl} les éléments du tenseur des rigidités $[c]$ (N/m^2). Les composantes de ce tenseur d'ordre 4 dépendent du matériau et de ses propriétés de symétrie. En effet, un tenseur de rang 4 possède 81 composantes. Mais le tenseur des déformations $[S]$ et le tenseur des contraintes $[T]$ étant tous les deux symétriques, les éléments c_{ijkl}, du tenseur $[c]$, définis par la relation (A.5) ne sont pas modifiés lors d'une permutation des deux premiers ou des deux derniers indices. Ainsi,

$$c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{ijlk} \qquad i,j,k,l = (1,2,3) \tag{A.6}$$

Ces relations de symétrie ramène le nombre de constantes élastiques indépendantes de 81 à 36, repérées seulement par deux indices α et β variant de 1 à 6. On obtient donc :

$$c_{\alpha\beta} = c_{ijkl} \tag{A.7}$$

avec $\alpha \leftrightarrow (ij)$ et $\beta \leftrightarrow (kl)$ conformément à :

$$\begin{array}{ccc} (11) \leftrightarrow 1 & (22) \leftrightarrow 2 & (33) \leftrightarrow 3 \\ (23) = (32) \leftrightarrow 4 & (31) = (13) \leftrightarrow 5 & (12) = (21) \leftrightarrow 6 \end{array} \tag{A.8}$$

On peut de la même manière exprimer la loi de Hooke comme suit :

$$T_\alpha = c_{\alpha\beta}\, S_\beta \qquad \alpha,\beta = (1,2,\cdots,6) \tag{A.9}$$

avec $T_\alpha = T_{ij}$ et $\alpha \leftrightarrow (ij)$ conformément à (A.8). Ce qui implique obligatoirement,

$$S_1 = S_{11} \quad S_2 = S_{22} \quad S_3 = S_{33} \quad S_4 = 2S_{23} \quad S_5 = 2S_{13} \quad S_6 = 2S_{12} \tag{A.10}$$

Pour exprimer les déformations en fonction des contraintes, il suffit d'inverser la loi de Hooke :

$$S_{ij} = s_{ijkl}\, T_{kl} \tag{A.11}$$

Les constantes de flexibilité s_{ijkl} forment un tenseur $[s]$ de rang quatre possédant les mêmes propriétés de symétrie que le tenseur $[c]$:

$$s_{ijkl} = s_{jikl} = s_{ijlk} \qquad i,j,k,l = (1,2,3) \tag{A.12}$$

De la même manière que précédemment, on peut écrire la relation (A.11) comme suit :

$$S_\alpha = s_{\alpha\beta}\, T_\beta \qquad \alpha,\beta = (1,2,\cdots,6) \tag{A.13}$$

où la matrice de composantes $s_{\alpha\beta}$ est l'inverse de celle de composantes $c_{\alpha\beta}$.

A.5 Piézoélectricité dans les solides

Un solide est dit piézoélectrique s'il se polarise électriquement sous l'action d'une tension mécanique (effet direct) et se déforme lorsqu'un champ électrique lui est appliqué (effet inverse). Un matériau piézoélectrique soumis simultanément à un champ électrique ($\overrightarrow{E}$) et à des déformations (S) subit des contraintes T_{ij} :

$$T_{ij} = c_{ijkl} S_{kl} - e_{kij} E_k \qquad i,j,k,l = (1,2,3) \tag{A.14}$$

où e_{kij} sont les composantes d'un tenseur de rang 3 appelé tenseur piézoélectrique $[e]$ (C/m^2)
E_k les composantes du champ électrique (V/m).
Dans les matériaux piézoélectriques, le champ élastique est couplé au champ électromagnétique (champ électrique $\overrightarrow{E}$ et champ magnétique $\overrightarrow{B}$). Les solutions de l'équation de propagation sont donc alors, en principe, des ondes élastiques de vitesse de phase V_p accompagnées d'un champ électrique et des ondes électromagnétiques de vitesse c ($\cong 10^4$ à 10^5 fois plus grande que V_p) accompagnées d'une déformation mécanique. Cependant, la vitesse des ondes élastiques étant très inférieure à celle des ondes électromagnétiques, leur interaction est négligeable et on ne considère que la propagation du champ électrique qui accompagne les vibrations mécaniques [?]. On se place dans l'approximation quasi-statique considérant que le champ électromagnétique associé au champ élastique est quasi-statique, ce qui réduit les équations de Maxwell à :

$$\overrightarrow{rot}\,\overrightarrow{E} = -\frac{\partial \overrightarrow{B}}{\partial t} \cong 0 \tag{A.15}$$

et par conséquent,

$$\overrightarrow{E} = -\overrightarrow{grad}\Phi \tag{A.16}$$

avec :
$\overrightarrow{E}$: le champ électrique
$\overrightarrow{B}$: le champ magnétique
Φ : le potentiel électrique.
Ceci nous permet d'écrire, en tenant compte des symétries :

$$T_{ij} = \frac{\partial}{\partial x_k}\left(c_{ijkl}\, u_m + e_{kij}\, \Phi\right) \qquad i,j,k,l = (1,2,3) \tag{A.17}$$

A.6 Induction électrique

Le comportement diélectrique d'un matériau est caractérisé par :

$$D_j = \varepsilon_{jk} E_k \tag{A.18}$$

avec $[D]$ le tenseur des déplacements électriques (nommé aussi induction électrique) (C/m^2)
$[\varepsilon]$ le tenseur de permittivité diélectrique (F/m).
Mais dans certains cas, les diélectriques sont également polarisables lorsqu'ils sont soumis à des déformations. L'expression de l'induction électrique devient alors,

$$D_j = \varepsilon_{jk} E_k + e_{jkl} S_{kl} \tag{A.19}$$

Annexe B

Ondes élastiques

B.1 Introduction

Communément, lorsque l'on fait référence aux ondes dans un solide, on parle *d'ondes élastiques* en allusion à l'onde de matière qui se propage. Ces ondes élastiques sont caractérisées par une direction de propagation suivant le vecteur d'onde et une polarisation, direction dans laquelle les particules de matières se déplacent. Les propriétés physiques et les dimensions du matériau permettent la propagation de différents types d'ondes. Cependant il a été montré [?], par l'étude de la propagation des ondes dans les solides, que tous les types d'ondes résultent de la combinaison de deux types fondamentaux :

- les ondes longitudinales résultant d'une oscillation dans la direction de propagation. Elles se propagent dans les fluides et les solides.

- les ondes transversales résultant d'une oscillation perpendiculaire à la direction de propagation. Elles se propagent dans les solides et les fluides très visqueux.

Pour caractériser ces ondes, on utilise, pour une direction de propagation $\overrightarrow{n}$ colinéaire à la vitesse de phase, les vecteurs déplacements $\overrightarrow{u_1}$, $\overrightarrow{u_2}$ et $\overrightarrow{u_3}$. Ces derniers associés respectivement à l'onde longitudinale, transverse horizontale et transverse verticale sont orthogonaux entre eux (cf. Figure B.1). Lorsque la direction de propagation $\overrightarrow{n}$ fait un angle avec le vecteur déplacement $\overrightarrow{u}$, on

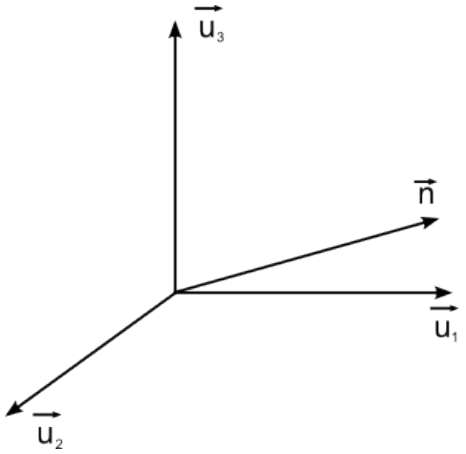


Fig. B.1: Polarisation d'ondes se propageant suivant la direction $\vec{n}$ dans un milieu anisotrope

parle d'ondes quasi-longitudinales et d'ondes quasi-transverses. Dans le cas de milieux isotropes ou pour certaines coupes cristallographiques de matériaux anisotropes, les vecteurs $\overrightarrow{n}$ et $\overrightarrow{u}$ sont colinéaires, on parle alors d'ondes de polarisation pure.

En ce qui concerne la propagation des ondes dans les solides, on peut différencier trois catégories en fonction de la géométrie du milieu de propagation :

- les milieux semi-infini regroupant les substrats dont l'épaisseur est grande devant la longueur d'onde λ.

- les milieux limités dont les interfaces sont distantes de l'ordre de la longueur d'onde λ ou de quelques λ et dans lesquels les conditions aux limites sont par conséquent imposées.

- les milieux inhomogènes de type bicouche constitués de deux matériaux de propriétés élastiques différentes.

Dans ce qui suit, nous présentons les différents types d'ondes susceptibles de se propager dans les milieux isotropes et anisotropes en fonction de leur géométrie.

B.2 Les ondes dans un substrat semi-infini

Nous considérons comme semi-infini les substrats dont l'épaisseur est grande devant la profondeur de pénétration de l'onde.

B.2.1 Matériau isotrope

Les ondes auxquelles on pense tout de suite lorsque l'on aborde les ondes élastiques de surface sont incontestablement **les ondes de Rayleigh**. Elles doivent leur nom à Lord Rayleigh qui les a découvertes et étudiées en 1885. Leur profondeur de pénétration dans le substrat, c'est-à-dire la distance à partir de laquelle les déplacements acoustiques sont nuls, est de l'ordre de deux longueurs d'onde (2λ). La polarisation des ondes de Rayleigh est *elliptique*. En effet, les déplacements acoustiques, contenus dans le plan sagittal (plan contenant le vecteur d'onde et la normale à la surface), résultent de la superposition d'une composante longitudinale et d'une composante transversale déphasée de $\frac{\pi}{2}$. On peut voir une représentation de ces ondes, d'après [?], sur la figure B.2.

B.2.2 Matériau anisotrope

Les matériaux anisotropes de par leur nature offrent davantage de possibilités de propagation des ondes. Nous allons différencier deux cas : celui où la polarisation de l'onde est sagittale ou quasi-sagittale et celui où la polarisation est transverse horizontale ou quasi transverse horizontale.

Polarisation sagittale (ou quasi)

Dans cette catégorie, nous pouvons identifier trois types d'onde :

Les ondes de Rayleigh généralisées Ces ondes ressemblent fortement aux ondes de Rayleigh se propageant dans les milieux isotropes mais voient leurs caractéristiques légèrement modifiées par l'anisotropie du matériau. En effet, le déplacement des particules ne se fait plus entièrement dans le plan sagittal mais possède une faible composante transverse.

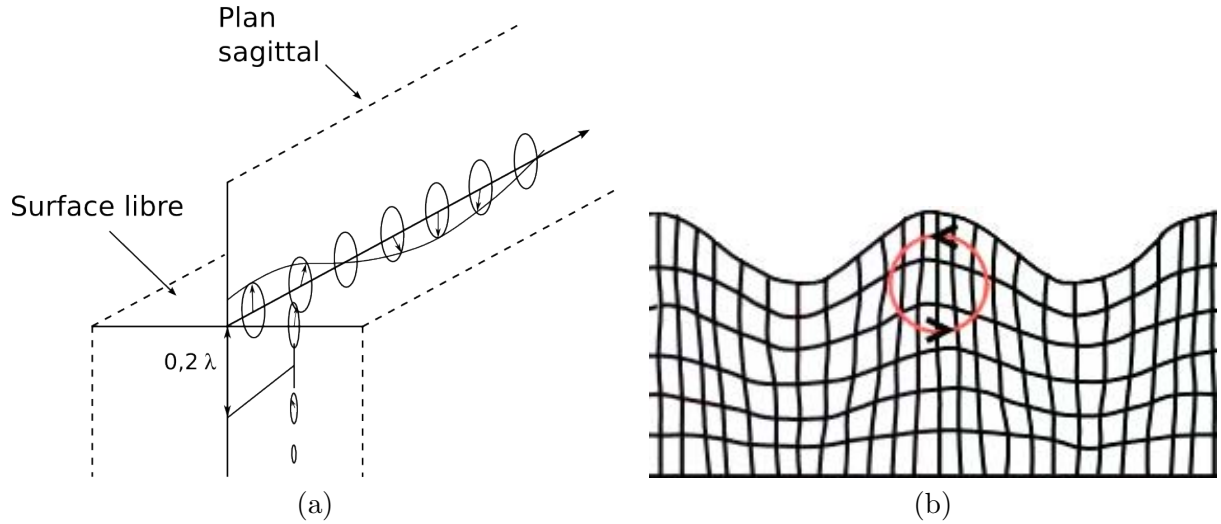


Fig. B.2: Onde de Rayleigh : (a) polarisation de l'onde et atténuation en profondeur, (b) ondulation en surface (plan sagittal)

Les pseudo et leaky SAW Pour certains matériaux anisotropes, on peut trouver des ondes de surface dont la vitesse est supérieure à la plus lente des ondes de volume transverses. De telles ondes se propagent sans perte significative parce que leur polarisation est perpendiculaire ou quasi perpendiculaire à celle des ondes de volume. Dans le premier cas, lorsque les polarisations des deux ondes sont perpendiculaires, on parle de pseudo-surface wave (pseudo SAW). Dans le deuxième cas, lorsque les deux polarisations sont quasi perpendiculaires et que l'on observe, de faibles, mais davantage de pertes, on parle de leaky surface wave (leaky SAW).

Polarisation transverse horizontale (ou quasi)

Dans les substrats semi-infini anisotropes, on rencontre essentiellement deux types d'ondes à polarisation transverse horizontale (ou quasi).

Les ondes de Bleustein-Gulyaev (ou SH wave) Ces ondes sont également connues sous le nom de *SH wave* (Shear Horizontal wave pour onde transverse horizontale). Ceci justement parce qu'il s'agit d'une onde guidée en surface et purement transverse horizontale [?]. La profondeur de pénétration de ce type d'onde est plus importante que celle des ondes de Rayleigh, typiquement de l'ordre de quelques centaines de longueurs d'onde. Plus le matériau est piézoélectrique, plus l'onde est confinée en surface. Un schéma du déplacement acoustique d'une onde de Bleustein-Gulyaev [?] est représenté sur la figure B.3.

Les leaky SAW et les SSBW On peut trouver des leaky SAW définies précédemment mais dont la polarisation est transverse horizontale.
Une onde qui a tendance a se diriger vers le volume du matériau est appelée onde SSBW (Surface Skimming Bulk Wave pour onde de volume rampant sous la surface). Son énergie est concentrée près de la surface sur une longue distance, c'est pourquoi on peut la considérer comme une onde de surface.

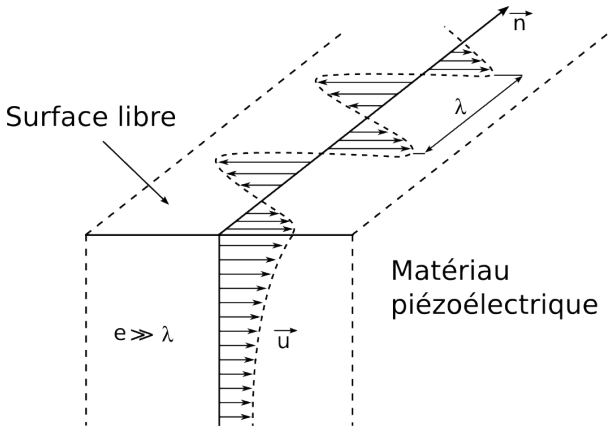


Fig. B.3: Schéma du déplacement acoustique d'une onde de Bleustein-Gulyaev

B.3 Les ondes de plaque

Dans la pratique la considération de substrat semi-infini est une approximation valable uniquement pour une profondeur de pénétration de l'onde faible devant l'épaisseur du substrat. Ceci a conduit à l'étude des ondes dans les structures dites plaques (APM, Acoustic Plate Mode).

B.3.1 Matériau isotrope et anisotrope

Dans les matériaux isotropes, on trouve des ondes de plaques transverses (SH plate mode) et des ondes à polarisation sagittale dites onde de Lamb. Dans la plupart des cas, une série de modes dispersifs aux multiples fréquences de résonance et vitesses existent. On distingue deux modes d'onde de Lamb : le mode symétrique et le mode antisymétrique (cf. figure B.4). Dans les fines

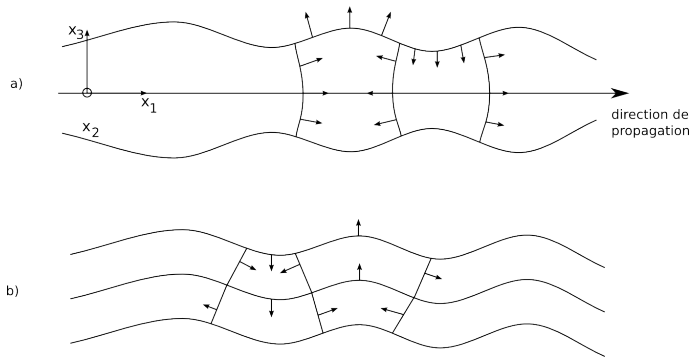


Fig. B.4: Schéma du déplacement acoustique d'une onde de Lamb : (a) mode symétrique, (b) mode antisymétrique

plaques, le mode fondamental symétrique (S_0) se propage sans dispersion mais la vitesse du mode fondamental antisymétrique (A_0) est proportionnelle à la fréquence mutlipliée par l'épaisseur de la plaque.
Pour finir une onde de Rayleigh peut être considérée comme la superposition des modes symétrique et antisymétrique d'une onde de Lamb pour des plaques d'épaisseur importante devant la longueur d'onde. Sur la face supérieure de la plaque, les deux modes s'additionnent pour former l'onde de

Rayleigh tandis que sur la face inférieure, ils se compensent.

Dans les matériaux anisotropes, on trouve des ondes de plaques transverses et des ondes de Lamb généralisées dont les polarisations et les caractéristiques correspondent à celles des matériaux isotropes.

B.4 Les ondes dans une structure bicouche

Dans le domaine des capteurs, on utilise rarement des substrat simples, on est plutôt amené à travailler avec des structures multicouches.

B.4.1 Matériau isotrope et anisotrope

Ondes de Rayleigh et Stoneley

C'est ainsi qu'avec une structure bicouche, on peut rencontrer des ondes à polarisation sagittale de type onde de Rayleigh généralisée.
Dans certaines combinaisons de matériaux pour lesquels les conditions de continuité sont satisfaites, une onde de Rayleigh se propage de part et d'autre de l'interface. Il s'agit de l'onde de Stoneley représentée sur la figure B.5 [?].

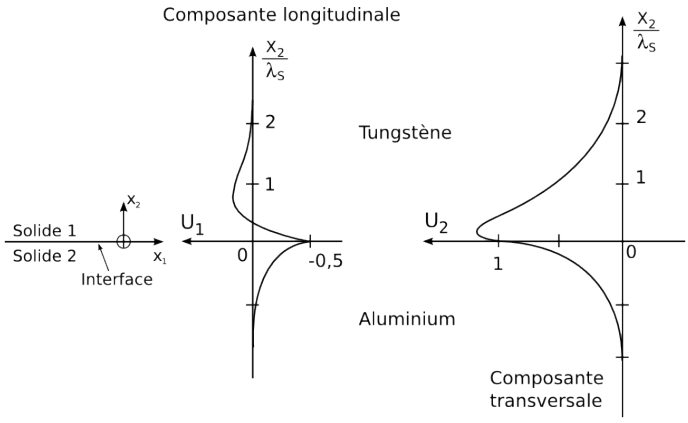


Fig. B.5: Schéma du déplacement acoustique d'une onde de Stoneley

Ondes de Love

Les ondes de Love de polarisation transverse horizontale se propagent dans une structure constituée d'un substrat piézoélectrique et d'une couche mince isotropes. L'onde générée dans le substrat peut être couplée à la couche à condition que la vitesse de l'onde de volume transverse dans la couche soit inférieure à celle du substrat. L'onde est alors guidée dans la couche, c'est pourquoi on parle de couche guidante. L'énergie de l'onde est ainsi principalement confinée dans cette dernière. Un schéma du déplacement acoustique de l'onde de Love est donné sur la figure B.6.
Comme nous l'avons déjà mentionné pour les ondes de plaques, les ondes de Love se propagent à des fréquences discrètes fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur de la couche guidante (en d'autres termes fonction de l'épaisseur normalisée).

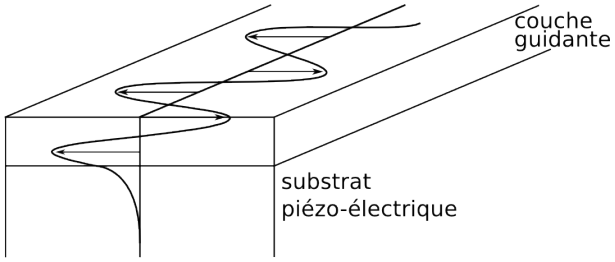


Fig. B.6: Schéma du déplacement acoustique d'une onde de Love

B.5 Récapitulatif

Nous présentons dans le tableau B.1 un récapitulatif des ondes se propageant dans les matériaux isotropes et anisotropes en fonction de leur géométrie et de la polarisation de ces ondes.
En pratique, il n'est pas évident de distinguer les différents cas présentés. En effet, une onde

Matériaux	Polarisation[a]	Géométrie[b]		
		Semi-infini	Plaque	Structure multicouche
Isotope	SP	onde de Rayleigh	onde de Lamb	onde de Rayleigh multicouche (Sezawa, Stoneley)
	SH		mode de plaque SH	onde de Love
Anisotope	SP	onde de Rayleigh généralisée PSAW Leaky SAW	onde de Lamb généralisée	onde de Rayleigh multicouche généralisée
	SH	onde SH BGW Leaky SAW SSBW	onde SH généralisée	onde de Love généralisée

(a) Polarisation de l'onde : SP = (quasi)-sagittal polarization (polarisation sagittale), SH = (quasi)shear horizontal polarization (polarisation transverse horizontale)
(b) PSAW = Pseudo Surface Acoustic Wave, BGW = onde de Blustein-Gulyaev, SSBW = Surface Skimming Bulk Wave (Onde de volume ? ? ? à la surface)

Tab. B.1: Tableau récapitulatif d'ondes élastiques de surface rencontrées dans les matériaux en fonction de leur géométrie

de polarisation sagittale se propageant dans un substrat recouvert d'un film peut être considérée comme une onde de Rayleigh perturbée, la superposition d'ondes de Lamb perturbée ou encore comme une onde de Rayleigh ou de Lamb généralisée.

Annexe C

Constantes physiques des matériaux utilisés

Voici des tableaux récapitulant les différentes constantes physiques utilisées lors des simulations numériques.

C.1 Structures cristallographiques

Matériaux	Symbole	Système cristallographique	Symétrie
Quartz α	SiO_2	trigonal	32
Oxide de zinc	ZnO	hexagonal	6mm

C.2 Constantes physiques du quartz [?]

Matériau		Quartz
masse volumique (kg/m^3)	ρ	2648
Constantes des rigidités (10^{10}N/m^2)	c_{11}	8,674
	c_{12}	0,699
	c_{13}	1,191
	c_{14}	-1,791
	c_{33}	10,72
	c_{44}	5,794
	c_{66}	3,988
Constantes piézoélectriques (C/m^2)	e_{11}	0,171
	e_{14}	-0,0406
Constantes diélectriques (10^{-11}F/m)	ε_{11}	4,43
	ε_{33}	4,63

Matériau		Quartz
Coefficients de température des constantes des rigidités (10^{-4}/°C)	$T_{c_{11}}$	-0,463
	$T_{c_{12}}$	-25,60
	$T_{c_{13}}$	-4,46
	$T_{c_{14}}$	1,07
	$T_{c_{33}}$	-1,52
	$T_{c_{44}}$	-1,65
	$T_{c_{66}}$	1,74
Coefficients de température des constantes piézoélectriques (10^{-4}/°C)	$T_{e_{11}}$	-1,6
	$T_{e_{14}}$	-14,4
Coefficients de température des constantes diélectriques (10^{-4}/°C)	$T_{\varepsilon_{11}}$	0,147
	$T_{\varepsilon_{33}}$	0,188
Coefficients d'expansion thermique (10^{-6}/°C)	α_{11}	13,24
	α_{33}	7,1

C.3 Constantes physiques du ZnO massif [?, ?]

Matériau		ZnO (massif)
masse volumique (kg/m^3)	ρ	5665
Constantes des rigidités (10^{10}N/m^2)	c_{11}	20,9
	c_{12}	12,05
	c_{13}	10,46
	c_{33}	21,06
	c_{44}	4,23
Constantes piézoélectriques (C/m^2)	e_{15}	-0,48
	e_{31}	-0,573
	e_{33}	1,321
Constantes diélectriques (10^{-11}F/m)	ε_{11}	8,55
	ε_{33}	10,2

Matériau		ZnO (massif)
Coefficients de température des constantes des rigidités ($10^{-4}/^{\circ}$C)	$T_{c_{11}}$	-1,12
	$T_{c_{12}}$	-1,44
	$T_{c_{13}}$	-1,61
	$T_{c_{33}}$	-1,23
	$T_{c_{44}}$	-0,7
Coefficients de température des constantes piézoélectriques ($10^{-4}/^{\circ}$C)	$T_{e_{15}}$	-
	$T_{e_{31}}$	-
	$T_{e_{33}}$	-
Coefficients de température des constantes diélectriques ($10^{-4}/^{\circ}$C)	$T_{\varepsilon_{11}}$	-
	$T_{\varepsilon_{33}}$	-
Coefficients d'expansion thermique ($10^{-6}/^{\circ}$C)	α_{11}	4
	α_{33}	2,1

Bibliographie

[Abr93] M.H. Abraham. Scales of solute hydrogen-bonding : their construction and application to physicochemical and biochemical process. *Chem. Soc. Rev.*, (22) :73–83, 1993.

[AC99] G. Asch and Collaborateurs. *Les capteurs en instrumentation industrielle*. Dunod, 1999.

[Adl94] E.L. Adler. SAW and Pseudo-SAW Properties Using Matrix Methods. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 41 :876–882, 1994.

[AJN99] A. Ahuja, D. L. James, and R. Narayan. Dynamic behavior of ultra-thin polymer films deposited on surface acoustical wave devices. *Sensor and Actuators*, (72) :234–241, 1999.

[APLF80] C.R. Aita, A.J. Prudes, R.J. Lad, and P.D. Funkenbush. *Appl. Phys. Lett.*, 1980.

[APM95] N.E. Agbor, M.C. Petty, and A.P. Monkman. Polyaniline thin films for gas sensing. *Sensors and Actuators B*, 28 :173–179, 1995.

[Ass01] M.B. Assouar. *Etude de dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) à structure multicouche AlN/Diamant, croissance de matériaux en couches minces et technologie de réalisation*. PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy I, 2001.

[Aul90] B.A. Auld. *Acoustic field and waves in solids*. Publishing Compagny, 1990.

[BBSA04] M. Bendahan, R. Boulmani, J.L. Seguin, and K. Aguir. Characterization of ozone sensors based on WO_3 reactively sputtered films : influence of O_2 concentration in the sputtering gas, and working temperature. *Sensors and Actuators B*, 100 :320–324, 2004.

[BCG+05] S. Bose, S. Chakraborty, B.K. Ghosh, D. Das, A. Sen, and H.S. Maiti. Methane sensitivity of Fe-doped SnO_2 thick films. *Sensors and Actuators B*, 105 :346–350, 2005.

[BDZH91] L. Boyer, J. Desbois, Y. Zhang, and J. H. Hodé. Theoretical determination of the Pseudo Surface Acoustic Wave characteristic parameters. *IEEE Ultrasonics Symposium*, pages 353–358, 1991.

[BGJ+85] W. R. Barger, J. Guiliani, N. L. Jarvis, A. W. Snow, and H. J. Wohltjen. Environ Sci. Health. (B20) :359–371, 1985.

[BJR98] R.L. Bunde, E.J. Jarvi, and J.J. Rosentreter. Piezoelectric quartz crystal biosensor. *Talanta*, (46) :1223–1236, 1998.

[BKvSH99] K. Beck, T. Kunzelmann, M. von Schickfus, and S. Hunklinger. Contactless surface acoustic wave gas sensor. *Sensors and Actuators*, (76) :103–106, 1999.

[BLV81] A. Bryant, D. L. Lee, and J. F. Vetelino. Proc. IEEE Ultrasonics Symp. *Chicago ; New-York : IEEE*, pages 171–174, 1981.

[BPR+83] A. Bryant, M. Poirier, G. Riley, D. L. Lee, and J. F. Vetelino. *Sensors and Actuators*, (4) :105–111, 1983.

[BRVS] R. Bouchet, S. Rosini, G. Vitter, and E. Siebert. Solid-state hydrogen sensor based on acid-doped polybenzimidazole.

[BS87] J. G. Brace and T. S. Sanfelippo. Poc. 4th Int. Conf. on Sensors and Actuators. *Tokyo : IEE Japan*, pages 467–470, 1987.

[BSJ88] J. G. Brace, T. S. Sanfelippo, and S. Joshi. *Sensors and Actuators*, (14) :47–681988, 1988.

[BSK+86] D.S. Ballantine, A. W. Snow, J. W. Klusty, G. Chimas, and H. Wohltjen. Memorandum Report 5865, Naval Research Laboratory. 1986.

[BWM+97] D.S. Ballantine, R.M. White, S.J. Martin, A.J. Ricco, E.T. Zellers, G.C. Frye, and H. Woltjen. *Acousitc wave sensors - Theory, design and physico-chemical applications*. Academic Press, 1997.

[BZE03] M. Burgmair, M. Zimmer, and I. Eisele. Humidity and temperature compensation in work function gas sensor FETs. *Sensors and Actuators B*, 93 :271–275, 2003.

[CA81] T.A. Myers C.R. Aita. *J. Vac. Sci.Technol.*, 18(324), 1981.

[CDVV88] C. Caliendo, A. D'Amico, P. Verardi, and E. Verona. Proc. IEEE Ultrasonics Symp. *Chicago ; New York : IEEE*, pages 569–574, 1988.

[CDVV90] C. Caliendo, A. D'Amico, P. Verardi, and E. Verona. K_+ detection using shear horizontal acoustic modes. *IEEE Ultrasonics Symposium*, pages 383–387, 1990.

[CJ68] J.J. Campbell and W.R. Jones. A method for estimating optimal crystal cuts and propagation directions for excitation of piezoelectric surface waves. *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*, 15(4) :209–217, 1968.

[CMNM00] S. Chang, H. Muramatsu, C. Nakamura, and J. Miyake. The principle and applications of piezoelctric crystal sensors. *Materials Sciences and Engineering C*, (12) :111–123, 2000.

[CPG+97] L. Chambon, A. Pauly, J.P. Germain, C. Maleysson, V. Demarne, and A. Grisel. A model for the responses of Nb_2O_5 sensors to CO and NH_3 gases. *Sensors and Actuators B*, 43 :60–64, 1997.

[CW99] J.D.N. Cheeke and Z. Wang. Acoustic wave gas sensor. *Sensors and Actuators B*, (59) :146–153, 1999.

[CWW03] S-Y. Chu and J-T. Liaw W. Water. An investigation of the dependence of ZnO film on the sensitivity of Love mode sensor in ZnO/quartz structure. *Ultrasonics*, (41) :133–139, 2003.

[dC98] M. Pereira da Cunha. Extended investigation on High Velocity Pseudo Surface Waves. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 45 :604–613, 1998.

[dCA94] M. Pereira da Cunha and E.L. Adler. High velocity Pseudo Surface Waves (HVP-SAW). *IEEE Ultrasonics SymposiumS*, pages 281–286, 1994.

[DGVV86] A. D'Amico, M. Gentilli, P. Verardi, and E. Verona. Proc. 2nd Int. Meeting on Chemical Sensors. *Bordeaux*, pages 743–746, 1986.

[DHCD97] J. Du, G.L. Harding, A.F. Coilings, and P.R. Dencher. An experimental study of Love-wave acoustic sensors operating in liquids. *Sensors and Actuators A*, (60) :54–61, 1997.

[DHO+96] J. Du, G.L. Harding, J.A. Ogilvy, P.R. Dencher, and M. Lake. A study of Love-wave acoustic sensors. *Sensors and Actuators A*, (56) :211–219, 1996.

[DL01] El Hadj Algaphe Diagne and M. Lumbreras. Elaboration and characterization of tin oxide-lanthanum oxide mixed layers prepared by the electrostatic spray pyrolisis technique. *Sensors and Actuators B*, 78 :98–105, 2001.

[dLAB+04] M. de Labachelerie, V. Agache, S. Basrour, A. Bosseboeuf, L. Buchaillot, D. Collard, V. Conédéra, W. Daniau, M. Dupeux, N. Fabre, J.P. Gilles, J.P. Grandchamp, P. Jolinat, O. Millet, and L. Robert. *Techniques de fabrication des microsystèmes 1.* Hermes Science, 2004.

[DPV82] A. D'Amico, A. Palma, and E. Verona. Appl. Phys. Lett. (41) :300–301, 1982.

[DVD+97] L. M. Dorojkine, V. V. Volkov, V. S. Doroshenko, A. A. Lavenov, D. A. Mourashov, and Rozanov I. A. Thin-film piezoelectric acoustic sensors. Application to detection of hydrocarbons. *Sensors and Actuators B*, (44) :488–494, 1997.

[EDR+00] I. Esteban, C. Déjous, D. Rebière, J. Pistré, R. Planade, and J-F. Lipskier. Mass sensitivity of SH-APM sensors : potentialities for organophosphorous vapors detection. *Sensors and Actuators B*, (68) :244–248, 2000.

[Elh05] M. Elhakiki. *Etude théorique et expérimentale de dispositifs à ondes élastiques de surface (O.E.S) à base des structures multicouches : ZnO/Quartz, AlN/Diamant et ZnO/AlN/Diamant.* PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy I, 2005.

[FA75] A.H. Fahmy and E.L. Adler. Transformation of tensor constants of anisotropic materials due to rotation of co-ordinate axes. *Proceedings of the Institution of Electrical Engineers*, 122(5) :591–592, 1975.

[FSU+05] Satoshi Fujii, Shinichi Shikata, Tomoki Uemura, Hideaki Nakahata, and Hiroshi Harima. Effect of crystalline quality of diamond film to the propagation loss of surface acoustic wave devices. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 52 :1817–1822, 2005.

[FvSH01] J. Freudenberg, M. von Schickfus, and S. Hunklinger. A SAW immunosensor for operation in liquid using a sio_2 protective layer. *Sensors and Actuators B*, (76) :147–151, 2001.

[GBR+03] E. Gizeli, F. Bender, A. Rasmusson, K. Saha, F. Josse, and R. Cernosek. Sensitivity of the acoustic waveguide biosensor to protein binding as a function of the waveguide properties. *Biosensors and Bioelectronics*, (18) :1399–1406, 2003.

[GGL92] E. Gizeli, N.J. Goddard, and C.R. Lowe. A novel Love-plate acoustic sensor utilizing polymer overlayers. *Sensors and Actuators B*, (6) :131–137, 1992.

[GLLS98] H. Gourari, M. Lumbreras, R. Van Landschoot, and J. Schoonman. Elaboration and characterization of SnO_2-Mn_2O_3 thin layers prepared by electrostatic spray deposition. *Sensors and Actuators B*, 47 :189–193, 1998.

[GLLV96] E. Gizeli, C.R. Lowe, M. Liley, and H. Vogel. Detection of supported lipid layers with the acoustic Love waveguide device : application to biosensors. *Sensors and Actuators B*, (34) :295–300, 1996.

[GS87] G.Carlotti and G. Socino. Elastic contants of sputtered ZnO films. *IEEE Ultrasonics Symposium*, pages 295–299, 1987.

[GSVM97] D. W. Galipeau, P. R. Story, K. A. Vetelino, and R. D. Mileham. Surface acoustic wave microsensors and applications. *Smart Mater. Struct.*, 1997.

[Har01] G.L. Harding. Mass sensitivity of Love-mode acoustic sensors incorporating silicon dioxide and silicon-oxyfluoride guiding layers. *Sensors and Actuators A*, (88) :20–28, 2001.

[HDD+97] G.L. Harding, J. Du, P.R. Dencher, D. Barnett h, and E. Howe. Love wave acoustic immunosensor operating in liquid. *Sensors and Actuators A*, (61) :279–286, 1997.

[HPG81] D. Hauden, M. Planat, and J.J. Gagnepain. Nonlinear properties of surface acoustic waves : applications to oscillators and sensors. *IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics*, 28 :342–348, 1981.

[Hua87] P. H. Huang. Proc. 4th int. conf. on sensors ans actuators. *Tokyo : IEE Japan*, pages 462–466, 1987.

[ILV+47] P. Ivanov, E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, J. Hubalek, and X. Correig. Development of high sensitivity ethanol gas sensors based on Pt-doped SnO_2 surfaces. *Sensors and Actuators B*, 99 :201–206, 20047.

[JB85] S. G. Joshi and J. G. Brace. Proc. IEEE Ultrasonics Symp. *San Francisco ; New York : IEEE*, pages 600–603, 1985.

[JC71] E. Kay J.W. Coburn. *Appl. Phys. Lett.*, 18, 1971.

[JIBV99] B. Jakoby, G.M. Ismail, M.P. Byfield, and M.J. Vellekoop. A novel molecularly imprinted thin film applied to a Love wave gas sensor. *Sensors and Actuators A*, (76) :93–97, 1999.

[JR33] C.W. Clapp J.K. Robertson. *Nature*, 132(479), 1933.

[JUKB02] W. P. Jakubik, M. W. Urbanczyk, S. Kochowski, and J. Bodzenta. Bilayer strucure for hydrogen detection in a surface acoustic wave sensor system. *Sensor and Actuators*, (82) :265–271, 2002.

[JV98] B. Jakoby and M. J. Vellekoop. Viscosity sensing using a Love-wave device. *Sensors and Actuators A*, (68) :275–281, 1998.

[Kad97a] M. Kadota. Combination of zinc film and quartz to realize large coupling factor and excellent temperature coefficient for SAW devices. *IEEE Ultrasonics Symposium*, pages 261–266, 1997.

[Kad97b] M. Kadota. Surface acoustic wave characteristics of a zno/quartz substrate structure having a large electromechanical coupling factor and a small temperature coefficient. *Journal of Applied Physics*, 36 :3076–3080, 1997.

[KHS+05] I.J. Kim, S.D. Han, I. Singh, H.D. Lee, and J.S. Wang. Sensitivity enhancement for CO gas detection using a SnO_2-CeO_2-PdO_x system. *Sensors and Actuators B*, 107 :825–830, 2005.

[Kin64] W.H. King. Piezoelectric sorption detector. *Anal. Chem.*, (36) :1735–1739, 1964.

[KK02] M. Kadota and H. Kando. Small and low loss IF SAW filters with excellent temperature coeffcient consisting of zinc oxide film on quartz substrate. *IEEE Ultrasonics Symposium*, pages 167–171, 2002.

[KLVV92] G. Kovacs, G.W. Lubking, M.J. Vellekoop, and A. Venema. Love waves for (bio)chemical sensing in liquids. *IEEE Ultrasonics Symposium*, pages 281–285, 1992.

[KM85] V. M. Koleshko and Y. V. Meshkov. USSR Patent 1 191 817. 1985.

[KMD98] K. Korsah, C. L. Ma, and B. Dress. Harmonic frequency analysis of resonator chemical sensors : application to the detection of carbon dioxide and humidity. *Sensors and Actuators B*, (50) :110–116, 1998.

[KMS03] J. Kondoh, Y. Matsui, and S. Shiokawa. Identification of eletrcolyte solutions using a shear horizontal surface acoustic wave sensor with a liquid-flow system. *Sensors and Actuators B*, (91) :309–315, 2003.

[KZPW+03] K. Kalantar-Zadeh, D.A. Powell, W. Wlodarski, S. Ippolito, and K. Galatsis. Comparison of layered based SAW sensors. *Sensors and Actuators B*, (91) :303–308, 2003.

[KZTWH02] K. Kalantar-Zadeh, A. Trinchi, W. Wlodarski, and A. Holland. A novel Love-mode device based on ZnO/ST cut quartz crystal structure for sensing applications. *Sensors and Actuators A*, (100) :135–143, 2002.

[KZWC+03] K. Kalantar-Zadeh, W. Wlodarski, Y. Y. Chen, B.N. Fry, and K. Galatsis. Novel Love mode surface acoustic wave based immunosensors. *Sensors and Actuators B*, (91) :143–147, 2003.

[KZWT+02] K. Kalantar-Zadeh, W. Wlodarski, A. Trinchi, A. Holland, and K. Galatsis. Love Mode SAW Sensors with ZnO layer Operating in Gas and Liquid Media. *IEEE International Frequency Control Symposium and PDA Exhibition*, pages 268–272, 2002.

[Lec01] R.M. Lec. Piezoelectric biosensors : recent advances and applications. *IEEE International Frequency Control Symposium and PDA Exhibition*, pages 419–429, 2001.

[Lin06] M. Link. *Etude et réalisation de résonateurs à ondes acoustiques de volume (FBAR) montés sur miroir acoustique et exploitant le mode de cisaillement dans les couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) à axe c incliné : application aux capteurs gravimétriques en milieux liquides.* PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy I, 2006.

[LS03] H. B. Lin and J. S. Shih. Fullerene C60-cryptand coated surface acoustic wave quartz crystal sensor for organic vapors. *Sensors and Actuators B*, (92) :243–254, 2003.

[LSME06] L. Lebrizoual, F. Sarry, F. Moreira, and O. Elmazria. FEM modelling of Surface Acoustic Wave in diamond layered structure. *Phys. Stat. Sol.(a)*, 203(12) :3179–3184, 2006.

[LSP+05] U. Lampe, E. Simon, R. Pohle, M. Fleischer, H. Meixner, H.-P. Frerichs, M. Lehmann, and G. Kiss. GasFET for the detection of reducing gases. *Sensors and Actuators B*, 111-112 :106–110, 2005.

[LWJS86] J. Lint, H. Wohltjen, N. L. Jarvis, and A. W. Snow. ACS Symposium Series. (309) :309–319, 1986.

[LWWS05] X. Lua, S. Wua, L. Wanga, and Z. Sub. Solid-state amperometric hydrogen sensor based on polymer electrolyte membrane fuel cell. *Sensors and Actuators B*, 107 :812–817, 2005.

[MbS+is] F. Moreira, L. Le brizoual, F. Sarry, O. Elmazria, and P. Alnot. ZnO films analysis for Love wave gas sensor applications. *Sensors and Actuators B*, soumis.

[MES+07] F. Moreira, M. Elhakiki, F. Sarry, L. Le brizoual, O. Elmazria, and P. Alnot. Numerical development of ZnO/Quartz Love wave structure for gas contamination detection. *IEEE Sensors Journal*, 7(3) :336–341, 2007.

[MES+is] F. Moreira, M. Elhakiki, F. Sarry, L. Le brizoual, O. Elmazria, and P. Alnot. Theoretical approach and experimental results to design a ZnO/quartz Love wave gas sensor. *IEEE Sensors Journal*, soumis.

[MFRZ87] S. J. Martin, G. C. Frye, A. J. Ricco, and T. E. Zipperian. Proc. IEEE Ultrasonics Symp. *Denver ; New York : IEEE*, 1987.

[MK04] N. Maffei and A.K. Kuriakose. A solid-state potentiometric sensor for hydrogen detection in air. *Sensors and Actuators B*, 98 :73–76, 2004.

[MMO+06] K. Mitsubayashi, T. Minamide, K. Otsuka, H. Kudo, and H. Saito. Optical biosniffer for methyl mercaptan in halitosis. *Analytica Chimica Acta*, 573-574 :75–80, 2006.

[MNM02] G. McHale, M.I. Newton, and F. Martin. Theoritical mass sensitivity of love wave and layer guided acoustic plate mode sensors. *Journal of Applied Physics*, 91 :9701–9710, 2002.

[MNRS00] C. Müller, T. Nirmarier, A. Rügemer, and M. V. Schickfus. Sensitive NO_2 detection with surface acoustic wave devices using a cyclic measuring technique. *Sensors and Actuators B*, (68) :69–73, 2000.

[MP98] E. Milella and M. Penza. Saw gas detection using Langmuir-Blodgett polypyrole films. *Thin solid films*, (327-329) :694–697, 1998.

[MRNF89] S.J. Martin, A.J. Ricco, T. M. Niemczyk, and G.C. Frye. Characterization of SH acoustic plate mode liquid sensors. *Sensors and Actuators*, (20) :253–268, 1989.

[MSdRKH00] M.G.H. Meijerink, D.J. Strike, N.F. de Rooij, and M. Koudelka-Hep. Reproducible fabrication of an array of gas-sensitive chemo-resistors with commercially available polyaniline. *Sensors and Actuators B*, 68 :331–334, 2000.

[NDPE03] D. Nicolas-Debarnot and F. Poncin-Epaillard. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. *Analytica Chimica Acta*, (475) :1–15, 2003.

[NDPE05] D. Nicolas-Debarnot and F. Poncin-Epaillard. Plasma polymerized polyaniline used as sensitive layer for gas sensors. *ISPC-17 proceedings*, (9), 2005.

[NMM04] M.I. Newton, G. McHale, and F. Martin. Experimental study of Love with devices with thick guiding layers. *Sensors and Actuators A*, (109) :180–185, 2004.

[NMSE06] P. Nicolay, F. Moreira, F. Sarry, and O. Elmazria. Theoretical, numerical and experimental investigations of gas vapours effects on a ZnO/Quartz SAW gas sensor. *Ferroelectrics*, (351) :225–235, 2006.

[NN88] M. S. Nieuwenhuizen and A. J. Nederlof. *Anal. Chem.*, (60) :237–240, 1988.

[NN90] M. S. Nieuwenhuizen and A. J. Nederlof. *Sens. Actuators B2*, pages 97–101, 1990.

[NNB98] M. S. Nieuwenhuizen, A. J. Nederlof, and A. W. Barendsz. *Anal. Chem.*, (60) :230–236, 1998.

[NNCF88] M. S. Nieuwenhuizen, A. J. Nederlof, A. Coomans, and Z. Fresenius. *Anal. Chem.*, (330) :123–124, 1988.

[NNOK98] S. Nakata, M. Nakasuji, N. Ojima, and M. Kitora. Characteristic nonlinear responses for gas species on the surface of different semiconductor gas sensor. *Applied Surface Science*, (135) :285–292, 1998.

[NNVV89] M. S. Nieuwenhuizen, A. J. Nederlof, M. J. Vellekoop, and A. Venema. *Sens. Actuators*, (19) :185–195, 1989.

[NO99] S. Nakata and N. Ojima. Detection of a sample gas in the presence of an interferent gas based on a nonlinear dynamic response. *Sensors and Actuators B*, (56) :79–84, 1999.

[Ogi97] J.A. Ogilvy. The mass-loading sensitivity of acoustic love wave biosensors in air. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, (30) :2497–2501, 1997.

[ONFK+03] R. Ondo-Ndong, G. Ferblantier, M. Al Kalfioui, A. Boyer, and A. Foucaran. Properties of RF magnetron sputtered zinc oxide thin films. *Journal of Crystal Growth*, 255 :130–135, 2003.

[ONPDB+03] R. Ondo-Ndong, F. Pascal-Delanoy, A. Boyer, A. Giani, and A. Foucaran. Strucutral properties of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Materials Science and Engineering*, B97 :68–73, 2003.

[OWH77] S. Ono, K. Wasa, and S. Hayakawa. Surface acoustic wave properties in ZnO-SiO_2-Si layered structure. *Wave Electronics*, 3 :35–49, 1977.

[Pen35] F.M. Penning. US Patent 2 146 025, 1935.

[PKZIW02] D.A. Powell, K. Kalantar-Zadeh, S. Ippolito, and W. Wlodarski. A Layered SAW Device Based on ZnO/$litao_3$ for Liquid Media Sensing Applications. *IEEE Ultrasonics Symposium*, pages 493–496, 2002.

[PMYM+00] F. Paraguay, M. Miki-Yoshidaa, J. Morales, J. Solisb, and W. Estrada. Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour. *Thin Solid Films*, 373 :137–140, 2000.

[Rao00] B. Bhooloka Rao. Zinc oxide ceramic semi-conductor gas sensor for ethanol vapour. *Materials Chemistry and Physics*, 64 :62–65, 2000.

[RD99] D. Royer and E. Dieulessaint. *Ondes élastiques dans les solides, Tome 1.* Masson, 1999.

[RMZ85] A. J. Ricco, S. J. Martin, and T. E. Zipperian. *Sens. Actuators*, (8) :319–333, 1985.

[RSP+05] A.S. Ryzhikova, A.N. Shatokhina, F.N. Putilina, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskova, and M. Labeau. Hydrogen sensitivity of SnO_2 thin films doped with Pt by laser ablation. *Sensors and Actuators B*, 107 :387–391, 2005.

[Sau59] G. Sauerbrey. *Z. Phys.*, (155) :206–222, 1959.

[SBK+86] A. W. Snow, W. R. Barger, M. Klusty, H. Wohltjen, and N. L. Jarvis. *Langmuir*, (2) :513–519, 1986.

[SGT+04] M.D Schlensog, T.M.A Gronewold, M. Tewes, M. Famulok, and E. Quandt. A Love-wave biosensor using nucleic acids as ligands. *Sensors and Actuators B*, (101) :308–315, 2004.

[SHC02] C. Y. Shen, C. P. Huang, and H. C. Chuo. The improved ammonia gas sensors constructed by L-glutamic acid hydrochloride on surface acoustic wave devices. *Sensors and Actuators B*, (84) :231–236, 2002.

[SRW01] U. Stahl, M. Rapp, and T. Wessa. Adhesives : a new class of polymer coatings for surface acoustic wave sensors for fast and reliable process control applications. *Analytica Chimica Acta*, (450) :27–36, 2001.

[SSMB06] U. Schmid, H. Seidel, G. Mueller, and Th. Becker. Theoretical considerations on the design of a miniaturised paramagnetic oxygen sensor. *Sensors and Actuators B*, 116 :213–220, 2006.

[SSW02] C. Y. Shen, Y. T. Shen, and L. Wu. Viscoelastic properties of polymer films on surface acoustic wave organophophorous vapor sensors. *Journal of Materials Science*, (37) :295–301, 2002.

[SW84] A. W. Snow and H. Wohltjen. *Anal. Chem.*, (56) :1411–1416, 1984.

[SWAM97] M.G. Schweyer, J.T. Weaver, J.C. Andle, and D.J. McAllister. Comparaison of Surface Transverse Wave (STW) and Shear Horizontal Acoustic Plate Mode (SHAPM) devices for biochemical sensors. *IEEE International Frequency Control Symposium*, pages 147–155, 1997.

[Tal03] A. Talbi. *Sensibilité des dispositifs à ondes élastiques de surface aux déformations mécaniques : application au capteur de pression.* PhD thesis, Université Henri Poincaré, Nancy I, 2003.

[TCD+03] O. Tamarin, S. Comeau, C. Déjous, D. Moynet, D. Rebière, J. Bezian, and J. Pistré. Real time device for biosensing : design of a bacteriophage model using love acoustic waves. *Biosensors and Bioelectronics*, (18) :755–763, 2003.

[TdC05] J.A. Thiele and M. Pereira da Cunha. Platinum and palladium high-temperature transducers on langasite. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 52(4) :545–549, 2005.

[TFWF01] Cheng-Lun Tsai, Chi-Shyan Fann, Shyh-Hau Wang, and Rong-Fong Fung. Paramagnetic oxygen measurement using an optical-fiber microphone. *Sensors and Actuators B*, 73 :211–215, 2001.

[TS78] H.F. Tiersten and B.K. Sinha. Perturbation analysis of the attenuation and dispersion of surface waves. *Journal of Applied Physics*, 49 :87–95, 1978.

[TS79] H.F. Tiersten and B.K. Sinha. Temperature dependence of the resonant frequency of electroded doubly-rotated quartz thickness-mode resonators. *Journal of Applied Physics*, 50 :8038–8051, 1979.

[TSM+04] A. Talbi, F. Sarry, F. Moreira, M. El Hakiki, O. Elmazria, L. Le Brizoual, and P. Alnot. Zero TCF ZnO/Quartz SAW structure for gas sensing applications. *IEEE International Frequency Control Symposium and Exposition*, pages 542–545, 2004.

[TSSJ04] A. Tiburcio-Silver and A. Sánchez-Juárez. SnO_2 :Ga thin films as oxygen gas sensor. *Materials Science and Engineering B*, 110 :268–271, 2004.

[TXF06] S. Tao, L. Xu, and J. C. Fanguy. Optical fiber ammonia sensing probes using reagent immobilized porous silica coating as transducers. *Sensors and Actuators B*, 115 :158–163, 2006.

[Uni] Brigham Young University. http ://www.ee.byu.edu/cleanroom/chemical.phtml.

[Vet82] J.F Vetelino. Proc. 36th annual frequency control symp. pages 284–289, 1982.

[VL83] J. F Vetelino and D. L. Lee. PCT Int. Appl. wo 83-1511. *Rijswijk, Holland : European Patent Office*, 1983.

[VLF86] J. F. Vetelino, R. K. Lade, and R. S. Falconer. Proc. of the 2nd Int. Meeting on Chemical Sensors. *Bordeaux*, pages 688–691, 1986.

[VLF87] J. F. Vetelino, R. K. Lade, and R. S. Falconer. Ieee trans. on ultrasonics, ferroelectrics and frequency control. (34) :157–161, 1987.

[VPM+06] J.P. Viricelle, A. Pauly, L. Mazet, J. Brunet, M. Bouvet, C. Varenne, and C. Pijolat. Selectivity improvement of semi-conducting gas sensors by selective filter for atmospheric pollutants detection. *Materials Science and Engineering C*, 26 :186–195, 2006.

[WD79] H. Wohltjen and R. Dessy. Surface acoustic wave probe for chemical analysis. *Analytical chemistry*, (51) :1458–1475, 1979.

[WGW03] K.R. Williams, K. Gupta, and M. Wasilik. Etch rates for micromachining processing-part ii. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 12 :761–778, 2003.

[WJN01] J. Wagner, D. L. James, and R. Narayan. Inductively coupled, polymer coated surface acoustic wave sensor for organic vapors. *Sensors and Actuators B*, (76) :58–63, 2001.

[WS01] K. Wallgren and S. Sotiropoulos. Electrochemistry of planar solid-state amperometric devices based on Nafion and polybenzimidazole solid polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 46 :1523–1532, 2001.

[YKMS00] T. Yamakazi, J. Kondoh, Y. Matsui, and S. Shiokawa. Estimation of components and concentration in mixture solutions of electrolytes using a liquid-flow system with sh-saw sensor. *Sensors and Actuators A*, (83) :34–39, 2000.

[Zak04] K. Zakrzewska. Gas sensing mechanism of TiO_2-based thin films. *Vacuum*, 74 :335–338, 2004.

[Zim02] C. Zimmermann. *Conception, réalisation et étude de micro-capteurs à ondes de Love pour applications en milieux gazeux. Cas de la détection de composés organophosphorés.* PhD thesis, Université Bordeaux I, 2002.

[ZKJB01] B.D. Zaitsev, I.E. Kuznetsova, S.G. Joshi, and I.A. Borodina. Acoustic waves in piezoelectric plates bordered with viscous and conductive liquid. *Ultrasonics*, (39) :245–250, 2001.

[ZRD+01] C. Zimmermann, D. Rebière, C. Déjous, J. Pistré, E. Chastaing, and R. Planade. A love-wave gaz sensor coated with functionalized polysiloxane for sensing organophosphorus compounds. *Sensors and Actuators B*, (76) :86–94, 2001.

[ZWRW87] E. T. Zellers, R. M. White, S. M. Rappaport, and S. W. Wenzel. Proc. 4th int. conf. on sensors and actuators. *Tokyo : IEE Japan*, pages 459–461, 1987.

Réalisation et caractérisation d'un capteur de gaz à ondes de Love à base de la structure Polyaniline/ZnO/Quartz

Les travaux présentés dans ce manuscrit concernent la réalisation et la caractérisation d'un capteur de gaz à base de dispositifs à ondes élastiques de surfaces, SAW (Surface Acoustic Wave). Pour obtenir et exploiter de telles ondes, deux transducteurs inter-digités (IDT), l'un servant d'émetteur et l'autre de récepteur, sont déposés sur un substrat piézoélectrique. Une tension alternative appliquée aux bornes de l'IDT émetteur génère une onde se propageant le long du substrat. Lorsque cette onde arrive sur l'IDT récepteur, elle est convertie en tension électrique. A partir de ce dispositif, la spécificité du capteur est obtenue par l'ajout d'une couche sensible sur le chemin de propagation de l'onde, entre les deux IDTs. L'adsorption du gaz sur la couche sensible perturbe la propagation de l'onde et modifie ainsi sa vitesse et son amplitude. La structure du capteur développé et caractérisé au cours de cette thèse est la suivante : Polyaniline/ZnO/Quartz. Le substrat bicouche ZnO/Quartz pour une direction de propagation particulière (90°) constitue la partie génératrice d'ondes de Love et la polyaniline, polymère fonctionnalisable est utilisée en tant que couche sensible. La structure génératrice d'ondes a été entièrement réalisée en salle blanche avec notamment l'optimisation des paramètres de dépôt du film de ZnO par pulvérisation réactive RF magnétron et la photolithographie des IDTs. Elle a ensuite été étudiée et caractérisée, avant et après dépôt de la couche sensible, par des mesures expérimentales confrontées aux estimations théoriques. Pour finir, nous avons procédé à des tests sous gaz (NO2, SO2 et éthanol) avec notre capteur. Nous avons ainsi pu montrer le potentiel d'utilisation de la structure Polyaniline/ZnO/Quartz en tant que capteur de gaz.

Mots-clés : dispositifs à ondes élastiques de surface (SAW), ondes de Love, capteur de gaz, couche mince, procédé plasma, photolithographie, salle blanche.

Realization and characterization of a Love wave gas sensor with the Polyaniline/ZnO/Quartz structure

The work presented in this book concerns the realization and characterization of a gas sensor based on surface acoustic wave (SAW) devices. To obtain and work with these waves, two inter-digital transducers, one emitting and one receiving, are deposited on a piezoelectric substrate. An alternating input signal at the emitting IDT stimulates a wave that propagates along the substrate. At the receiving IDT, this wave is converted into electrical output signal. To obtain a gas sensor, a sensitive film is added in the path of the wave, between the IDTs. The gas adsorption on the sensitive film perturbs the wave propagation and modifies its velocity and amplitude. The sensor structure developed and characterized during this PhD thesis is the following : Polyaniline/ZnO/Quartz. The two layers ZnO/Quartz substrate, for a 90° propagating direction, generates the Love waves and the polyaniline, polymer that can be modified by functional groups is used as sensitive layer. The waves generating structure has been realized entirely in a clean room, especially with the optimisation of the ZnO films deposition by RF magnetron reactive pulverisation process and the photolithography of the IDTs. Then, this structure has been studied and characterized, before and after the sensitive layer deposition, with experimental measurements compared with theoretical estimations. Finally, we have made gas tests (NO2, SO2 and ethanol) with the sensor. In this way, we have shown that the Polyaniline/ZnO/Quartz structure can be used as gas sensor.

Keywords : surface acoustic wave devices (SAW), Love waves, gas sensor, thin films, plasma process, photolithography process, clean room.