

Novembre 2014

Projet de recherche FIMICAP

Fiabilisation du microassemblage et mise au point de capteurs intelligents par ingénierie des surfaces

Rapport final

Jamal Takadoum

Préambule / sommaire

Le présent rapport rassemble l'ensemble des travaux réalisés dans le cadre du projet FIMICAP (*Fiabilisation du microassemblage et mise au point de capteurs intelligents par ingénierie des surfaces*). Il comporte six parties :

Partie I :

Elaboration de surfaces fonctionnelles par voie humide
B. Lackard, C. Magnenet, S. Lackard, UTINAM - UFC

Partie II:

Instrumentations nouvelles pour la caractérisation des propriétés mécaniques, structurales et physico-chimiques des couches fonctionnalisées et des micro-contacts
Joel Abadie, Emmanuel Piat, Département AS2M – FEMTO-ST

Partie III :

Modélisation, expérimentation et optimisation de systèmes de micromanipulation exploitant les fonctionnalisations de surface.
Amelie Cota, Michael Gauthier, Jerome Dejeu, Département AS2M – FEMTO
Sophie Lakard, UTINAM

Partie IV:

Elaboration et caractérisation de capteurs biologiques et de capteurs de gaz en couches minces
Wilfrid Boireau, Nicolas Martin, Christophe Rousselot, Département MN2S – FEMTO-ST
Franck Berger, Jean-Baptiste Sanchez, Laboratoire Chrono-Environnement - UFC
Alain Billard, LERMPS – UTBM

Partie V :

Capteurs de gaz élaborés par pulvérisation cathodique magnétron
Alain Billard, LERMPS-UTBM

Partie VI :

Etude du comportement nanotribologique de structures multi-échelles
Ph. Stempflé – A. Domatti – J. Takadoum, Département MN2S, FEMTO-ST

Partie I

Elaboration de surfaces fonctionnelles par voie humide

B. Lackard, C. Magnenet, S. Lackard

UTINAM

1. Description scientifique des travaux

En complément des microstructures élaborées par voie sèche, des fonctionnalisations chimiques ont été réalisées par voie humide. Ces fonctionnalisations consistent principalement en la modification, par voie électrochimique, de substrats en silicium dans la mesure où les microstructures qui seront fournies dans les prochains mois par les partenaires du projet sont majoritairement en silicium. Ces fonctionnalisations permettront de modifier les propriétés de surface de ces structures (préhenseurs ou capteurs) afin d'optimiser leur comportement.

Dans le cas des préhenseurs, il s'agit en particulier de modifier leurs propriétés d'adhésion et de leur conférer des propriétés de collage ou anti-frottement. Dans le cas des capteurs, il s'agit d'incorporer des polymères utilisés comme couches actives permettant la détection d'un composé (en milieu liquide ou gazeux).

Ce travail a été réalisé au sein de l'Institut UTINAM dont les équipes de chimie possèdent une expertise dans le domaine de la modification de surfaces ainsi qu'au sein de l'Institut FEMTO-ST pour ce qui est de la caractérisation des films polymères électrodéposés.

Action 1 : Modification des microstructures par des polymères électrodéposés :

Contexte. Les polymères électrodéposés ont montré depuis une vingtaine d'années qu'ils constituent un moyen intéressant de modifier une surface en vue de lui conférer différentes propriétés, notamment dans les domaines des capteurs et de la microélectronique. Parmi leurs atouts, on peut citer une grande variété de polymères avec des fonctions très diverses, le fait qu'ils se déposent en couches minces sur tout type de surfaces conductrices, la possible maîtrise de leur épaisseur, morphologie, conductivité... en jouant sur les paramètres d'électropolymérisation. Aussi nous avons choisi d'électropolymériser dans un premier temps deux polymères aminés : la polyaniline et la poly(p-phénylènediamine) car nous pensons que les fonctions amines portées par ces polymères seront intéressantes pour la détection de composés en milieux liquide ou gazeux ou pour des applications en micromanipulation. Il est aussi à noter que le travail présenté ci-après a fait l'objet d'une publication qui a été acceptée en novembre 2012 (A. Cot, S. Lakard, J. Dejeu, P. Rougeot, C. Magnenet, B. Lakard, M. Gauthier, Electrosynthesis and characterization of polymer films on silicon substrates for applications in micromanipulation, Synthetic Metals, sous presse).

Synthèses des polymères par électrochimie. Les films polymères ont été déposés électrochimiquement sur des substrats en silicium par dépôt potentiodynamique (voltampérométrie cyclique) à partir de solutions aqueuses (Figure 1). Il s'agit alors d'imposer un potentiel à l'intérieur d'une solution liquide de monomère ce qui provoque une suite de réactions menant à la formation d'un film polymère solide sur la surface désirée. Les courbes obtenues montrent le dépôt d'un film solide sur le substrat en silicium, la nature chimique de chacun de ces films a été caractérisée par spectroscopie infrarouge afin de vérifier qu'il s'agit bien de polyaniline et de poly(p-phénylènediamine). Dans le cas de la polyaniline, le film polymère est conducteur comme l'indique l'augmentation de courant au cours des cycles alors que dans le cas de la poly(p-phénylènediamine) le film polymère est quasi-isolant comme le démontre la chute de courant au cours des cycles.

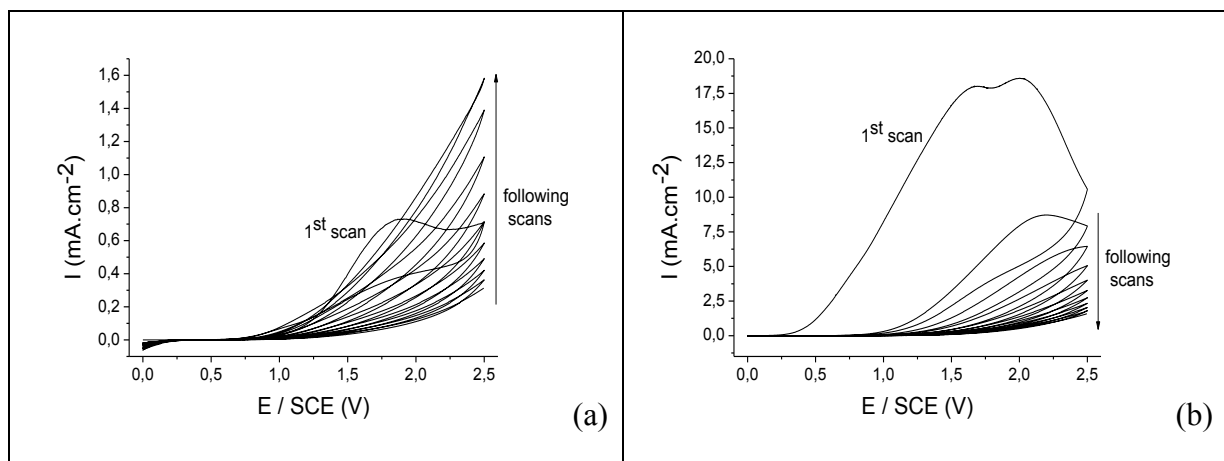


Figure 1: Voltampérométries cycliques obtenues lors de l'oxydation: (a) d'aniline à $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ dans une solution acide d' HCl à $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$, (b) de paraphénylènediamine $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un tampon phosphate de pH 7 sur une surface de silicium (vitesse de balayage en potentiel : 100 mV.s^{-1}).

Caractérisation des films polymères. Les caractéristiques morphologiques et structurales des films polymères ont été déterminées (épaisseur, rugosité, morphologie) au moyen de mesures de profilométrie mécanique, de microscopie électronique à balayage (MEB) et de microscopie à force atomique (AFM). L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux a été étudiée, en particulier la vitesse de balayage durant le dépôt électrochimique et la durée de la réaction d'électropolymérisation (via le nombre de cycles en potentiel imposé).

Profilométrie. Le Tableau 1 montre les épaisseurs et rugosités, mesurées par profilométrie, des films de polymère précédemment synthétisés. Il en résulte que des films de polyaniline d'épaisseur variant entre $1,3 \mu\text{m}$ et $242,4 \mu\text{m}$ ont pu être déposés, avec des rugosités de surface qui restent très faibles puisque toujours inférieures à $0,5 \mu\text{m}$. Les dépôts de poly(p-phénylènediamine) varient eux de $2,2 \mu\text{m}$ à $11,9 \mu\text{m}$, avec des rugosités également assez faibles ($0,6 \mu\text{m}$ au maximum). Il n'est pas possible d'obtenir des dépôts de poly(p-phénylènediamine) aussi épais que ceux de polyaniline ($100\text{-}200 \mu\text{m}$) en raison du caractère quasi-isolant de ce polymère qui empêche que la croissance du polymère continue durablement sur la surface.

Conditions de dépôt (vitesse de balayage en potentiel et nombre de cycles de potentiel)	Polyaniline		Poly(p-phénylènediamine)	
	Thickness (μm)	Roughness (μm)	Thickness (μm)	Roughness (μm)
$5 \text{ mV.s}^{-1} - 10 \text{ scans}$	242.4 ± 5.0	0.5 ± 0.2	---	---
$10 \text{ mV.s}^{-1} - 10 \text{ scans}$	119.5 ± 2.0	0.4 ± 0.2	---	---
$20 \text{ mV.s}^{-1} - 10 \text{ scans}$	52.1 ± 1.0	0.5 ± 0.2	---	---
$50 \text{ mV.s}^{-1} - 10 \text{ scans}$	18.7 ± 0.5	0.3 ± 0.1	11.9 ± 0.5	0.6 ± 0.2
$100 \text{ mV.s}^{-1} - 10 \text{ scans}$	5.7 ± 0.2	0.2 ± 0.1	5.6 ± 0.3	0.4 ± 0.1
$160 \text{ mV.s}^{-1} - 10 \text{ scans}$	---	---	2.6 ± 0.2	0.3 ± 0.1
$200 \text{ mV.s}^{-1} - 10 \text{ scans}$	1.3 ± 0.1	0.1 ± 0.1	2.3 ± 0.2	0.3 ± 0.1
$100 \text{ mV.s}^{-1} - 5 \text{ scans}$	2.9 ± 0.2	0.3 ± 0.1	2.2 ± 0.2	0.3 ± 0.1
$100 \text{ mV.s}^{-1} - 15 \text{ scans}$	7.2 ± 0.3	0.3 ± 0.1	7.9 ± 0.3	0.3 ± 0.1

Tableau 1 : épaisseurs et rugosités mesurées par profilométrie des différents films de polyaniline et poly(p-phénylènediamine) déposés sur surfaces de silicium en fonction des conditions de dépôt.

Microscopie électronique à balayage. L'ensemble des films polymères précédemment synthétisés ont ensuite été étudiés par microscopie électronique. Il apparaît que ces deux polymères présentent des morphologies très différentes mais aussi que cette morphologie dépend fortement de l'épaisseur des couches de polymère. Ainsi les films de polyaniline présentent une structure très poreuse, comparable à une éponge (Figure 2a). La structure des films de polyaniline est de plus en plus poreuse quand on augmente l'épaisseur des films. Ainsi les films les plus minces sont plus homogènes et présentent moins de porosité (Figure 2b). Cette porosité est un aspect très important pour les applications futures. En effet, plus la structure est poreuse plus elle est susceptible de piéger des molécules à l'intérieur des pores ce qui peut être favorable ou défavorable selon l'application visée. En ce qui concerne la poly(p-phénylènediamine), la structure est comparable à un ensemble de microaiguilles aléatoirement distribuées sur la surface de silicium. Pour des dépôts épais (Figure 2c), ces aiguilles sont nettement définies, alors qu'elles sont seulement en cours de croissance pour des films de polymère moins épais (Figure 2d).

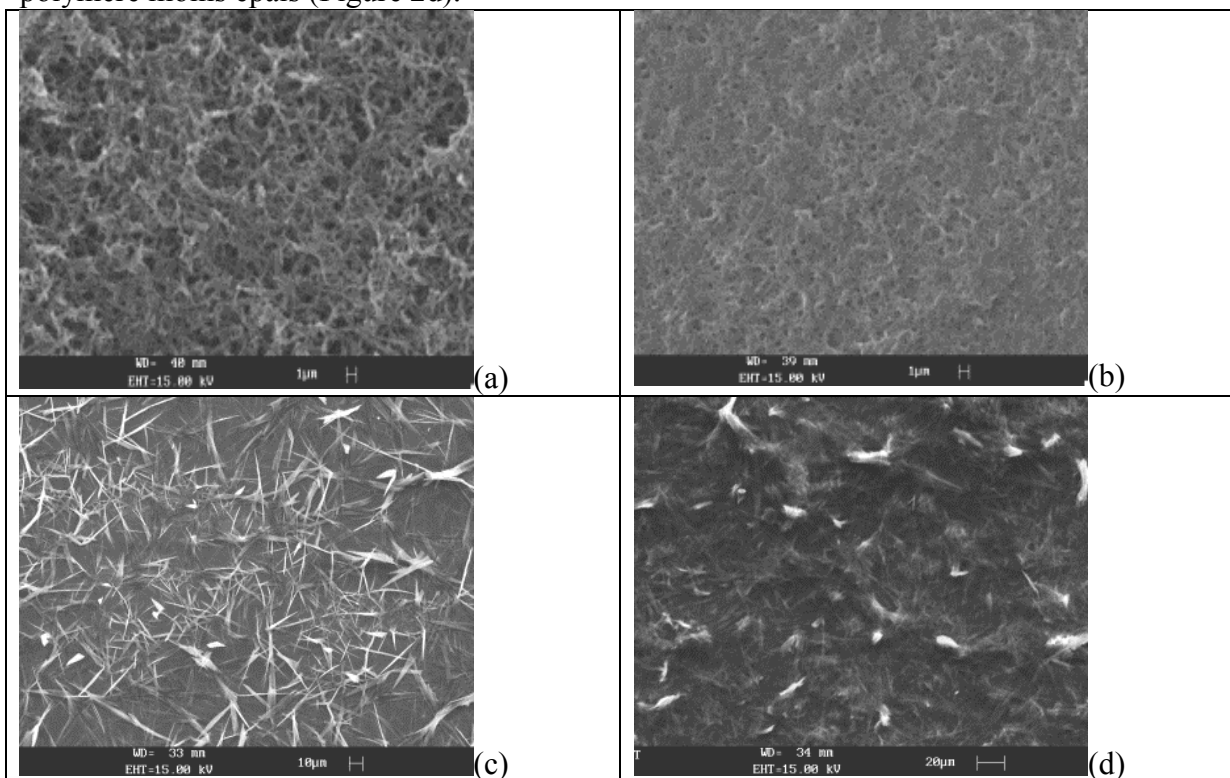


Figure 2: images MEB de films de polyaniline déposés à 10 mV.s^{-1} (a) et 200 mV.s^{-1} (b), et de films de poly(p-phénylènediamine) déposés à 50 mV.s^{-1} (c) et 200 mV.s^{-1} (d). 10 cycles de balayage en potentiel sont réalisés pour chacun de ces dépôts.

Microscopie à force atomique. Les images des films de polymère réalisées par microscopie à force atomique confirment les tendances précédentes. En effet, les films les plus minces électrosynthétisés (aussi bien pour la polyaniline que pour la poly(p-phénylènediamine)) ne sont pas assez épais pour constituer des films homogènes avec une structure bien définie (Figure 3b et 3d). Au contraire, pour des films plus épais, il est possible de constater la structure poreuse de la polyaniline, déjà observée par MEB. Il est également possible de constater que les films épais de polyaniline sont assez homogènes (Figure 3a). Les films épais de poly(p-phénylènediamine) sont un peu moins homogènes et constitués de montagnes et de vallées correspondant aux amas de microaiguilles observées par MEB (Figure 3c).

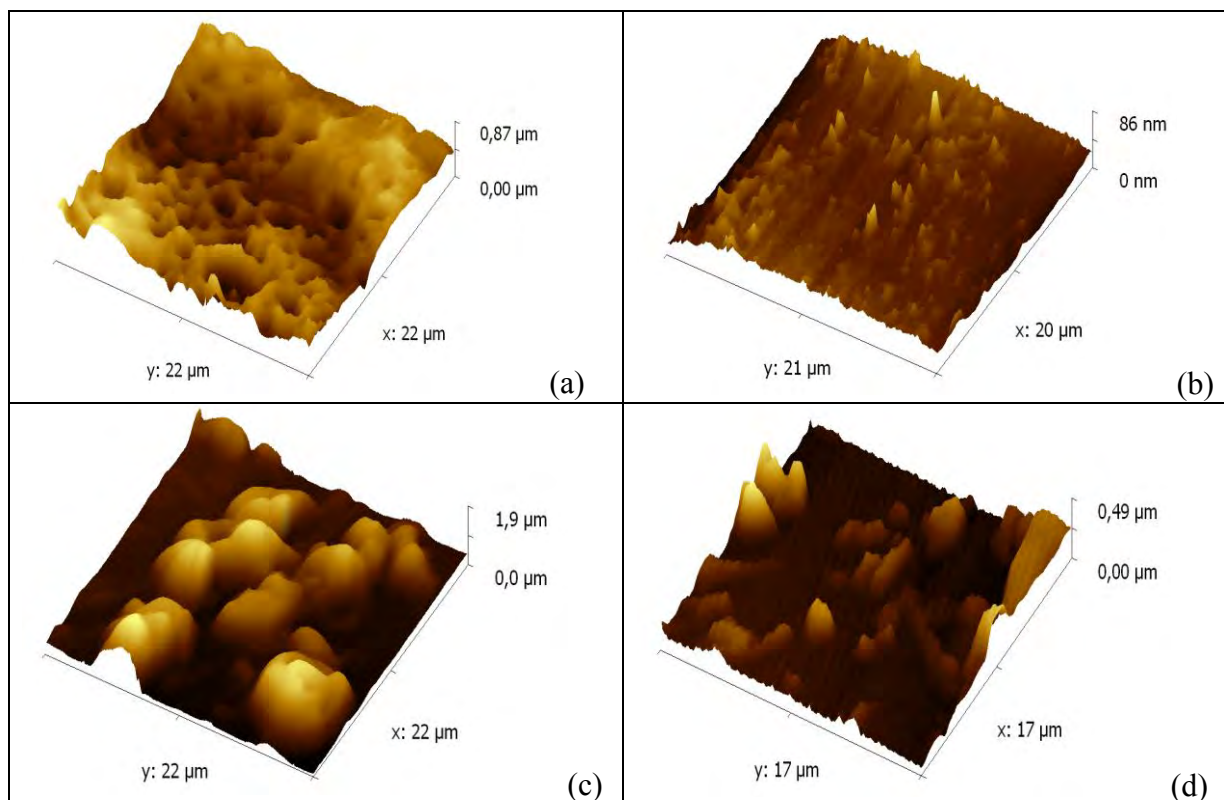


Figure 3: images AFM de films de polyaniline déposés à 50 mV.s^{-1} (a) et 200 mV.s^{-1} (b), et de films de poly(p-phénylènediamine) déposés à 100 mV.s^{-1} (c) et 200 mV.s^{-1} (d). 10 cycles de balayage en potentiel sont réalisés pour chacun de ces dépôts.

Forces d'adhésion. Afin de développer des applications en matière de micromanipulation où l'adhésion d'objets fonctionnalisés est un point crucial, les forces d'adhésion (plus précisément les forces de pull-off) ont été mesurées au moyen de courbes force-distance obtenues au moyen d'un microscope AFM. Il est ainsi apparu que l'épaisseur, la rugosité et la morphologie des films de polyaniline et de poly(p-phénylènediamine) influencent fortement les propriétés d'adhésion des films polymères électrodépôtés. A titre d'exemple, le Tableau 2 montre que la valeur du pull-off augmente fortement (en valeur absolue) lorsque l'épaisseur des films diminue (Tableau 2) et ce aussi bien pour la polyaniline que pour la poly(p-phénylènediamine). Il est également intéressant de noter que la fonctionnalisation d'une surface de silicium par un polymère électrodépôté aminé mène à une chute importante du pull-off puisque le silicium nu a un pull-off d'environ $1 \mu\text{N}$ tandis que les polymères électrodépôtés présentent des pull-off de l'ordre d'une centaine de nN.

Conditions de dépôt (vitesse de balayage en potentiel et nombre de cycles de potentiel)	Polyaniline	Poly(p-phénylènediamine)
Silicium nu	$1 \mu\text{N}$	
10 mV.s^{-1} – 10 scans	- 61.7 nN	---
20 mV.s^{-1} – 10 scans	- 64.0 nN	---
50 mV.s^{-1} – 10 scans	- 91.3 nN	- 61.5 nN
100 mV.s^{-1} – 10 scans	- 127.7 nN	- 74.8 nN
160 mV.s^{-1} – 10 scans	---	- 90.5 nN
200 mV.s^{-1} – 10 scans	- 181.0 nN	- 122.6 nN

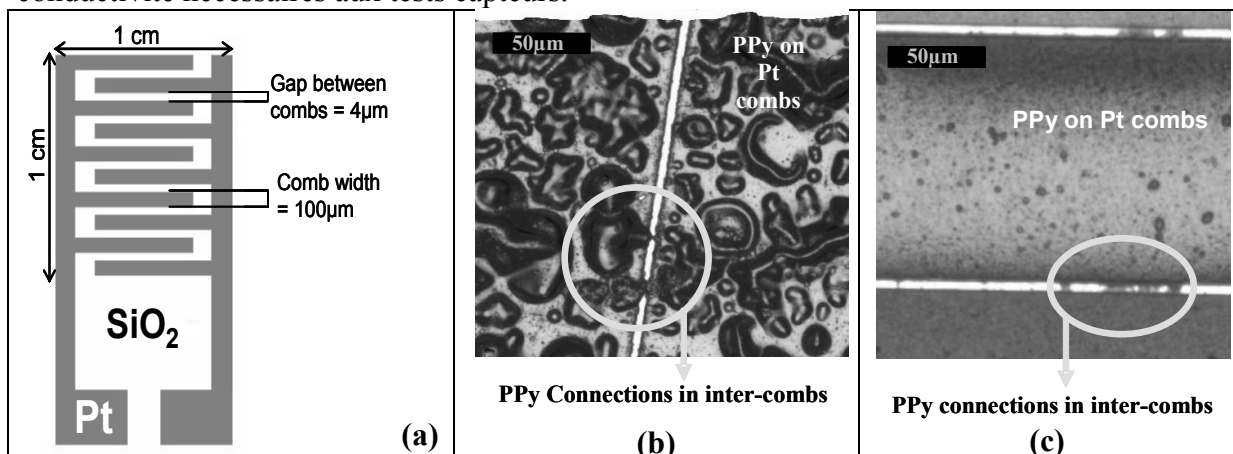
Tableau 2 : pull-off force mesurés par AFM des différents films de polyaniline et poly(p-phénylènediamine) déposés sur surfaces de silicium en fonction des conditions de dépôt.

En conclusion, il apparaît qu'il est possible de contrôler l'adhésion de surfaces modifiées par des polymères en faisant varier de façon très simple les paramètres imposés lors du dépôt électrochimique (nombre de cycles et vitesse de balayage en potentiel). L'électropolymérisation semble donc une stratégie prometteuse en vue de fonctionnaliser des surfaces afin de modifier la force d'adhésion entre une surface et un objet.

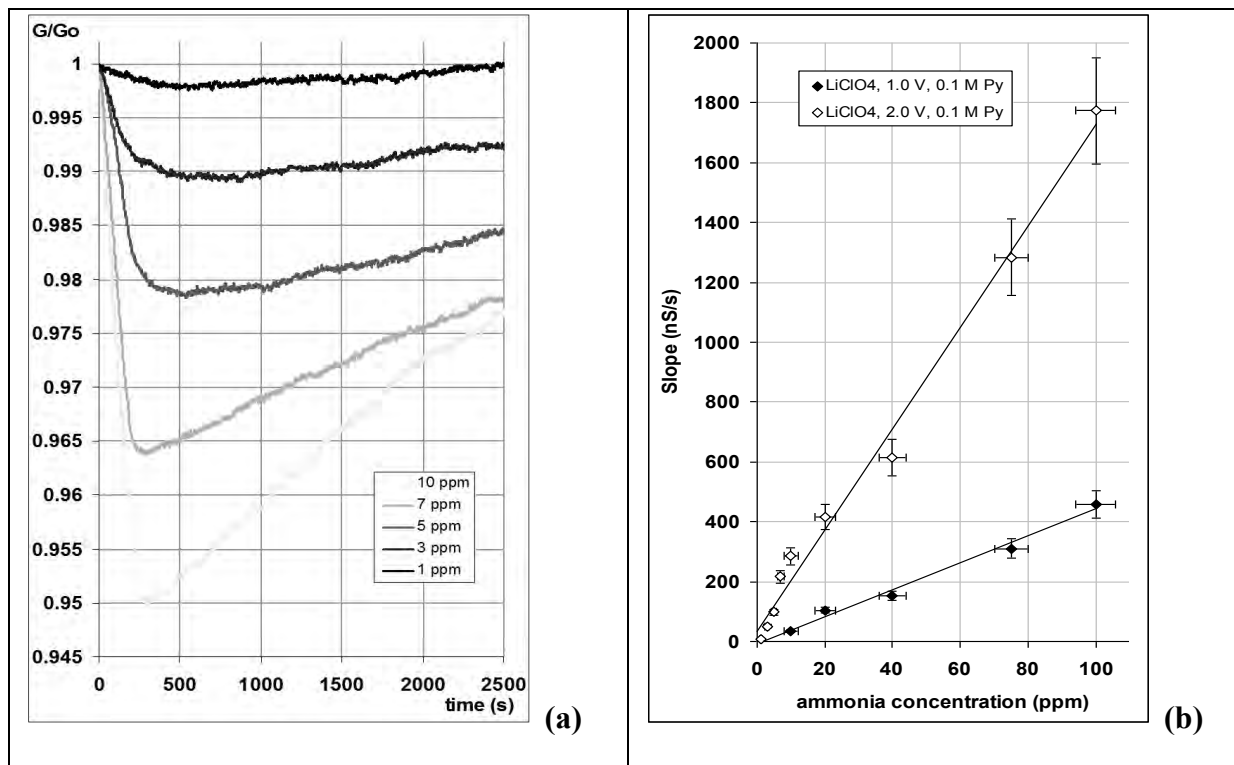
Action 2 : Elaboration de capteurs de gaz à base de polymères électrodépôtés :

Contexte. Des capteurs de gaz utilisant des films de polypyrrole électrodépôtés sur des réseaux de microélectrodes ont été fabriqués au moyen des technologies du silicium. Des films de polypyrrole différents ont été obtenus en faisant varier les conditions d'électrodépôt (potentiel d'électrodépôt, nature du contre-ion, concentration en sel). Les capteurs de gaz obtenus répondent à l'arrivée ou à la variation de concentration en ammoniac par une variation de conductance. Les caractéristiques de ces capteurs (temps de réponse, amplitude de la réponse, reproductibilité, réversibilité) ont été étudiées pour chaque condition de dépôt. Les résultats des tests capteurs montrent que les réponses obtenues sont rapides et reproductibles à température ambiante.

Elaboration des capteurs. Des capteurs ont été microfabriqués en salle blanche au moyen des technologies du silicium. Ils présentent la forme de peignes interdigités comme on le voit sur la figure (a) ci-dessous. Une fois fabriqué le microsysteme, les films de polypyrrole sont obtenus en imposant une tension aux bornes des deux réseaux de microélectrodes immergées dans une solution aqueuse de pyrrole et d'un sel de fond (choisi parmi NaClO_4 , NaNO_3 , NaBF_4 , Na , Naphtalènesulfonate et Na , toluènesulfonate). Les films de polymère obtenus sont noirs, d'une épaisseur d'environ 250 nm et relient les deux réseaux de microélectrodes (images (b) et (c) ci-dessous) ce qui permet d'éviter tout court-circuit lors des mesures de conductivité nécessaires aux tests capteurs.



Résultats des tests. Comme précédemment expliqué, quatorze capteurs différents ont été préparés en utilisant diverses conditions opératoires (potentiel d'électrodépôt, nature et quantité de sel dans l'électrolyte). Pour chacun, la conductivité G a été mesurée en fonction du temps et normalisée par la conductivité initiale G_0 lors de l'exposition des capteurs à une certaine concentration en ammoniac. L'opération a été réalisée pour diverses concentrations allant de 1 à 100 ppm en ammoniac (voir figures a et b ci-dessous).



En conclusion des manipulations réalisées, nous pouvons remarquer que le capteur le plus performant est celui obtenu pour un potentiel d'électrodépôt de +2 volts, une concentration en pyrrole de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et dopé par des anions perchlorate. En effet, ce capteur mène à des réponses en conductivité présentant une bonne sensibilité, une bonne reproductibilité, une réponse rapide et une limite de détection de 3 ppm bien inférieur aux normes environnementales concernant l'ammoniac (20 ppm), le tout en opérant à température ambiante et sous air. Ce capteur est donc tout à fait concurrentiel avec les capteurs de gaz existant.

2. Valorisation des travaux :

Publications :

- T. Patois, J.B. Sanchez, P. Fievet, O. Segut, V. Moutarlier, M. Bouvet, B. Lakard.
« Elaboration of ammonia gas sensors based on electrodeposited polypyrrole – cobalt phthalocyanine hybrid films ».
Talanta, 117 (2013) 45-54.
- A. Cot, J. Dejeu, S. Lakard, P. Rougeot, M. Gauthier.
« Modeling of electrostatic forces induced by chemical surface functionalisation for microrobotics application ».
IEEE/RSJ (2013) 2065-2070.
- A. Cot, S. Lakard, J. Dejeu, P. Rougeot, C. Magnenet, B. Lakard, M. Gauthier
« Electrosynthesis and characterization of polymer films on silicon substrates for applications in micromanipulation ».
Synthetic Metals, 162 (2012) 2370-2378.
- T. Patois, J.B. Sanchez, F. Berger, J.Y. Rauch, P. Fievet, B. Lakard.

« Ammonia gas sensors based on polypyrrole films: influence of electrodeposition parameters ».

Sensors and Actuators B, 171-172 (2012) 431-439.

- J. Dejeu, P. Rougeot, S. Lakard, M. Gauthier.

« Control of adhesion using surface functionalisations for robotic microhandling ».

IEEE/RSJ (2012) 2307-2312.

Communications :

- M. Bouvet, T. Sizun, J.M. Suisse, T. Patois, B. Lakard

« Microstructured electrodeposited polypyrrole-phthalocyanine hybrid materials for humidity-insensitive ammonia sensing ».

European Materials Research Society (EMRS) 2014

Lille (2014).

- T. Patois, T. Sizun, J.B. Sanchez, F. Berger, P. Fievet, M. Bouvet, B. Lakard.

Affiche: « Elaboration de capteurs de gaz à base de matériaux hybrides polypyrrole/phthalocyanines électrodéposés ».

Journées d'électrochimie 2013

Paris, France (2013).

- M. Bouvet, T. Sizun, J.M. Suisse, T. Patois, B. Lakard

« Microstructured electrodeposited polypyrrole-phthalocyanine hybrid materials for humidity-insensitive ammonia sensing ».

Transducers and Eurosensors 2013

Barcelone, Espagne (2013).

Partie II

**Instrumentations nouvelles pour la caractérisation des propriétés
mécaniques, structurales et physico-chimiques des couches
fonctionnalisées et des micro-contacts.**

Joel Abadie, Emanuel Piat
Département AS2M – FEMTO-ST

1. Instrumentations nouvelles pour la caractérisation des propriétés mécaniques, structurales et physico-chimiques des couches fonctionnalisées et des micro-contacts

La caractérisation des propriétés mécaniques, structurales et physico-chimiques des couches fonctionnalisées et des micro-contacts qui sont proposées dans le projet FIMICAP nécessitent d'une part d'exploiter et de fiabiliser les instruments de caractérisation existants et d'autre part d'en développer de nouveaux.

1.1. Développement d'un nanotribomètre multi-DDL pour la caractérisation multi-aspérités dans l'air et dans le vide

La maîtrise des surfaces à l'échelle nanométrique proposée dans ce projet ouvre tout particulièrement des voies nouvelles en manipulation robotique d'objets microscopiques. En effet, à l'échelle du micromètre le comportement des objets est fortement dépendant des propriétés de surface qui perturbent sensiblement leur manipulation. Une fois le contact établi entre l'objet et les doigts du micropréhenseur, la fonctionnalisation et la structuration de la surface des doigts sont à même de contrôler les forces d'adhésion et de friction qui vont influencer sur la dynamique d'interaction entre l'objet et le préhenseur. Un tel contrôle est un des éléments qui permettra dans le futur de garantir le succès de la tâche de micromanipulation.

Le développement d'une instrumentation adaptée à l'étude d'un tel contrôle a été mené dans le contexte récent de la micromanipulation dextre qui permet d'induire plus facilement des rotations et des translations de l'objet manipulé en utilisant de multiples doigts dans le micropréhenseur. Les forces de friction, présentes lors de la manipulation d'un micro-objet à l'aide de multiples doigts fonctionnalisés, induisent des comportements complexes de roulement et de glissement. La recherche d'une meilleure caractérisation des forces de friction dans un tel contexte a conduit au développement d'un nouveau type de nanotribomètre capable d'étudier ces comportements complexes.

Ce nanotribomètre développé grâce à une collaboration pluridisciplinaire entre AS2M et MN2S comporte un capteur de microforce piezorésistif de type MEMS à 6 degrés de libertés capable de mesurer les forces et les moments qui s'appliquent sur une microsphère (cf. figure 1). Ce capteur, actuellement en cours de fabrication en salle blanche, est actionné à l'aide de 3 axes de translation piezoélectriques haute résolution (cf. figure 3.a). Ces axes permettent de mettre la sphère en contact avec un substrat placé en dessous tout en contrôlant l'effort normal résultant. Ils permettent aussi d'appliquer à la sphère un mouvement de friction tangentiel. La position du substrat situé sous le capteur de microforce est contrôlée à l'aide d'une plate-forme microrobotique à 6 degrés de liberté qui permet d'établir des conditions de contact complexes (cf. figure 2 et 3.b).

Le projet FIMICAP a permis de financer toute l'électronique de commande de la plate-forme microrobotique. Il a également permis de financer les dispositifs optiques (objectif et caméra) qui permettront d'observer le contact sphère-substrat pendant la caractérisation de la friction.

Ce développement a par ailleurs reçu le soutien additionnel du labex ACTION, via le financement, dans le WP1, d'une thèse de doctorat démarrée en mars 2013 qui s'intitule : « Multi-asperity nanotribology in air and vacuum: development of new devices for friction and adhesion characterization and for analysis of controlled triboactive surfaces ».

Ces travaux ont conduit à la soumission d'une publication en 2014 :

Margot Billot, Xin Xu, Joël Agnus, Emmanuel Piat, Philippe Stempflié, *Multi-axis MEMS force sensor for measuring friction components involved in dexterous micromanipulation – Part I: Design and optimization*, Tribology international, 29 pages (draft).

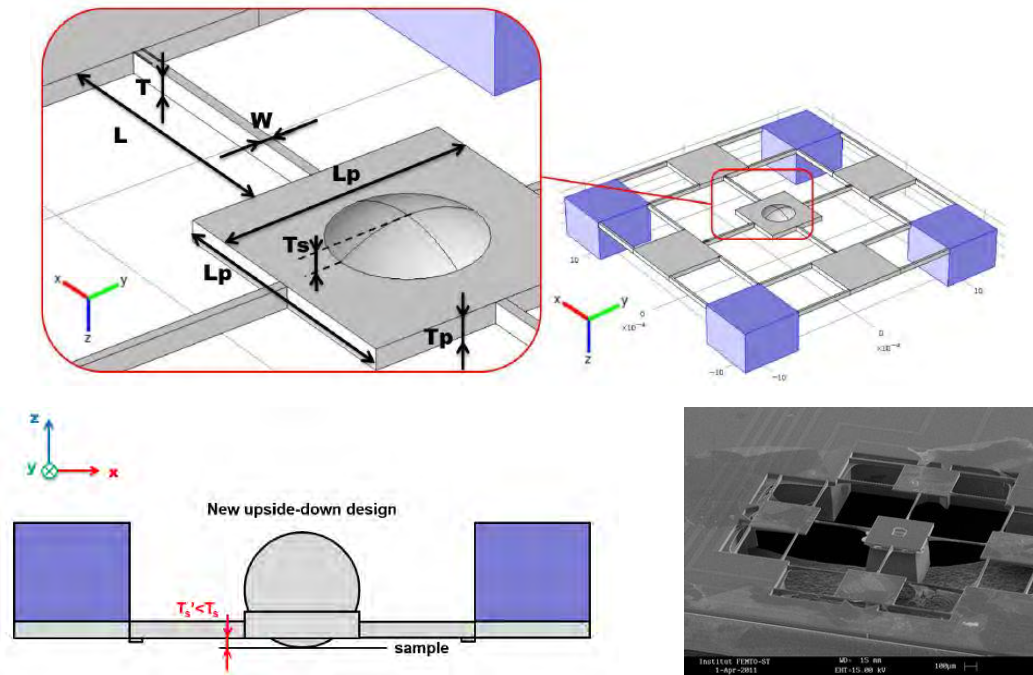


Figure 1. Détail de la géométrie du capteur de microforce MEMS à 6 degrés de liberté et exemple de capteur en cours de fabrication dans la salle blanche MIMENTO de l'institut femto-st.

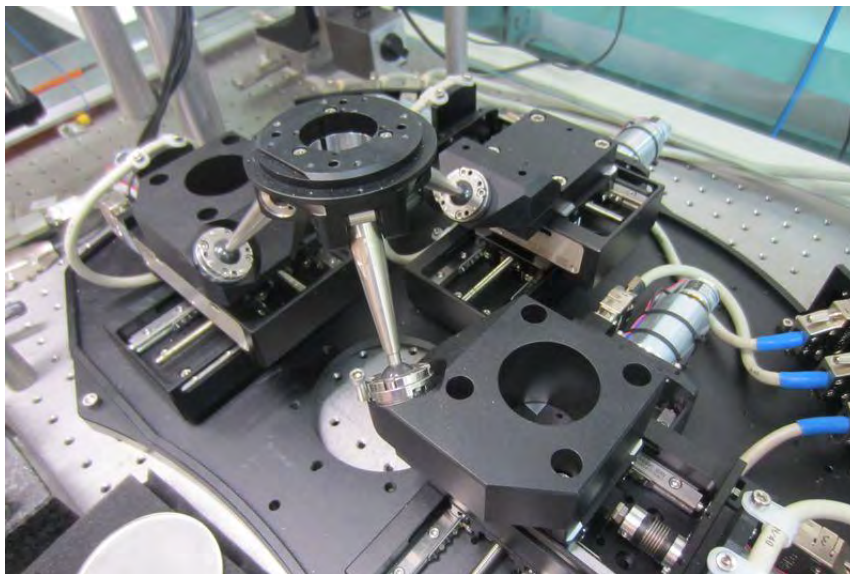


Figure 2. Détail de la plateforme microrobotique utilisée pour le positionnement selon 6 degrés de liberté du substrat à caractériser.

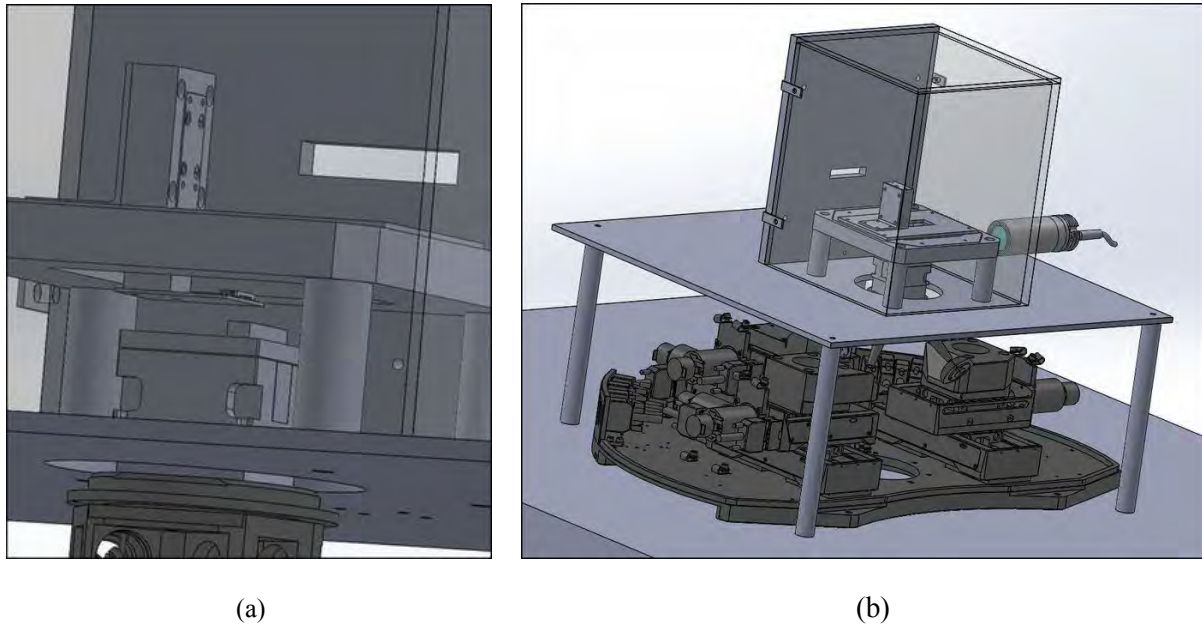


Figure 3. Nanotribomètre comprenant 3 axes de translation piezoélectriques (a) pour l'actionnement du capteur MEMS de microforce et comprenant une plateforme microrobotique (b) pour le positionnement du substrat à caractériser en friction.

1.2. Fiabilisation de la mesure de nanoforce par ressort magnétique

Le département AS2M développe des capteurs de nanoforce à basse fréquence qui utilisent des transducteurs « force-déplacement » dont le comportement de type masse-ressort-amortisseur repose (i) sur des ressorts magnétiques passifs naturellement stables dont le coût est très faible (quelques euros) ainsi que (ii) sur des masses sismiques macroscopiques de quelques milligrammes faciles à fabriquer, peu fragiles et donc simples à manipuler. Un exemple d'un tel capteur est donné sur la figure 4. Ces capteurs sont en théorie capables d'avoir à la fois une grande résolution de mesure (typiquement de l'ordre du nanonewton) et une grande plage de mesure (typiquement de l'ordre de la centaine de micronewton). Ces capteurs permettent notamment de mesurer les nano et microforces d'adhésion dans des conditions de contact sphère-plan similaires à celles établies lors de la caractérisation en friction avec un nanotribomètre (cf. sections 1.1 et 1.3).

Lors de la mesure d'une nanoforce F^{ext} qui excite la masse sismique macroscopique, il est nécessaire de tenir compte de la dynamique du ressort magnétique relié à cette masse sismique pour pouvoir estimer correctement F^{ext} . Il est également nécessaire de s'interroger sur la qualité de l'étalonnage des raideurs des ressorts magnétiques. Enfin, il est nécessaire de compenser les perturbations qui induisent une dynamique perturbée de la masse sismique afin de fiabiliser les caractérisations des propriétés mécaniques effectuées avec ces capteurs. Les investigations menées dans le cadre de FIMICAP autour de ces trois problématiques sont décrites dans les trois sections qui suivent.

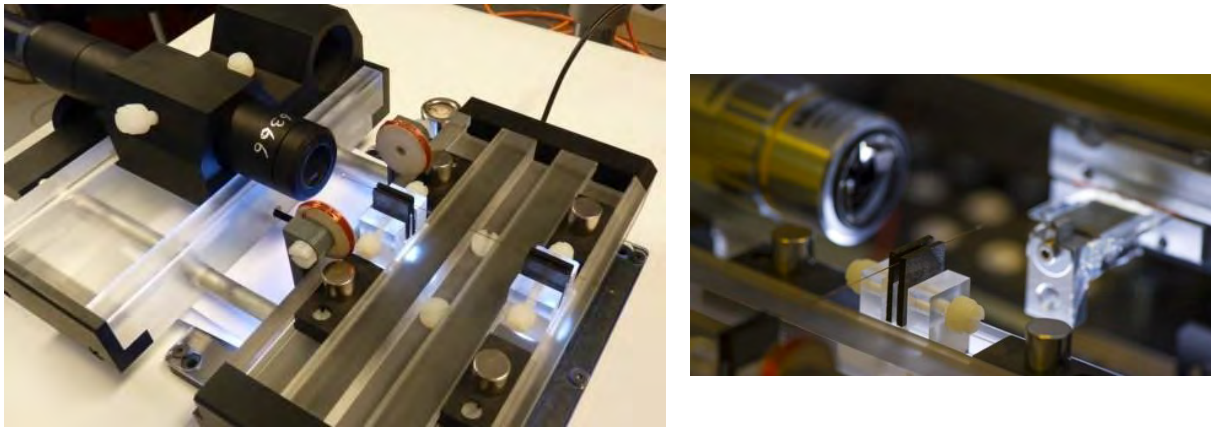


Figure 4. Exemple de capteur de nanoforce utilisant le principe de la lévitation diamagnétique. La masse sismique sur laquelle s'applique la force F^{ext} à mesurer est un microcapillaire en verre d'une dizaine de centimètres de long au bout duquel on peut coller une microsphère pour l'étude des forces d'adhésion sphère-plan.

1.2.1 Estimation de nanoforce par déconvolution en utilisant le filtrage de Kalman

L'estimation de la nanoforce F^{ext} qui excite la masse sismique, à partir de la mesure bruitée x_m du déplacement de cette dernière et en tenant compte de la dynamique du ressort magnétique relié à la masse sismique, correspond à une problématique de déconvolution en présence de bruit de mesure.

Cette problématique a été abordée sous l'angle du filtrage de Kalman couplé à une approche de type « black box stochastique » pour ce qui concerne la modélisation *a priori* de la force à estimer. Le filtre de Kalman étant un estimateur d'état, le modèle incertain de la force, de type « black box », permet d'intégrer la force inconnue dans l'état, et donc de l'estimer. L'état comprend, par ailleurs, la position et la vitesse de la masse sismique. Le modèle incertain intégré dans le filtre de Kalman qui régit la force inconnue repose sur une information *a priori* la plus minimale possible de cette force inconnue et utilise un unique paramètre scalaire W_F que l'utilisateur doit ajuster. Il a été démontré que ce paramètre, qui correspond à une densité spectrale de puissance, permet de régler directement un compromis entre le rapport signal sur bruit de l'estimation de la force et la largeur de bande de la force reconstruite : plus la bande passante du capteur devient étendue et plus l'estimation de la force devient bruitée. Le choix de ce paramètre est donc intuitif pour l'opérateur en fonction de la qualité du signal qu'il souhaite avoir pour la force estimée. La figure 5 illustre quelques résultats d'estimation de nanoforce d'adhésion de type pull-off en contact sphère-plan avec cette approche de déconvolution.

Ces travaux achevés lors de la première année de FIMICAP ont donné lieu à une publication :

E. Piat, J. Abadie, S. Oster, *Nanoforce estimation based on Kalman filtering and applied to a force sensor using diamagnetic levitation*, Sensors and Actuators: A. Physical, vol. 179, pp. 223-236, June 2012.

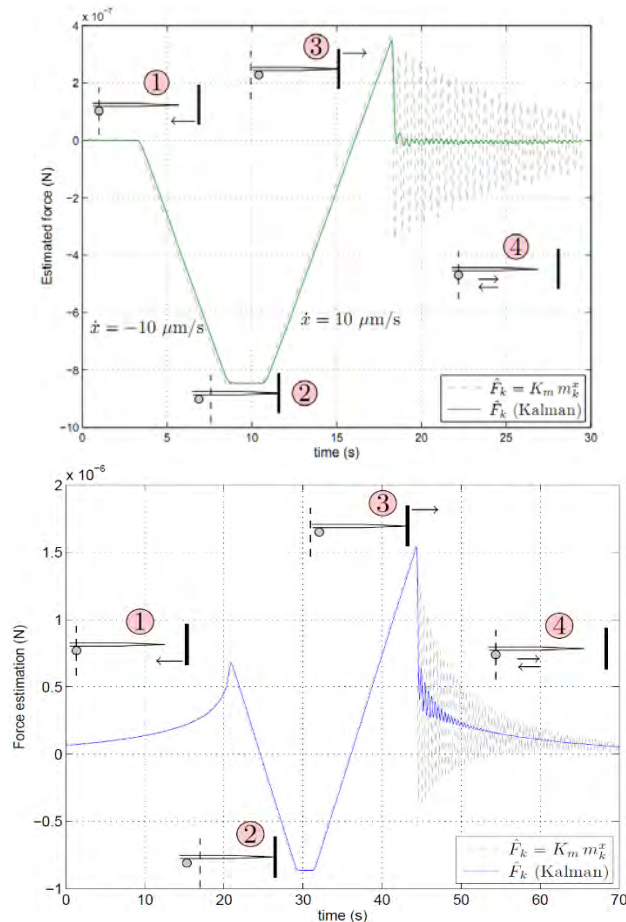


Figure 5. Exemple de mesure de nanoforce d'adhésion de type pull-off en absence et en présence d'une force à distance électrostatique lors d'une approche-retrait pour un contact sphère plan.

1.2.2 Précision de la mesure et calcul d'incertitudes sur la force

La mesure de force dans la gamme inférieure à la centaine de micronewtons est un domaine pour lequel il n'existe aucun étalon qui permette de calibrer les mesures. L'étalonnage de nos capteur pour des forces mesurées inférieures au micronewton est un réel problème sachant que la sensibilité atteinte par nos capteur est de l'ordre du nanonewton. D'un point de vue métrologique, le plus délicat consiste à déterminer la raideur mécanique de nos transducteur. En effet, la mesure de force est basée sur le principe du dynamomètre. La mesure de l'allongement x d'un ressort de raideur K connue, permet de retrouver la force F appliquée à ce dernier au moyen de la loi d'élasticité $F=K \cdot x$. La mesure de l'allongement peut facilement être raccordée aux étalons standards. Il est donc possible de connaître précisément l'incertitude sur x . Toute la difficulté repose sur la détermination de la raideur K .

Dans ce cadre, Max Armstrong, étudiant américain en stage au département AS2M, a étudié une méthode pour déterminer la raideur mécanique du ressort magnétique utilisé dans le capteur à lévitation diamagnétique. Pour ce faire, un modèle analytique représentatif de la réalité, intégrant les bruits sismiques et les bruits de mesure, a été mis en place. A partir de la méthode d'identification utilisée sur le capteur réel, des identifications successives ont été réalisés sur le modèle, fournissant ainsi des données statistiques sur l'identification de la raideur K (cf figure 5b). Nous avons montré qu'en effectuant un seul étalonnage la raideur trouvée est valable à plus ou moins 5,8 %, dans les meilleures conditions possibles, compte tenu de l'environnement de travail dont nous disposons. L'étalonnage peut être amélioré en effectuant des étalonnage successifs et en prenant la moyenne des valeurs. Si nous prenons l'exemple de la mesure d'une force d'un micronewton, valeur représentative des forces d'adhésion mesurés lors des travaux de thèse d'Anne Donati (cf. section 1.3), nous calculons que l'erreur commise est de plus ou moins 28 nanonewton soit 2,8 % d'erreur. De plus, les calculs

montrent que l'erreur due à la mesure des déplacements x ne contribuent que très peu (moins de 1 %) à l'erreur commise sur la force, car la détermination de la raideur K est de loin la procédure clé qui pourra permettre de réduire l'incertitude sur la mesure.

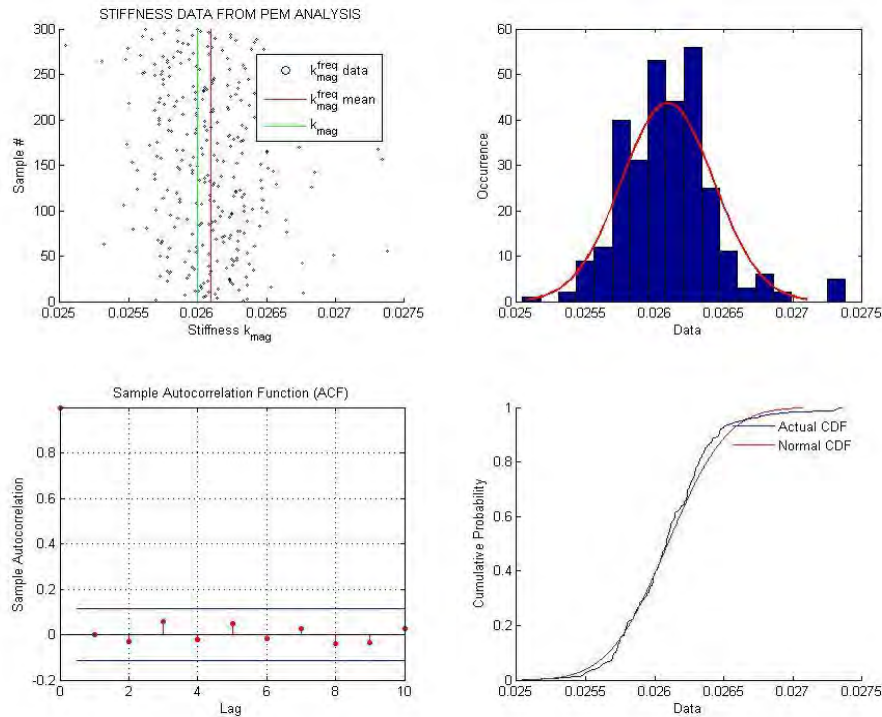


Figure 5b. Etude statistique sur la détermination de la raideur du ressort magnétique du capteur à lévitation.

Pour aller plus loin et confirmer les difficultés rencontrés lors de la détermination de la raideur mécanique d'un transducteur basé sur un principe dynamométrique, un étudiant brésilien, Manoel Martins, a effectué son stage de master recherche sur ce sujet. Le candidat a travaillé sur la détermination de la raideur d'un jeu de trois leviers de microscope à force atomique. Chaque levier était une poutre encastré libre, dont les dimensions sont micrométriques (200x20x1,5 micromètre) et que l'on sollicite en flexion (cf. figure 5c). L'objectif consistait à utiliser plusieurs méthodes de caractérisation afin que chacune fournisse une valeur de la raideur K pour un même levier caractérisé. Les méthodes qui ont été mise en œuvre sont les suivantes :

- méthode consistant à modéliser par éléments finis (MEF) la géométrie 3D du levier en intégrant tous les détails de forme, notamment au niveau de l'encastrement qui conditionne fortement la raideur. Ce modèle a servi de référence pour la comparaison avec les autres méthodes,
- méthode Euler-Bernoulli consistant à modéliser analytiquement une poutre encastrée libre à partir de sa géométrie et du module de Young du matériau utilisé,
- méthode Euler-Bernoulli avec correction de longueur du levier afin de prendre en compte la présence du bécuet situé sous l'encastrement (cf. figure 5c (c)). En visualisant les leviers uniquement par le dessus, on fait une mauvaise mesure de la longueur de ce dernier. L'influence de ce bécuet sur la raideur déterminée est important,
- méthode Cleveland utilisant les mêmes expressions analytiques que pour Euler-Bernoulli mais la mesure de l'épaisseur du levier est remplacée par la mesure de sa fréquence de résonance,

- Méthode du bruit thermique qui consiste à mesurer les déplacements de l'extrémité libre du levier à l'aide d'un interféromètre, cela en l'absence de toute sollicitation. Les déplacements mesurés sur une fenêtre de temps, sont étudiés spectralement par transformée de fourrier. Les densités spectrales de puissance, après corrections des différents bruits ajoutés au signal, fournissent une valeur de K. Cette méthode relativement complexe est très utilisée par les physiciens,
- Méthode directe qui consiste à appliquer une force connue sur le levier et à mesurer la déflexion, la raideur étant le rapport des deux. La force appliquée a été directement mesurée à l'aide du capteur à lévitation magnétique décrit dans la section 1.2.

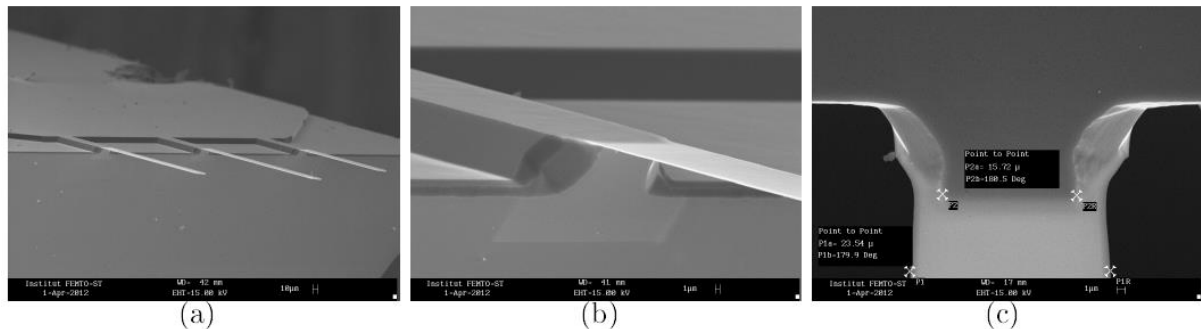


Figure 5c. Images MEB de leviers de microscope à force atomique dont on cherche à déterminer la raideur mécanique du premier mode de flexion. (a) vue globale de trois levier parallèles, (b) zoom sur l'encastrement d'un des levier, (c) vue de l'encastrement par dessous.

	K [N/m]	Erreur
MEF (ref.)	0,00694	0
Euler B.	0,00589	15,20%
Euler B. CL	0,00656	5,57%
Cleveland	0,00616	11,25%
B. Thermique	0,00546	21,39%
Lévitation	0,00628	9,54%

Figure 5d. Récapitulatif des raideurs K mesurées sur un même levier au moyen des différentes méthodes et l'erreur relative faite par chaque méthode par rapport à la méthode par éléments finis (MEF) qui a servi de référence.

Les mesures effectuées à l'aides de toutes ces méthodes sont données sur la figure 5d. Ces résultats montrent une dispersion importante (>20 %) quand à la détermination de la raideur d'un levier. Nous avons montré que la mesure de la raideur d'une structure micrométrique représente un défi en soit, car les sources d'erreurs sont innombrables à ces échelles. En l'état actuel, nous pensons que ce type de mesures fourni davantage des ordres de grandeur plutôt que des valeurs précises. La fiabilisation de la mesure de force est un vaste domaine qui va devoir être étudié en perspective à ce projet.

1.2.3 Ressorts magnétiques différentiels

Les mesures de force à basse fréquence à l'aide de ressorts magnétiques et de masses sismiques macroscopiques de quelques milligrammes sont essentiellement sensibles à trois sources de perturbation :

1. l'évolution angulaire du plateau de la table anti-vibration qui supporte le capteur ;

2. les vibrations sismiques résiduelles basse fréquences de ce plateau ;
3. les couplages de la dynamique de la masse sismique entre l'axe de mesure horizontal et l'axe vertical.

La première ajoute dans le bilan des forces qui excitent la masse sismique une composante projetée liée au poids de la masse sismique de type $mg \sin(\theta)$ avec $\theta(t)$ l'angle du plateau par rapport à l'horizontale qui est très lentement variable dans le temps et m la masse du transducteur force / déplacement. Lors de l'opération de déconvolution de la mesure x_m du déplacement de la masse sismique, la force estimée résultante est biaisée par ce terme additif $mg \sin(\theta)$ qui varie et qui induit une dérive temporelle de l'estimation de F^{ext} (cf. figure 6).

La deuxième ajoute dans le bilan des forces un terme lié à la fois à l'angle $\theta(t)$ et à l'accélération du plateau de la table anti-vibration. Lors de l'opération de déconvolution, la force estimée résultante est biaisée par cet autre terme additif qui induit des oscillations bruitées de l'estimation (cf. figure 6).

La troisième génère un comportement complexe du transducteur car la dynamique verticale couplée à la dynamique horizontale induisent une inclinaison variable du transducteur qui est non modélisée et qui engendre un biais sur la mesure de force après la déconvolution du déplacement x_m de la masse sismique.

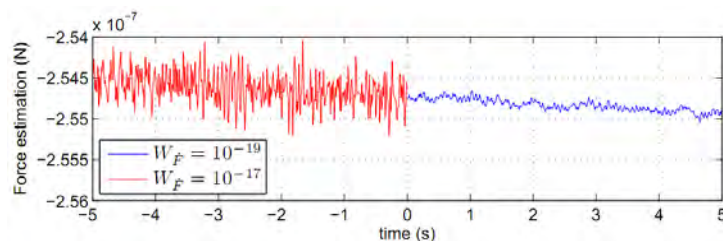


Figure 6. Mise en évidence de la dérive temporelle et des oscillations présentes dans l'estimation de la force F^{ext} pour 2 réglages différents du paramètre W_F qui règle le compromis « rapport signal sur bruit / largeur de bande reconstruite » pendant la déconvolution du déplacement x_m de la masse sismique.

Ces perturbations mécaniques limitent à la fois la précision et la résolution du capteur de nanoforce par lévitation diamagnétique (cf. figure 4). Elles ne permettent donc pas d'atteindre la résolution maximale de ce capteur. Cette résolution maximale dépend de celle du capteur utilisé pour la mesure du déplacement de la masse sismique, de la raideur des ressorts magnétiques et du rapport S/B ajustable via le paramètre W_F (cf. section 1.2.1). Le projet FIMICAP a permis qu'acquérir l'électronique de commande de capteurs de déplacement haute résolution de type confocal chromatique. Grâce à cette acquisition, la résolution maximale devrait en théorie être inférieure au nanonewton, mais du fait des perturbations mécaniques, elle reste limitée à quelques nanonewtons. Compenser les perturbations mécaniques pour s'approcher de la résolution maximale théorique fait partie des objectifs scientifiques et technologiques de FIMICAP afin de fiabiliser à terme la caractérisation de la composante adhésive des couches fonctionnalisées et des micro-contacts (cf. section 1.3).

La compensation des perturbations mécaniques a conduit au développement d'un concept nouveau et prometteur de ressorts magnétiques différentiels lors de la 3^e année du projet. Ce développement a été fait dans le cadre du stage de Master de Mickaël Ohruh financé par FIMICAP.

L'approche retenue a consisté à ajouter une deuxième masse sismique qui sert à estimer les perturbations mécaniques basse fréquences afin que ces dernières soient simultanément compensées sur la première masse sismique par un traitement du signal. Le travail effectué a consisté à modéliser la dynamique du capteur de nanoforce par lévitation diamagnétique dans un repère non galiléen lié au plateau anti-vibration afin de prendre en compte les perturbations mécaniques induites par la

dynamique du plateau. Le capteur différentiel avec ces deux masses sismiques a ensuite été simulé et des stratégies de compensation d'erreur par double déconvolution ont commencé à être testées en simulation (cf. figure 7). L'avantage de l'approche développée est qu'elle ne nécessite pas d'injecter de modélisation *a priori* des perturbations mécaniques dans le processus qui va les compenser. Il n'y a donc pas besoin d'effectuer une identification paramétrique des perturbations mécaniques non-stationnaires qui affectent le plateau anti-vibration. Il n'y a pas non plus besoin de capteurs supplémentaires de mesure de la dynamique du plateau. Par contre, cette approche nécessite de connaître le rapport des masses sismiques (aisément mesurable avec une micro balance étalonnée). Des expérimentations pour valider cette approche seront conduites en 2015.

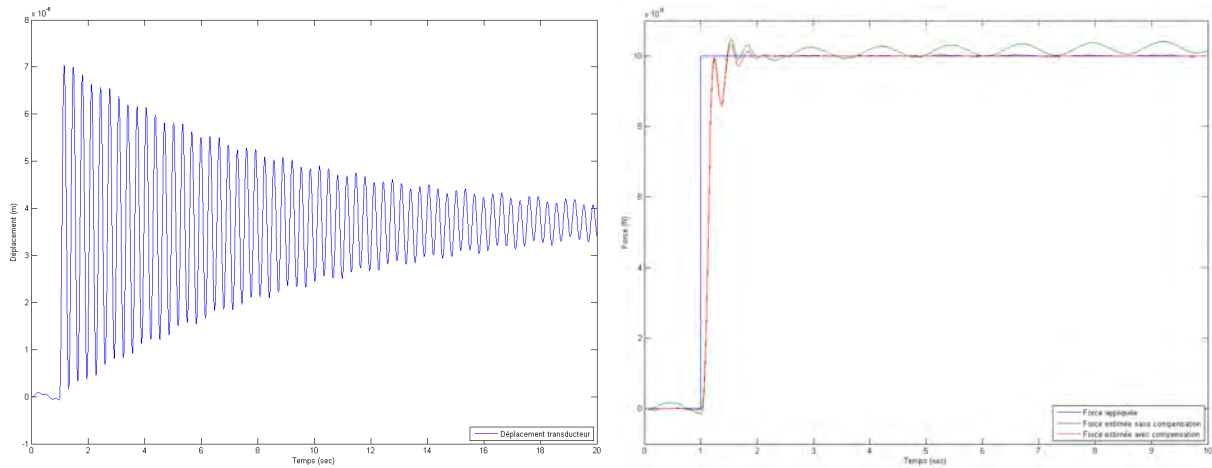


Figure 7. Exemple de réponse simulée du déplacement de la masse sismique lorsque le plateau anti-vibration est soumis à un déplacement sinusoïdale de 0.8 Hz et une oscillation de 0.001 Hz et que la force à mesurer est un échelon de 100 nN (figure de gauche). L'estimation de la force obtenue avec et sans compensation des perturbations est sur la figure de droite. La compensation permet de supprimer l'oscillation résiduelle et la dérive lente.

Le principal défaut du capteur différentiel qui précède est qu'il ne permet pas de compenser les perturbations engendrées par les phénomènes de couplages entre l'axe de mesure horizontal et l'axe vertical. Pour y remédier, un nouveau capteur différentiel a été développé puis fabriqué (cf. figure 8). Ce nouveau capteur repose sur le principe de deux pendules diamagnétiques exploités en mode différentiel. Ce capteur ne présente en théorie aucun couplage avec l'axe vertical si les masses sismiques utilisées sont considérées comme parfaitement rigides. Ce travail a également été effectué dans le cadre du stage de Master de Mickaël Ohruh financé par FIMICAP.

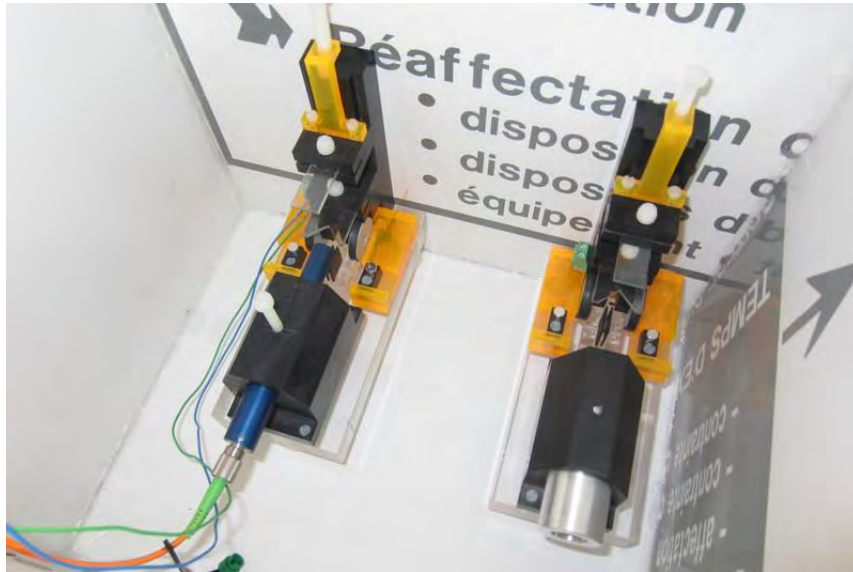


Figure 8. Capteur de nanoforce différentiel utilisant deux pendules diamagnétiques.

Le comportement dynamique de chaque pendule a été modélisé dans un repère non galiléen lié au plateau anti-vibration afin de prendre en compte les perturbations mécaniques induites par la dynamique du plateau. Ce comportement, qui est non stationnaire et non linéaire, induit de nouvelles problématiques de déconvolution non linéaire pour pouvoir remonter correctement à la force excitatrice à partir de la mesure du déplacement des masses sismiques. La résolution de ces problématiques non-linéaires constitue une perspective au projet FIMICAP.

La compensation de la dérive en force liée à la composante $mg \sin(\theta)$ a néanmoins pu être testée en ajoutant volontairement des capteurs supplémentaires pour mesurer la dynamique basse fréquence d'inclinaison du plateau anti-vibration afin de déterminer l'angle $\theta(t)$. La mesure de $\theta(t)$ permet alors de compenser la composante $mg \sin(\theta)$ par une simple soustraction dans l'estimation de la force externe F^{ext} (cf. figure 9). L'inconvénient de cette approche est son coût élevé car elle nécessite d'ajouter deux capteurs de distance supplémentaires.

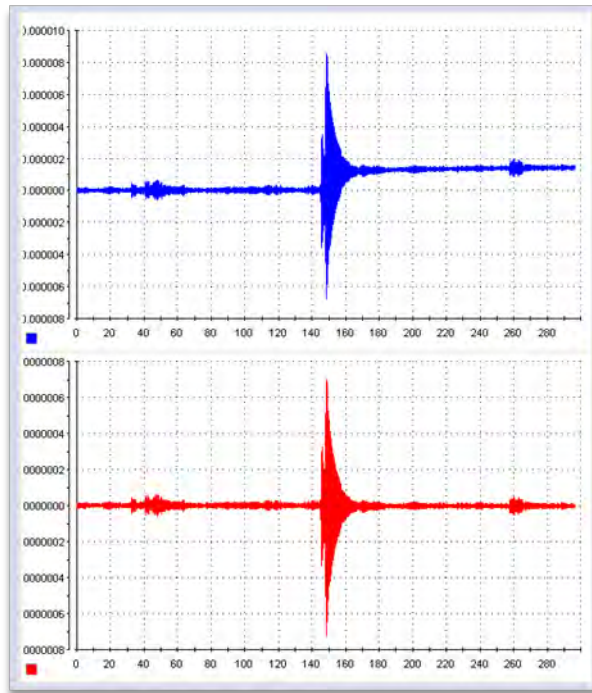


Figure 9. Estimation de la force externe F^{ext} appliquée à la masse sismique avec (en bas) ou sans (en haut) compensation de la composante perturbatrice $mg \sin(\theta)$ lorsqu'une masse est ajoutée au temps 145 sur le plateau anti-vibration pour perturber son inclinaison $\theta(t)$. Dans cette expérimentation, la force F^{ext} appliquée est nulle et la dynamique non linéaire des ressorts n'est pas déconvoluée. Sur la courbe du haut, on peut constater la présence d'une dérive très lente après l'application de la perturbation. Cette dérive ainsi que l'échelon de perturbation sont supprimés par la compensation.

1.3 Exploitation du capteur de nanoforce par lévitation diamagnétique pour la caractérisation de l'adhésion en contact multi-aspérités

Ce travail a été mené en collaboration entre les équipes des départements AS2M et MN2S de femto-st dans le cadre de la thèse de Anne Domatti pour l'étude de la composante adhésive qui intervient pendant la friction. Les forces d'adhésion lors d'un contact entre une sphère de nitrure de silicium et les différents substrats étudiés (cf. travaux décrits dans la partie « Etude du comportement nanotribologique des structures multi-échelles du rapport ») ont été mesurés expérimentalement à l'aide du capteur magnétique à lévitation. Pour ce faire, de nouveaux organes sensibles ont été fabriqués et équipés de sphères de nitrure de silicium alors placées en extrémité de la masse sismique, comme le montre la figure 10. Chaque masse sismique, une fois mise en lévitation sur le bâti du capteur de nanoforce, permet de déterminer la force d'interaction qui s'établit entre la bille et le substrat étudié.

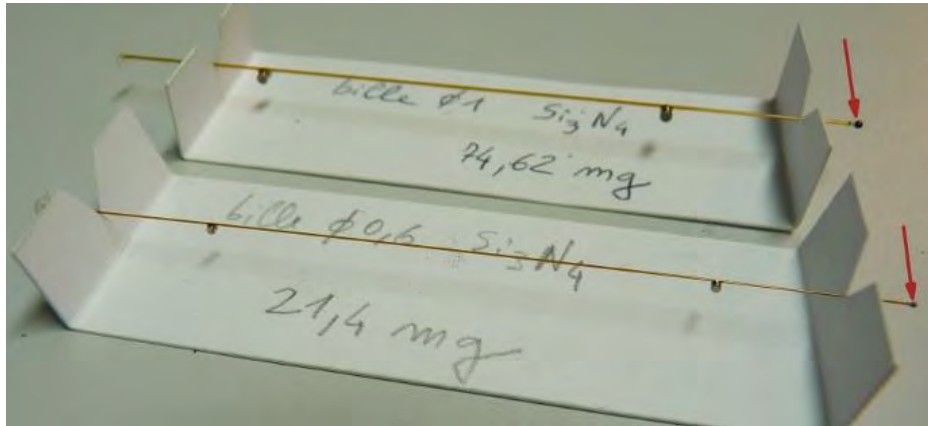


Figure 10. organes sensibles fabriqués et équipés de billes de nitrure de silicium. La bille est placée à l'extrémité de la masse sismique (repéré par une flèche rouge dans la partie droite de l'image). Des billes de diamètre 0,6 mm et 1 mm ont été utilisés pour les essais.

Les différents substrat étudiés ont été placés sur des platines de translation motorisées de précision micrométrique et positionnés contre la bille. Un cycle d'approche retrait effectué de manière automatisé permet d'établir le contact entre la bille et le substrat puis de le rompre. Les courbes caractéristiques qui ont été obtenues sont similaires à celles de la figure 5.

Partie III

Modélisation, expérimentation et optimisation de systèmes de micromanipulation exploitant les fonctionnalisations de surface.

Amelie Cot, Michael Gauthier, Jerome Dejeu
Département AS2M – FEMTO-ST
Sophie Lakard, *UTINAM*

Compte-rendu annuel FIMICAP

—

Modélisation, expérimentation et optimisation de
systèmes de micromanipulation exploitant les
fonctionnalisations de surface.

Amélie Cot, Michaël Gauthier, Jérôme Dejeu, Sophie Lakard

4 septembre 2014

1 Objectif et résumé des travaux

L'essor des nouvelles technologies de la communication requiert des caractéristiques menant à la miniaturisation toujours plus importante des composants. Il est en particulier nécessaire de pouvoir déplacer et positionner ces micro-composants en vue de les assembler. Or, à l'échelle du micromètre, les forces prépondérantes appliquées à l'objet sont sensiblement différentes de celles à l'échelle métrique. Dans le micro-monde, les effets de surface comme les forces électrostatiques deviennent prépondérantes devant les effets volumiques comme le poids.

Nous proposons une méthode innovante exploitant la chimie de surface afin de contrôler les forces électrostatiques à l'aide de polymères pH-dépendant en milieu liquide.

Lors de ces trois années de thèse, nous avons obtenu des dépôts formés par auto-assemblage de monocouche. Nous avons également obtenu des dépôts de polymères d'épaisseur contrôlée par voie électrochimique. Les dépôts générés par ces deux méthodes ont ensuite été caractérisés. Nous avons mesuré des forces d'interaction supérieures à celles couramment vues dans la littérature avec des polymères. Ces valeurs expérimentales importantes sont expliquées par le modèle théorique que nous avons mis au point. La combinaison de nos résultats montre l'influence importante du milieu sur les forces d'interaction entre les micro-objets fonctionnalisés, permettant ainsi le contrôle des forces de surface. De plus la voie électrochimique a également permis de générer des dépôts sur de très petites surfaces de l'ordre de quelques micromètres carré pouvant permettre la localisation des dépôts sur des parties définies des micro-objets.

Ces résultats ont été présentés :

- Journée du GFP grand-est, le 12 juin 2012 à Besançon (poster)
- Journées jeunes chercheurs, les 14 et 15 juin 2012 à Besançon (communication orale)
- Séminaires FEMTO-ST, les 2 et 3 juillet 2012 à Belfort (poster)
- Journées de l'électrochimie 2013, du 8 au 11 juillet 2013 à Paris (communication orale)
- Atelier SMYLE, les 12 et 13 septembre 2013 à Besançon (poster)
- IROS 2013, du 3 au 8 novembre 2013 à Tokyo (communication orale)
- Journées des utilisateurs d'AFM, les 20 et 21 novembre 2013 à Villeurbanne

Ces travaux ont également donné lieu à la publication d'un article de revue scientifique, publié le 31 décembre 2012 :

- Electrosynthesis and characterization of polymer films on silicon substrates for applications in micromanipulation, A. Cot, S. Lakard, J. Dejeu, P. Rou-

2 Description détaillée des travaux

2.1 Les méthodes de dépôt

Différentes méthodes sont utilisables pour fonctionnaliser chimiquement des surfaces. Nous avons sélectionné deux d'entre elles pour nos travaux, pour la simplicité de mise en place et la qualité des dépôts obtenus.

- La première méthode retenue est l'auto-assemblage de mono-couche par greffage en surface. Nous avons essentiellement utilisé des molécules d'APTES (figure 1). L'auto-assemblage en mono-couche met en place une simple couche de molécules verticales et unidirectionnelles. Les dépôts sont effectués sur des substrats de silicium, par un processus courant de greffage après une phase de nettoyage de la surface au piranha.

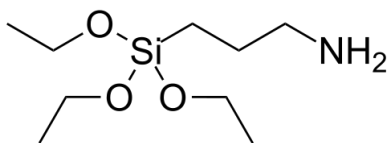


FIGURE 1 – Formule semi-développée du 3-Aminopropyltriéthoxysilane (APTES)

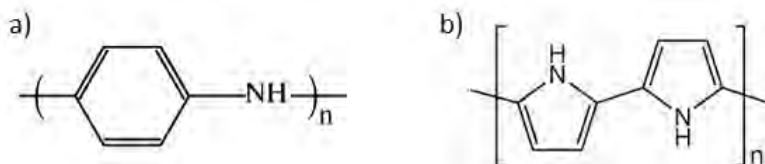


FIGURE 2 – Formules semi-développées : a) polyaniline b) polypyrrole .

- La seconde méthode utilisée est le dépôt par voie électrochimique avec un potentiostat relié à un système à trois électrodes. Nous avons utilisé différentes molécules, du polypyrrole, de la polyaniline et des acides amino-benzoïques (figure2). Ces dépôts sont réalisés sur des substrats de silicium recouvert d'une couche d'or afin d'augmenter leur conductivité. Deux étapes sont nécessaires, une première dite de voltamétrie cyclique qui permet de déterminer les paramètres optimaux pour chacun des polymères et une deuxième à potentiel fixe soit en chronoampérométrie soit en couloampérométrie.

Ces deux méthodes présentent chacune des avantages et inconvénients. L'auto-assemblage peut par exemple être réalisé sur un grand nombre de support, tandis que l'électropolymérisation ne pourra avoir lieu que sur un substrat conducteur. A l'inverse, l'électropolymérisation permettra d'avoir un grand nombre de fonctions réactives grâce à l'enchevêtrement des chaînes polymérisées alors que la densité fonctionnelle sera beaucoup plus faible avec une simple mono-couche. Il est donc intéressant d'étudier le meilleur compromis en fonction de l'appareillage que l'on souhaite fonctionnaliser. Les polymères utilisés pour fonctionnaliser les micro-objets sont de deux types, soit ils possèdent une chaîne carbonée terminée par une fonction amine (polaniline, polypyrrole, APTES) soit une fonction carboxylique (dérivés carboxyliques). Cette différence de terminaison joue un rôle important dans la réactivité de la surface fonctionnalisée.

2.2 Influence du pH

La variation du pH de la solution permet aux fonctions terminales des molécules de passer de l'état neutre à l'état chargé. Ce changement se fait par protonation ou déprotonation, c'est-à-dire au gain ou à la perte d'un proton (hydrogène) par une réaction d'oxydo-réduction. Dans le cas d'une fonction amine, la réaction acido-basique est :



La figure 3 montre l'influence du pH dans le cas d'une surface de mono-couche auto-assemblée (a) où la densité de charge est limitée et dans le cas d'un dépôt par voie électrochimique (b) où les fonctions chimiques réactives sont plus nombreuses.

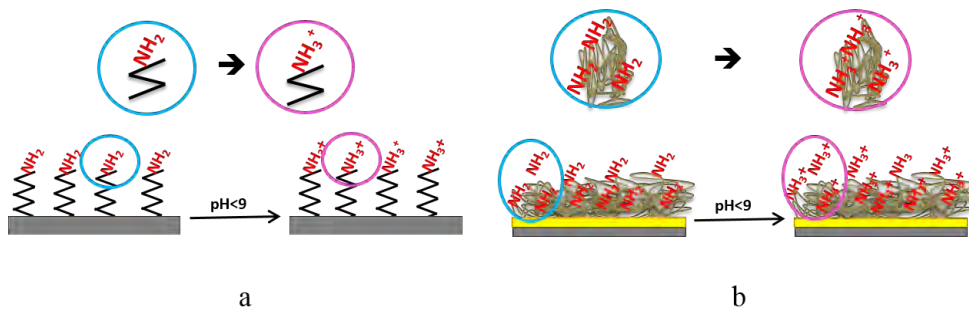


FIGURE 3 – Influence du pH sur a) une monocouche auto-assemblée et b) sur un dépôt de polymère par voie électrochimique.

Le pH nécessaire à cette réaction est déterminé en fonction de la constante d'équilibre à chaque fonction (environ 5-6 pour les fonctions amine)
 Nous nous sommes concentrés sur des molécules chimiques portant des fonctions amines générant des charges positives mais il est également possible d'obtenir des charges négatives, par exemple à l'aide de molécules portant des fonctions carboxylique. Le pH permet donc d'obtenir des surfaces chargées positivement ou négativement en fonction du polymère utilisé pour la fonctionnalisation.

Afin de prédire quel niveau de force nous pouvions obtenir nous avons mis au point un modèle.

2.3 Modélisation

Notre modèle est basé sur le principe de la double couche électrique. Il permet de comprendre l'interaction entre une couche de dipôle et un microbjet chargé (figure 4).

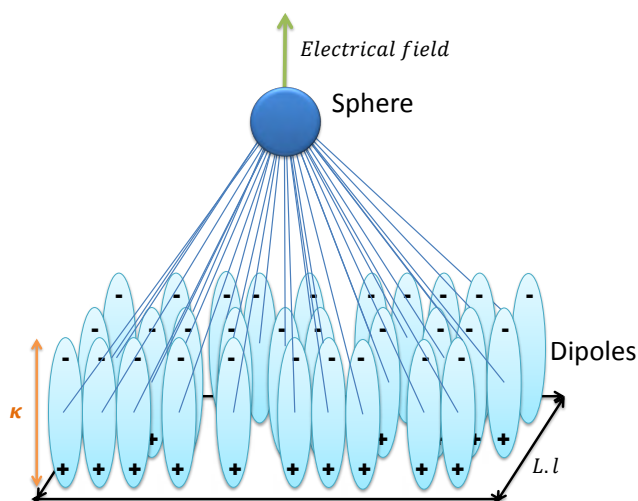


FIGURE 4 – Modélisation de l'interaction entre couche de dipôles et une sphère chargée

Nous avons défini la géométrie de ce modèle 5 ce qui permet de déduire la formule mathématique à appliquer 2 :

$$F_{elec} = \sum_w \sum_{ij} Q_{s_w} \cdot \frac{Q_d}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot [(h_w - k) \cdot MP^{-3} - h_w \cdot MN^{-3}]. \quad (2)$$

Les courbes (figure 6) données par notre modèle sont en corrélation avec les résultats expérimentaux (courbe carré vert) que nous avons observé, mais aussi avec les résultats de la littérature pour des objets de petites

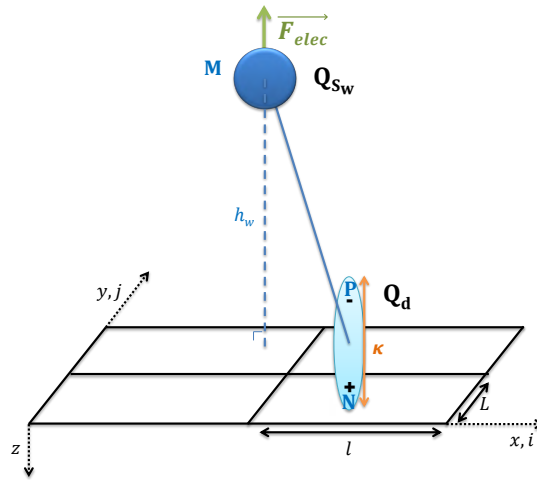


FIGURE 5 – Modélisation géométrique de l'interaction entre couche de dipôles et une sphère chargée

tailles (100nm) équivalent aux suspensions colloïdales (courbe étoile bleue). Ce modèle a également été décliné afin d'étudier les paramètres de tailles d'objets, de concentration en sel du milieu d'interaction, etc...

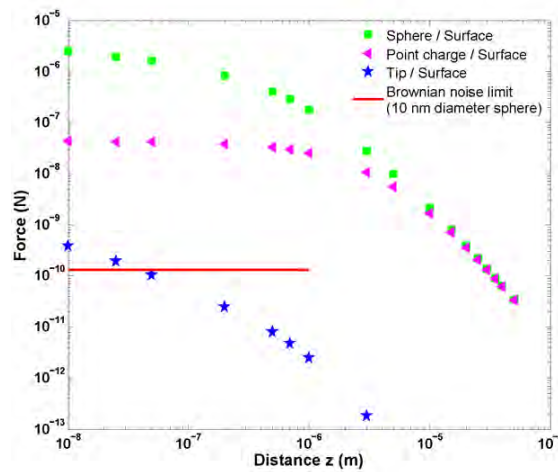


FIGURE 6 – Interaction entre une surface de dipôle et différents objets chargés (pointe AFM (10nm), objet avec charge ponctuelle (10 μ m), objet avec charge distribuée (10 μ m))

2.4 Caractérisation expérimentale des surfaces

Les surfaces fonctionnalisées sont caractérisées par plusieurs techniques, qui permettent de définir leur morphologie, leur structure, leur composition chimique mais aussi leur propriété. Plusieurs outils sont utilisés (MEB, DRX, PM-IRRAS, AFM). Notre intérêt se porte en particulier sur les mesures de force réalisées par AFM par la méthode de l'approche-retrait en milieu liquide (figure 7) avec une sphère de $10\ \mu\text{m}$. Cette méthode permet de faire des mesures d'adhésion ou de répulsion à différent pH et est donc tout à fait appropriée dans le cadre de nos travaux.

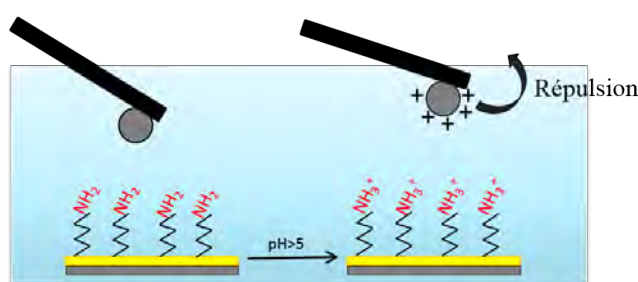


FIGURE 7 – Principe de la mesure par AFM

Dans le cas du greffage de monocouche auto-assemblée, la bille collée à l'extrémité du levier AFM est fonctionnalisée de la même manière que la surface. Sinon un dépôt par voie électrochimique est effectué sur la surface.

Cette méthode nous a permis d'obtenir des résultats (voir figure 8) très intéressants qui n'ont pour le moment jamais été rencontré dans la littérature pour des systèmes similaires mais à échelle plus petite, comme par exemple les suspensions colloïdales. En effet on peut voir que la force d'interaction obtenue dans cet exemple est de plusieurs microNewtons ($6,4\ \mu\text{N}$) mais également que la portée de l'interaction est très grande puisqu'elle atteint plusieurs dizaines de micromètres ($45\ \mu\text{m}$)

Nous avons également montré la possibilité de localiser les dépôts grâce à la voie électrochimique. En effet nous avons pu déposer du polypyrrole sur des électrodes de quelques micromètres carrés (figure 9).

2.5 Conclusion

L'ensemble de ces résultats mettent en évidence l'originalité et la pertinence de notre étude. L'ensemble de ces travaux sera détaillé lors de la soutenance de thèse d'Amélie Cot en novembre ou décembre 2014.

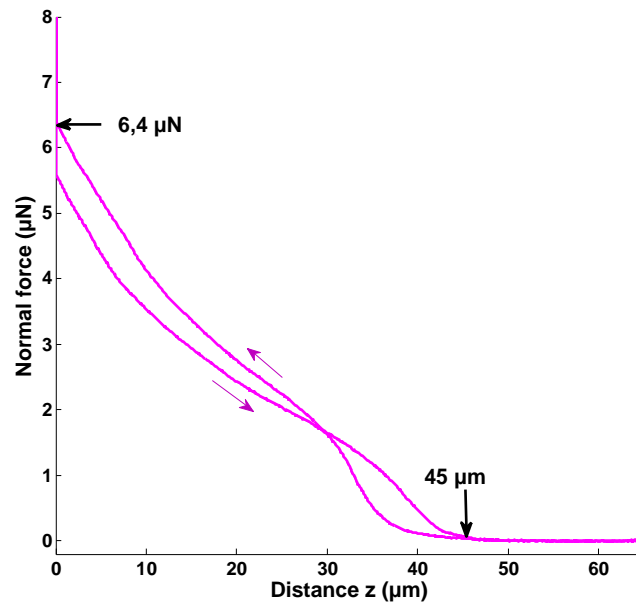


FIGURE 8 – Exemple de résultats obtenus avec une surface de polypyrrole

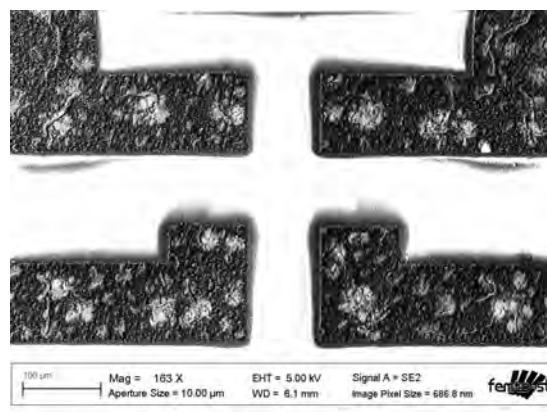


FIGURE 9 – Localisation des dépôts de polypyrrole par voie électrochimique ($50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$)

Parti IV

Elaboration et caractérisation de capteurs biologiques et de capteurs de gaz en couches minces

Wilfrid Boireau, Nicolas Martin, Christophe Rousselot, *Département MN2S – FEMTO-ST*

Franck Berger, Jean-Baptiste Sanchez, *Laboratoire Chrono-Environnement - UFC*
BILLARD Alain, *LERMPS - UTBM*

1.- Préambule :

Ce rapport concerne les résultats produits dans le cadre des actions 1 et 2 des phases III.1, IV.1 et IV.2 du projet.

Pour rappel :

- Phase III.1. Structuration de surfaces fonctionnelles par voie sèche
 - Action 1 : contrôle de la nanostructuration par RGPP et GLAD
 - Action 2 : Synthèse à grande vitesse de revêtements d'oxydes complexes à grande surface spécifique
- Phase IV.2. Capteurs biologiques
- Phase IV.3. Capteurs de gaz

2.- Participants :

BERGER Franck, BILLARD Alain, BOIREAU Wilfrid, MARTIN Nicolas, ROUSSELOT Christophe, SANCHEZ Jean-Baptiste

3.- Résultats :

3.1. Phase III.1 :

Action 1 :

Elaboration de films minces de WO_3 par pulvérisation réactive en utilisant la technique GLAD. Des structures colonnaires inclinées ont été réalisées. L'inclinaison des structures varie de 0 à 40° en jouant sur l'angle d'incidence du flux de particules (Fig. 1).

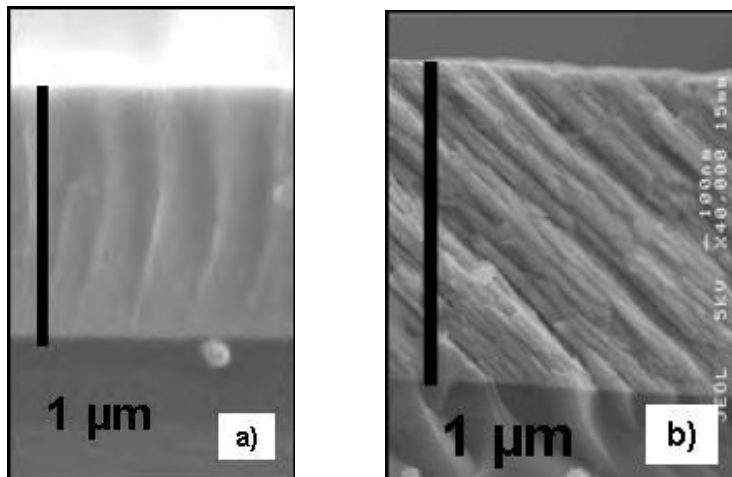


Figure 1 : observation par microscopie électronique à balayage de films de WO_3 déposés par GLAD. L'angle des colonnes est : a) $\beta = 0^\circ$ et b) $\beta = 40^\circ$.

Ces deux films colonnaires ont été testés comme capteurs d'ozone (cf. § 3.3).

Action 2 :

Elaboration de revêtements de ZnO nanostructurés. La morphologie des couches évolue avec la température de traitement (Fig. 2).

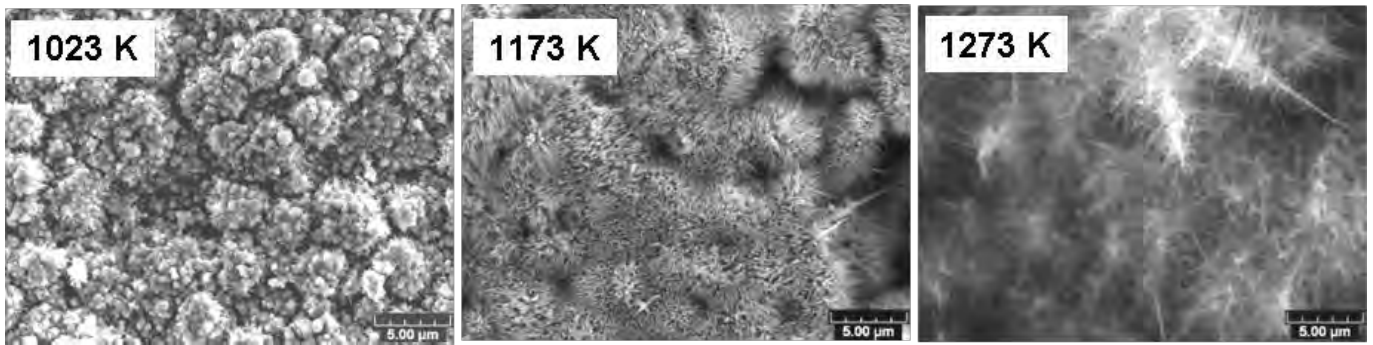


Figure 2 : observation par microscopie électronique à balayage de films de ZnO déposés à différentes températures/

3.2. Phase IV.2 :

Les travaux concernant cette phase ont porté sur des tests préliminaires pour évaluer la capacité de films TiO₂ nanostructurés déposés sur puce de silicium de (i) sélectionner, par chromatographie d'affinité, des peptides phosphorylés puis d'être (2) actifs au cours d'une interrogation laser en spectrométrie de masse de type MALDI-TOF (Matrice Assisted Laser Desorption Ionization – Mass Spectrometry).

La phase rutile a été privilégiée selon des études antérieures montrant des performances améliorées pour l'analyse MS vis-à-vis des phases amorphes et anatase. Une incubation avec 25 fmoles de caséine (digérée préalablement par voie enzymatique) sur substrat rutile versus plaque MALDI classique (aluminium) a permis de démontrer le potentiel supérieur du TiO₂ pour l'analyse du phosphoprotéome que ce soit dans la fenêtre de m/z ou dans l'intensité des pics (Figure 3).

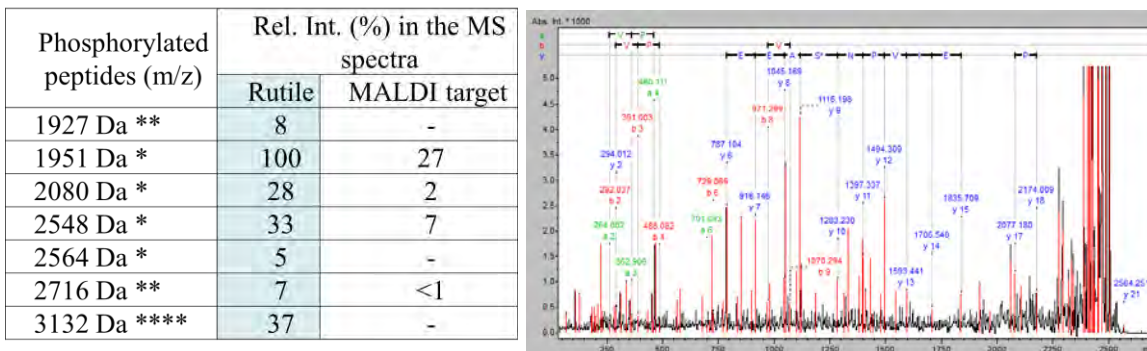


Figure 3 : Tableau comparatif des peptides phosphorylés détectés sur rutile par MALDI-TOF v/v d'une cible MALDI commerciale (gauche). Spectre de masse MS/MS obtenu sur le peptide 2564 permettant une identification de la caséine (Alpha-S1-casein precursor - Bos taurus) avec un score mascot hautement significatif de 57.49 (droite).

Il s'agira courant 2013 au travers d'un stage master de réaliser une étude complète du Rutile déposé en couche mince selon différentes nanostructurations de surface (colonnaire, plan incliné, zig zag) et différents dopages électroniques (multicouches).

3.3. Phase IV.3 :

Action 1

Les films de WO₃ présentant une structure colonnaire conventionnelle (angle des colonnes $\beta = 0^\circ$) et une structure inclinée ($\beta = 40^\circ$) ont été testés comme capteurs d'ozone (Fig. 3).

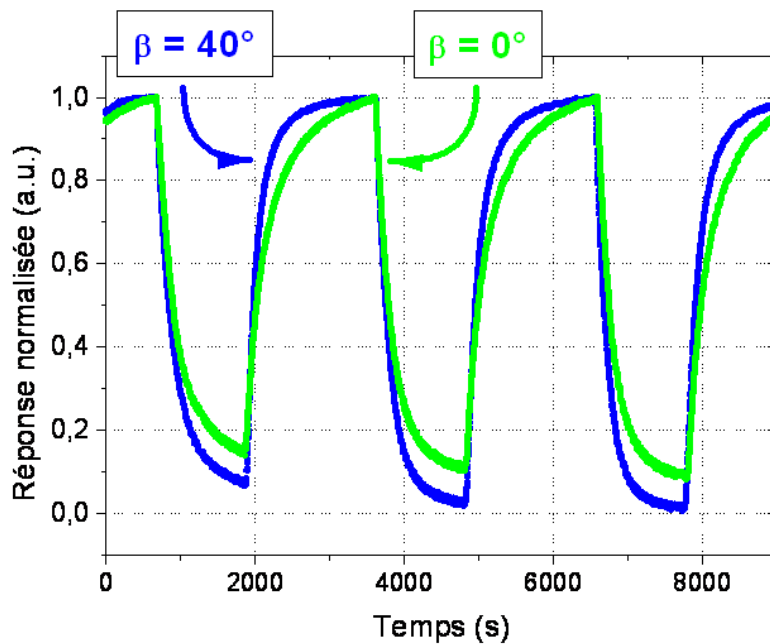


Figure 3 : réponse de capteurs de gaz à base de films de WO_3 soumis à 220 ppb de O_3 à 400°C. Les films sont déposés par GLAD avec un angle de colonne $\beta = 0$ et 40° .

Ces capteurs ont été exposés périodiquement à de l'air synthétique et à des concentrations en ozone égales à 220 ppb. La température de la surface de WO_3 nano-structurée est maintenue à 400 °C pour toutes les acquisitions. Cette température correspond à la température optimale de fonctionnement de ces capteurs pour la détection d'ozone.

La figure 3 montre que les réponses électriques sont répétibles et réversibles. On note également une amélioration significative de la réponse relative des capteurs constitués d'un film WO_3 GLAD ($\beta = 40^\circ$). Cette amélioration est essentiellement attribuée à l'augmentation de la structure poreuse du film GLAD par rapport au film déposé par méthode conventionnelle.

Les prochaines campagnes expérimentales concerneront l'évaluation de la limite de détection de ces films de WO_3 nano-structurés vis-à-vis de l'ozone.

Action 2

Les films de ZnO ont été testés en présence d'une atmosphère d'air synthétique pur ou contaminé par de l'éthanol. La figure 4 présente la variation relative de la résistance des couches poreuses, nano-fils et nano-arbres en présence d'exposition périodique d'air synthétique et de 1,5% vol. d'éthanol. On note qu'aux plus basses températures, les structures nano-fils et nano-arbres présentent une sensibilité accrue.

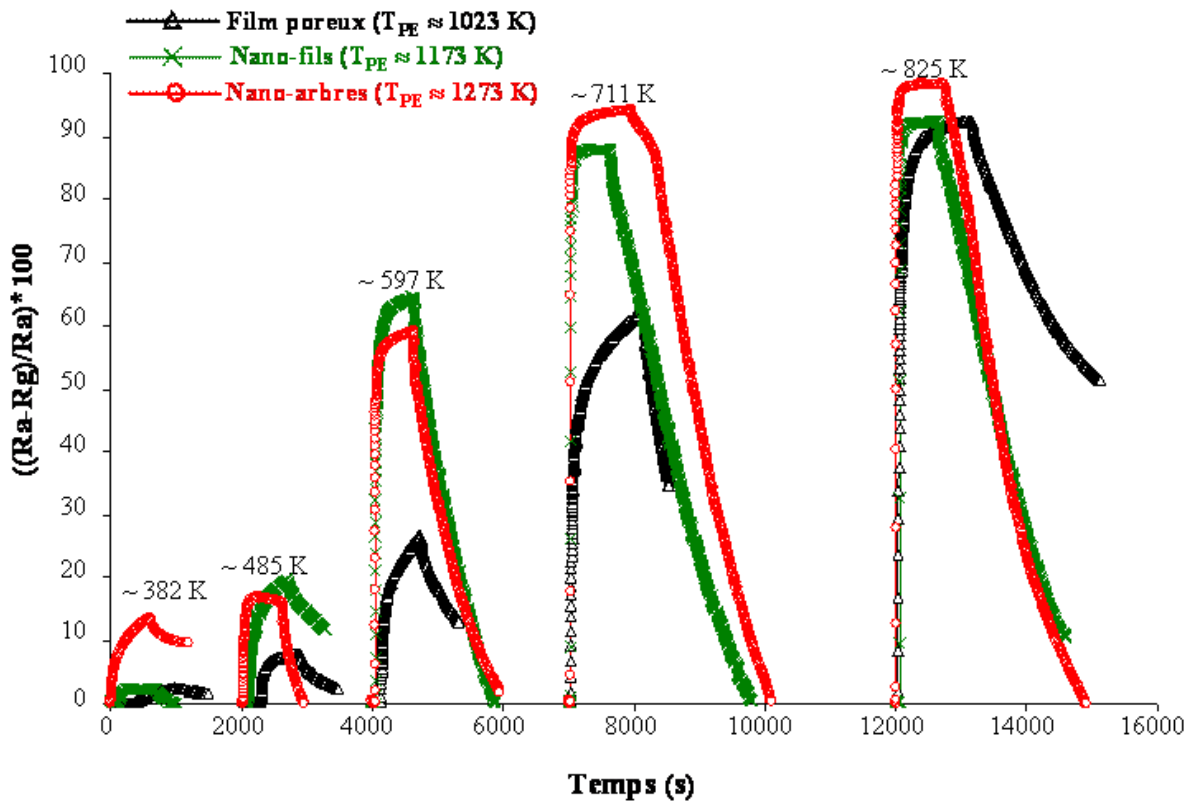


Figure 4 : réponses de capteurs de gaz ZnO de différentes morphologies en présence de 1,5 vol.% éthanol pour différentes températures de la surface sensible.

4.- Prochains travaux :

Action 1

- Elaboration de multicouches périodiques W/WO₃ présentant des périodes de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.
- Caractérisations structurales et propriétés de transport électronique des multicouches périodiques W/WO₃.
- Poursuite des tests comme capteurs biologiques et capteurs gaz des films WO₃ à structures colonnaires inclinées.
- Tests comme capteurs biologiques et capteurs gaz des multicouches périodiques W/WO₃.

Action 2

- dopage des couches de ZnO
- Elaboration de capteurs à base de ZnO nano-structuré et fonctionnalisé par du polypyrrole (PPy).
- Tests de ces surfaces sensibles comme capteurs d'ozone.
- caractérisation morphologique poussée à l'aide du nouveau MEB-FEG acquis par le LERMPS.
- poursuite des tests comme capteurs biologiques, avec ou sans dopage des couches.

Partie V

Capteurs de gaz élaborés par pulvérisation cathodique magnétron

**Alain Billard
LERMPS-UTBM**

INTRODUCTION

Le projet FIMICAP contient différents volets traitant de la mise au point et de la caractérisation de capteurs de gaz ou biologiques et de micro-actionneur. Dans ce projet les travaux incombant au LERMPS concerne la mise au point et la caractérisation de capteurs de gaz.

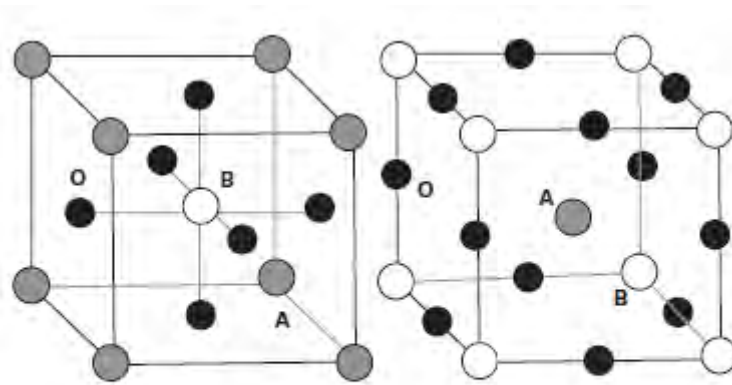
Dans ce contexte, des travaux préliminaires avaient été réalisés en partenariat avec Femto-St et Utinam au travers du projet CaptNOx au cours duquel il avait été montré que des nanostructure 1D (nanofils de pérovskite de lanthane ou nanoarbres de ZnO) pouvaient être synthétisées avec des performances associées comme capteur d'éthanol intéressantes. Dans la présente étude, le LERMPS a focalisé son attention sur les paramètres à l'origine de la nanostructuration 1D de revêtements de pérovskite de lanthane. Ainsi l'influence de la composition chimique du revêtement et des conditions opératoire a fait l'objet d'investigations et les nanostructures obtenues ont subi des essais préliminaires comme capteur d'hydrocarbures lourds à l'aide d'un banc développé spécifiquement pour cette étude.

I Etat de l'art

I-1 Généralité

Les pérovskites sont des oxydes de formule générale ABO_3 dans laquelle A est un cation divalent et B un cation tétravalent (cas classique) ou bien les cations A et B sont tous les deux trivalents. La structure idéale est cubique, de groupe d'espace $m\bar{3}m$, comme le montre la **Figure 1**. Les atomes A et O forment une structure cubique simple, avec A à chaque sommet et O au centre des faces, et l'atome B se situe au centre du cube. La structure cubique idéale n'est strictement adoptée que par peu de composés ABO_3 : il est usuel de rencontrer des structures présentant des distorsions rhomboédriques ou orthorhombiques.

La pérovskite est un minéral composé de titanate de calcium $CaTiO_3$. Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich Von Perovski ^[1]. Il a donné son nom à la famille entière ainsi qu'à la structure cristallographique correspondante.



À gauche, maille centrée sur le cation B (cercles blancs),
à droite sur le cation A (cercle gris).
Les cercles noirs représentent les anions oxygène O^{2-} .

Figure 1 : Structure cubique idéale de la pérovskite ABO_3

De nombreuses pérovskites sont utilisées en catalyse d'oxydation. Parmi celles-ci, les pérovskites $LaMnO_3$ et $LaCoO_3$ représentent des cas d'école et ont donné lieu à de nombreux travaux. Ce sont des pérovskites de type cation A et B trivalents. La condition nécessaire à une bonne activité en catalyse est que le cation B (Mn ou Co par exemple) donne lieu à un couple redox, soit M^{IV}/M^{III} comme pour Mn, soit M^{III}/M^{II} comme pour Co. La pérovskite $LaMnO_3$ contient donc à la fois des cations Mn^{4+} et Mn^{3+} et a donc un excès d'oxygène (formule réelle $LaMnO_{3,15}$) tandis que la pérovskite $LaCoO_3$ contient pour l'essentiel des cations Co^{3+} qui peuvent se réduire aisément en Co^{2+} . Il est très facile de substituer une partie du cation A lanthane par des cations divalents (le plus souvent le strontium est utilisé) tandis que le cation B peut être substitué par des cations tels que Fe, Ni, Cu... La substitution par le strontium (divalent) en position A renforce le degré d'oxydation du cation B.

La très grande variabilité de composition permet de moduler quasiment à l'infini les propriétés des pérovskites. Mais dans tous les cas, l'existence de couple redox $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ permet à la fois d'activer la molécule à oxyder (le réducteur) et l'oxygène.

1-2 Capteurs de gaz

Le développement des capteurs de gaz présente plusieurs intérêts dont le plus important est la sécurité. Pouvoir éviter le contact avec une espèce nocive ou explosive est bien le mot d'ordre des premières manifestations pour détecter les gaz.

Le capteur est le dispositif qui, soumis à l'action d'une grandeur mesurable non électrique, présente une caractérisation de nature électrique qui est fonction de la mesure. Ces dernières années, les capteurs de gaz ont été l'objet de nombreuses recherches ^[2].

La classification des capteurs de gaz se fait selon la nature de l'interaction entre le gaz et la partie sensible du capteur, trois grandes catégories peuvent alors être distinguées :

- Les capteurs chimiques et physiques
- Les capteurs optiques
- Les capteurs à fluorescence.

Dans le cadre de ce projet, seuls les capteurs chimiques feront l'objet d'investigations.

I-3 Les capteurs chimiques

Le principe de fonctionnement de ce type de capteur repose sur la variation mesurable d'une propriété physique due à une réaction chimique, à la surface ou dans le volume du capteur ^[3]. Dans cette catégorie de capteurs, on peut distinguer plusieurs types se différenciant notamment par la propriété physique qui subit le changement en présence du gaz à détecter. Nous constatons, en se référant à la **Figure 2** qui illustre une chaîne complète d'un système de détection chimique de gaz, qu'un capteur chimique est un système qui transforme une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon de gaz à analyser, en un signal exploitable. L'information chimique peut naître d'une réaction chimique de l'échantillon analysé ou d'une propriété physique du système étudié.

Suivant les applications, certains éléments ne sont pas nécessaires comme les parties 2 et 3 de mise en forme de l'échantillon avant réception ou encore la partie 8 pour la reconnaissance de forme.

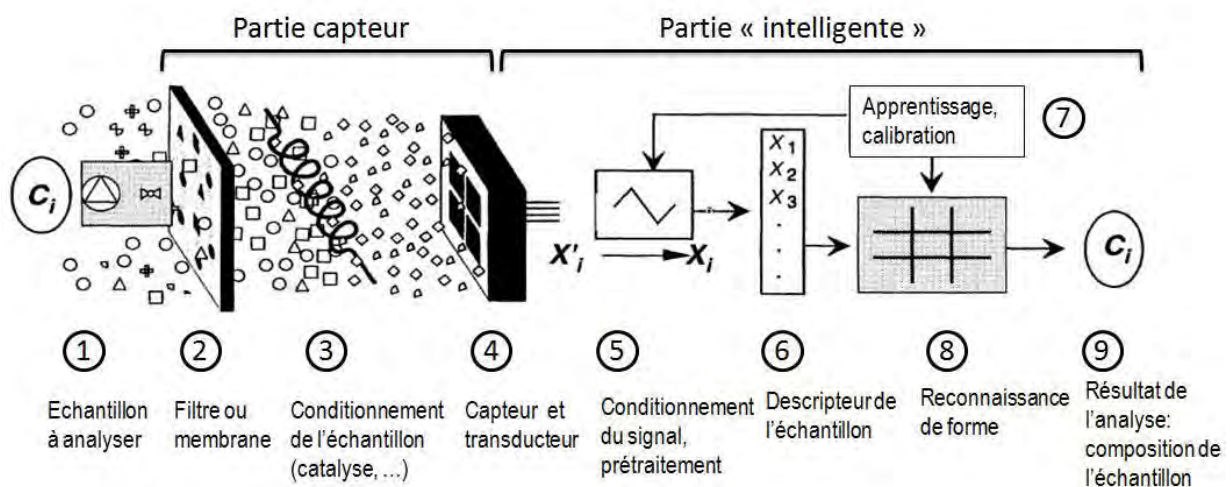


Figure 2 : Rôle d'un capteur chimique dans une chaîne complète

Un capteur chimique en lui-même est composé de deux parties essentielles. La première concerne la réception. Il s'agit de la partie qui transforme l'information chimique en une forme de signal ou d'énergie mesurable. Cette réception peut être soit physique (ce sont typiquement les capteurs basés sur les mesures d'absorbance, de l'indice de réfraction, de la modification de masse, ...), soit chimique (systèmes où il y a une réaction chimique avec l'échantillon à analyser qui donne naissance à un signal).

La deuxième partie est la transduction. C'est la partie qui concerne la transformation du signal ou de l'énergie obtenue précédemment en un signal exploitable. Les différents principes de la transduction d'un capteur chimique sont très nombreux : optique, électrochimique, électrique, massique, thermoélectrique, ... ^[4].

Malgré leur manque de sélectivité, les capteurs de gaz à semi-conducteur sont commercialisés depuis 1968 et très répandus car ils présentent beaucoup d'avantages (prix, portabilité, sensibilité, temps de réponse, ...). Ce sont surtout les applications nécessitant un système miniature, intégré et bas coût qui présentent un intérêt important pour leur développement. En effet, Les recherches actuelles, en accord avec les besoins industriels, visent à réduire les dimensions, diminuer la puissance consommée, diminuer le prix et augmenter les performances ^{[5][6]}.

Le principe de fonctionnement d'un capteur chimique à base de semiconducteur est basé sur la variation de conductivité d'une couche semiconductrice de surface en présence de gaz. Il doit présenter :

- Une bonne sensibilité au gaz cible
- Peu de sensibilité aux interférents (humidité, espèces chimiques non ciblées, ...)
- Une bonne stabilité de ses propriétés (dans le temps, suivant la température, les espèces chimiques présentes, ...)

1-4 Contexte de l'étude

S'il existe plusieurs types de matériaux pour la détection de gaz (polymères, semi-conducteurs élémentaires, organiques, ...), les oxydes métalliques sont à l'heure actuelle ceux qui font l'objet de plus d'attention car ils sont très prometteurs surtout pour leur grande sensibilité gazeuse et leur faible coût. Par ailleurs, grâce aux nouvelles techniques de synthèse, il est possible d'obtenir un bon contrôle géométrique et structurel (grande porosité,

nanoparticulaire, ...), ce qui permet de leur conférer une grande surface d'échange avec le gaz.

Dans cette optique que M. Arab Pour Yazdi & al.^[7] ont synthétisé une pérovskite de LaCoO_3 nanofil doublement substituée : $\text{La}_{0.40}\text{Sr}_{0.15}\text{Ag}_{0.45}\text{CoO}_{3-\alpha}$ (LSACO). Néanmoins, le strontium (Sr) est un élément très réactif à l'air et sa manipulation exige des précautions multiples ce qui nous ont amenés à synthétiser une pérovskite dépourvue de Sr tout en préservant une structuration en nanofil : $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CoO}_3$. Suivant cette logique, nous avons essayé de synthétiser des revêtements nanofils dépourvus de lanthane également.

Enfin, les dépôts seront testés sur un banc de capteurs d'hydrocarbures spécifique ou nous avons mesuré leur résistance à différentes températures sous air synthétique et sous air synthétique contenant de 1 à 100 ppm (v) de vapeurs de dodécane avant et après recuit sous air.

II TECHNIQUES EXPERIMENTALE ET DE CARACTERISATION

Parmi les différents procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD), la technique mise en œuvre au cours de cette étude est la pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive.

II-2 Descriptif du dispositif expérimental

Des films céramiques ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive à partir de cibles métalliques. L'enceinte sous vide est un réacteur cylindrique d'un volume de 90 litres. Le groupe de pompage est constitué d'une pompe primaire et d'une pompe turbo-moléculaire permettant d'atteindre un vide limite de l'ordre de 10^{-5} Pa (**Figure 3**). Les cibles métalliques, de 50 mm de diamètre, alimentées par des générateurs de courant continu, sont montées sur quatre magnétrons distants de 120 mm. La distance entre chaque cible et le porte-échantillon (DC-S) est fixée à 45 mm. Le porte-échantillon rotatif, chauffant par effet radiatif, est placé en vis-à-vis des cathodes. Les gaz sont introduits à l'aide de débitmètres massiques et la pression totale de travail est mesurée à l'aide d'une jauge absolue MKS Baratron.

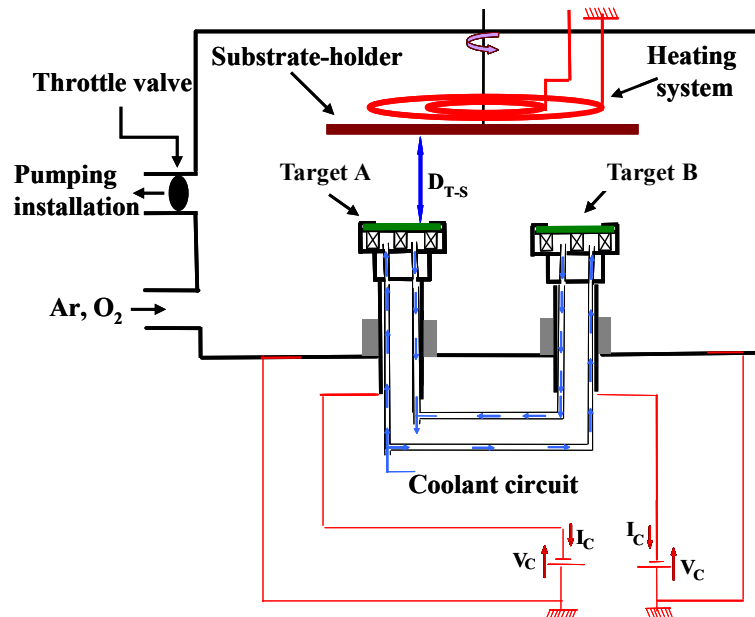


Figure 3 : Schéma du dispositif expérimental de l'enceinte de pulvérisation

II-2a Nature des substrats

Le choix de la nature du substrat est dicté par les caractérisations menées sur les échantillons :

- lames de microscope stériles en verre de dimensions 76×26 mm². Ces échantillons sont employés pour la détermination de l'épaisseur et des propriétés optiques des films.
- Des pastilles d'alumine de 16 mm de diamètre sur 0,63 mm d'épaisseur. Ces échantillons serviront à effectuer les caractérisations structurales.
- Des plateformes MSP769 de dimensions 6,9×6,7 mm². Ces échantillons sont employés pour la mesure de la résistance des films à l'aide du banc de capteur développé au laboratoire.

II-4 Banc de capteurs d'hydrocarbures

Description du dispositif

Les propriétés des capteurs ont été étudiées en utilisant un banc d'essai (**Figure 5**) qui a été construit surtout autour des plateformes MSP769 (**Figure 4.a**). Afin de travailler à des températures différentes, le banc dispose d'un système de chauffage intégré. La chauffe de la plateforme MSP769 est effectuée par effet joule à partir d'un circuit résistif de platine inséré. La puissance électrique appliquée pour chauffer la plateforme MSP769 est transférée à l'aide d'une alimentation stabilisée de 1 200 W (50 A – 60 V maximum) produit

par la TTI (référence QPX1200). La température du module MSP769 est commandée au moyen d'une sonde Pt1000 classe B située à l'intérieur de la plateforme (**Figure 4.b**) et les mesures de résistance ont été effectuées à l'aide de quatre fils et une carte d'acquisition National Instrument USB-4065.

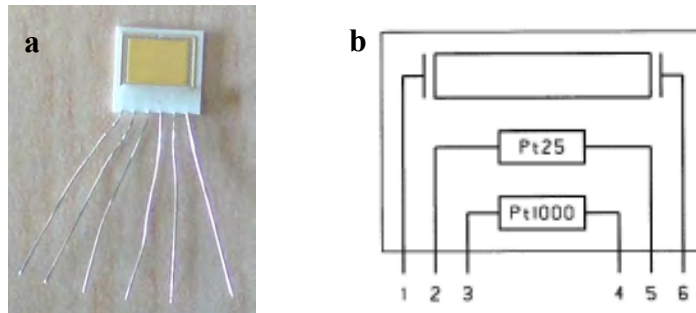


Figure 4 : Photographie (a) et schéma (b) d'un capteur MSP769

Un banc de dilution est utilisé afin d'exposer les capteurs revêtus dans l'air synthétique ou du dodécane pondéré dans l'air synthétique. Le capteur est exposé à un flux de gaz constant (de l'air synthétique ou pollué par du dodécane) avec un débit de $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Pour chaque concentration de dodécane, la réponse électrique du capteur est évaluée par l'enregistrement de la variation instantanée de la conductance en fonction du temps de la sonde à différentes températures de la plateforme revêtue.

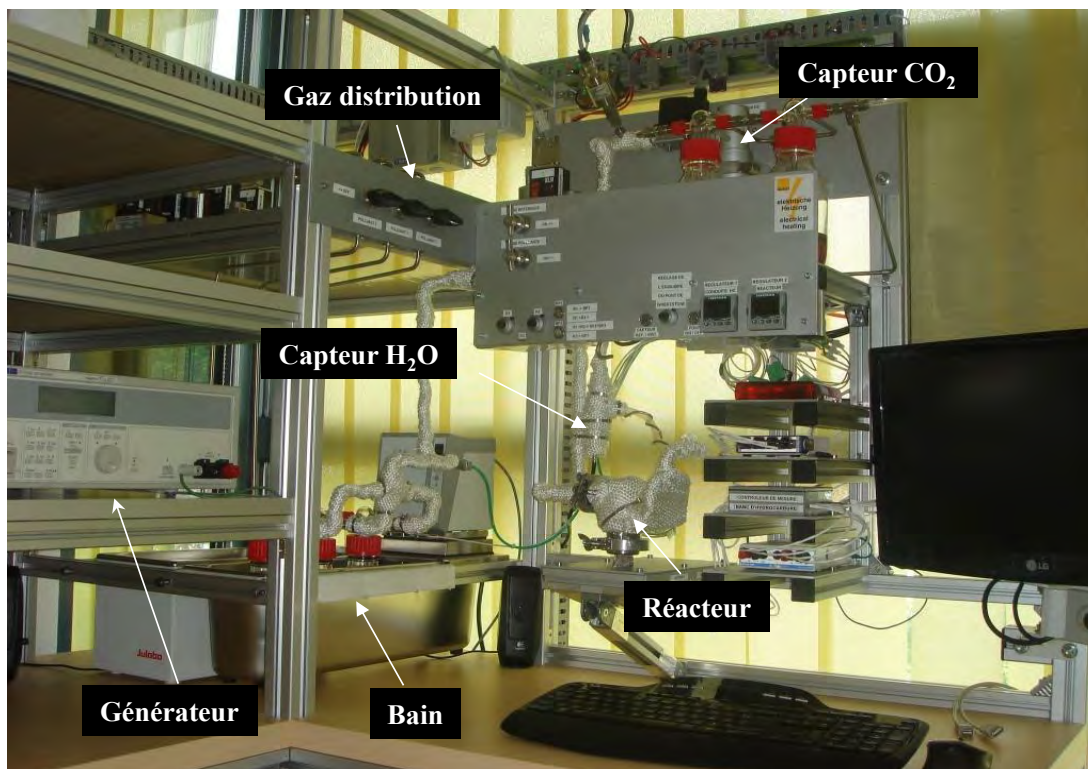


Figure 5 : Photographie du banc de capteurs d'hydrocarbure

Mode opératoire

Dans un premier temps, nous avons utilisé le mode automatique du banc ou nous avons effectué deux montées en température entre 308K et 658K avec un pas de 50K sous air synthétique afin d'éduquer le capteur. Une troisième montée en température est effectuée où pour chaque palier de température on injecte une concentration de dodécane fixée au préalable (entre 1 et 200 ppm). Cela permet d'obtenir la réponse électrique du capteur en fonction du temps de la sonde à différentes températures du revêtement.

III RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

III-1 Synthèse et caractérisation des revêtements

Des revêtements de $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ag}_y\text{CoO}_{3-\alpha}$ (LSACO), de $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CoO}_{3-\alpha}$ (LACO) et de $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Ag}$ ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron à partir de cibles métalliques dans une atmosphère réactive d'argon/oxygène. Le choix de l'ordre de la synthèse s'est fait en fonction de la suppression de l'élément réactif (Sr) puis du lanthane afin d'évaluer l'effet de ces éléments sur la nanostructuration des films. L'ensemble des films synthétisés sont caractérisés par les techniques de caractérisation structurale habituellement employées telles que la DRX, le MEB, ...

Films de LaCoO_3 doublement substitués (Sr, Ag)

Dans un premier temps, la synthèse d'une pérovskite de LaCoO_3 nanofil doublement substitué par l'argent et le strontium a été effectuée de façon à vérifier les procédures mises au point lors du projet CaptNOx.

Ces nanofils sont élaborés par co-pulvérisation à partir de cibles métalliques de La, Sr, Ag et Co en présence d'un mélange gazeux argon-oxygène réactif. L'intensité dissipée sur chaque cible doit alors être ajustée pour obtenir la composition souhaitée qui doit être proche du rapport R :

$$R = \frac{\text{at.\% (Sr+Ag+La)}}{\text{at.\% Co}} \approx 1$$

Les principaux paramètres de dépôt utilisés pour synthétiser ces pérovskites sont récapitulés dans le **Tableau I**. Au cours de cette étude, les substrats sont disposés sur un porte-substrat

rotatif avec une distance de tir fixe de 45 mm et des débits d'oxygène et d'argon fixés à 20 sccm et 50 sccm, respectivement, ce qui donne une pression totale d'environ 1,4 Pa.

Tableau I : Principaux paramètres de dépôts des $\text{La}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ag}_y\text{CoO}_{3-\alpha}$

Cibles (métalliques)	Sr	La	Co	Ag
Intensité de la cible (A)	1,1 et 1,5	0,55 et 0,8	0,45	0,027
Fréquence (kHz)	350	50	50	0
Temps mort (μs)	1,4	5	5	0
Temps de dépôt (h)	4			
Distance de tir (DC-S) (mm)	45			
Débit d'argon (sccm)	50			
Débit d'oxygène (sccm)	20			
Pression total (Pa)	1,42			

Plusieurs essais ont été nécessaires pour obtenir, ou du moins se rapprocher au mieux, de la composition souhaitée. Deux échantillons ont été retenus : $\text{La}_{0,38}\text{Sr}_{0,16}\text{Ag}_{0,46}\text{CoO}_{3-\alpha}$ (LSACO-18) pour lequel les intensités des cibles de Sr et de La ont été fixées respectivement à 1,1 A et 0,55 A et $\text{La}_{0,68}\text{Sr}_{0,14}\text{Ag}_{0,18}\text{CoO}_{3-\alpha}$ (LSACO-20) pour lequel les intensités des cibles de Sr et de La ont été fixées respectivement à 1,5 A et 0,80 A. Dans toutes ces expériences, l'intensité dissipée sur les cibles de Co et d'Ag a été fixée à 0,45 A et 0,027 A.

La composition des films est déterminée par analyse EDS. Cette technique n'est pas la plus performante pour la quantification de la composition des matériaux pérovskites en raison de l'incertitude sur les éléments légers, l'oxygène dans notre cas, mais néanmoins elles restent correctes pour quantifier les rapports de concentration en éléments métalliques. Les résultats EDS pour les échantillons LASCO-18 et LASCO-20 sont donnés dans le **Tableau II**.

Tableau II : Analyses chimiques par EDS

Echantillons	La (at.%)	Sr (at.%)	Ag (at.%)	Co (at.%)	R (at.%)
LSACO-18	7,02	2,99	8,49	22,84	1,01
LSACO-20	12,64	2,48	3,36	17,54	1,05

Les micrographies électroniques des surfaces des deux échantillons présentant la composition visée pour obtenir la structure pérovskite sont présentées dans la **Figure 6**. La

surface du film LSACO-20 brut d'élaboration déposé sur une pastille d'alumine poreuse (**Figure 6.a**) et sur lame de verre (**Figure 6.b**) montre une morphologie similaire dense et reproduit sensiblement la surface du substrat.

La surface du film brut LSACO-18 présente une morphologie différente selon qu'il est déposé sur une pastille d'alumine poreuse (**Figure 6.c**) ou sur une lame de verre (**Figure 6.d**). En effet, sur la lame de verre on remarque une morphologie dense alors que sur pastille d'alumine poreuse on est en présence d'une morphologie nanofil.

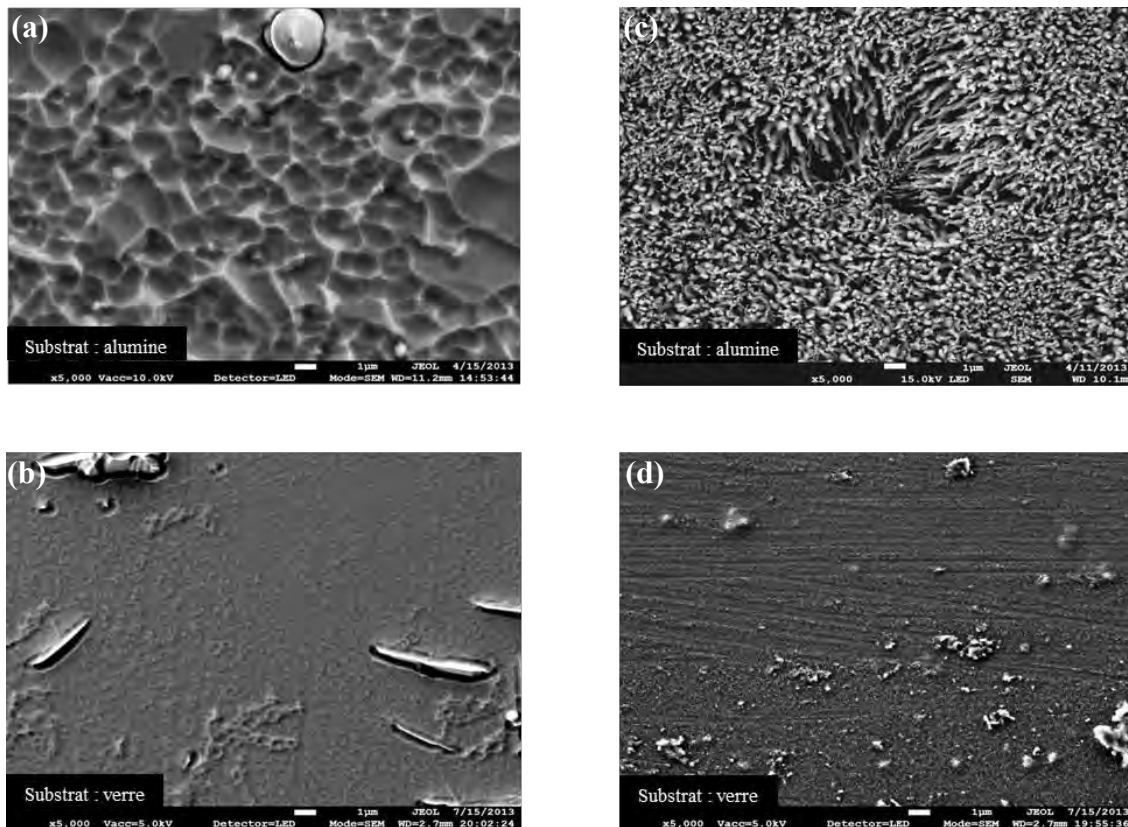


Figure 6 : Observation MEB du film LSACO-20 brut d'élaboration sur alumine (a) et sur lame de verre (b) et du film LSACO-18 brut d'élaboration sur alumine (c) et sur lame de verre (d)

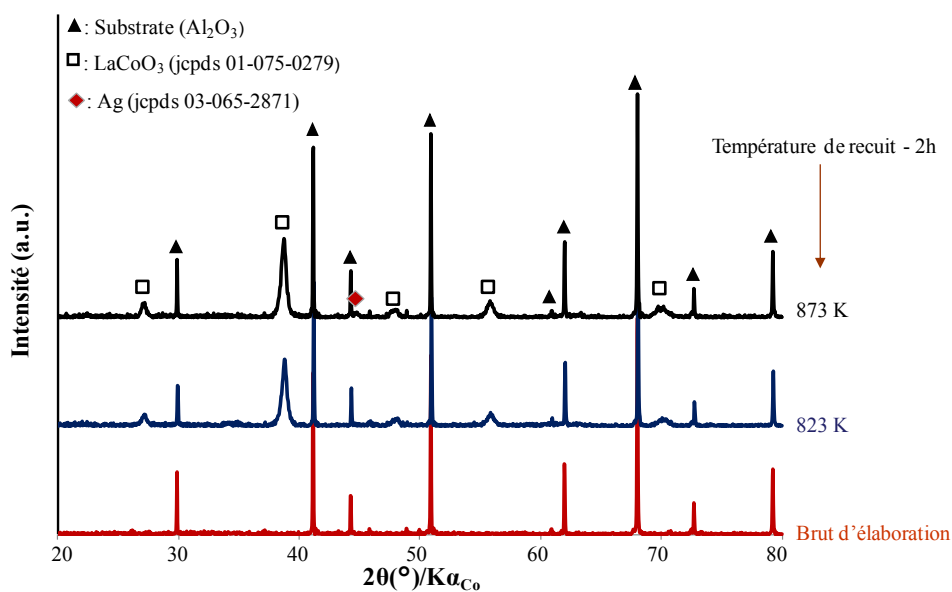
Etant donné que les rapports R des deux films sont proches, une explication plausible d'une telle différence de texturation réside dans la concentration atomique de l'élément argent. En effet, on a constaté que lorsque la concentration atomique de l'argent augmentait, une structuration nanofil apparaissait.

Les films obtenus par co-pulvérisation sont généralement amorphes. Pour connaître la structure de l'ensemble des films, un recuit sous air pendant 2 heures à 873 K sous air est

réalisé. A cette température, les revêtements LSACO-20 (**Figure 7.a**) et LSACO-18 (**Figure 7.b**) cristallisent dans la structure cubique du LaCoO_3 dans le groupe d'espace Pm-3m. Certains pics de Co_3O_4 et d'Ag pur sont observés en phases parasites avec la phase pérovskite LaCoO_3 dans le composé nanofil (LSACO-18) alors que dans le composé dense (LSACO-20) seulement une phase parasite d'argent pur est présente.

Le traitement thermique à 873 K pendant 2 heures sous air n'affecte pas la structuration nanofil comme le montre des études précédentes ^[6].

a)



b)

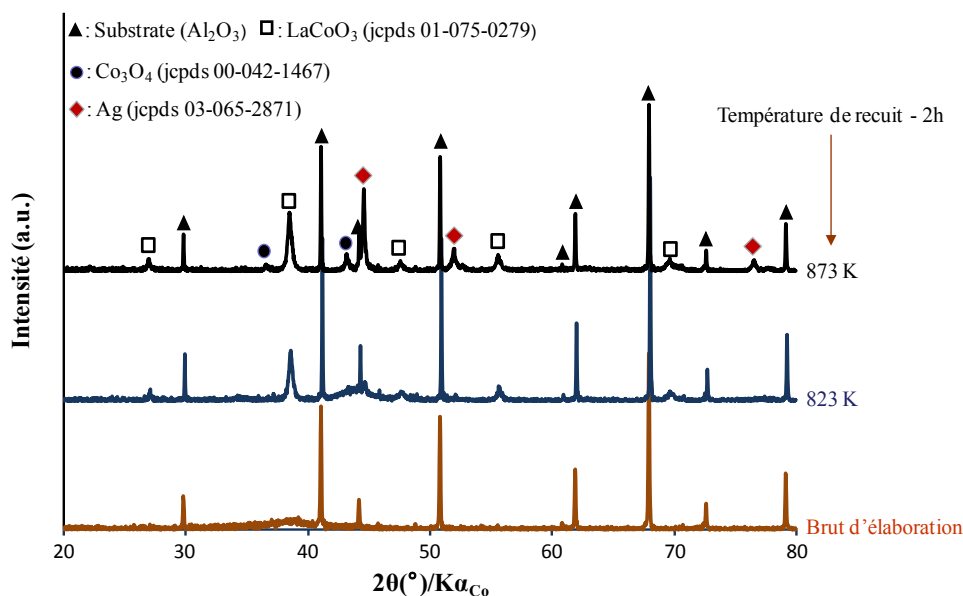


Figure 7 : Diffractogrammes des rayons X du LSACO-20 (a) et du LSACO-18 (b)

Films de LaCoO₃ monosubstitués (Ag)

La synthèse de pérovskites de types La_{1-x-y}Sr_xAg_yCoO_{3-α}, pose le problème de réactivité de la cible de Sr qui s'oxyde à vue d'œil en présence d'air, ce qui complique sa manipulation. De ce fait, nous avons envisagé la possibilité de synthétiser une pérovskite dépourvue de Sr afin d'évaluer l'influence de cet élément sur la croissance de nanofils. Les revêtements présentent alors une formulation La_{1-x}Ag_xCoO₃.

Ces films sont élaborés par co-pulvérisation à partir de cibles métalliques de La, Ag et Co en présence d'un mélange gazeux argon-oxygène réactif. Les principaux paramètres de dépôt pour synthétiser ces pérovskites sont récapitulés dans le **Tableau III**.

Tableau III : Principaux paramètres de dépôts des La_{1-x}Ag_xCoO₃

Cibles (métalliques)	La	Co	Ag
Intensité de la cible (A)	0,55 → 0,7	0,45 → 0,60	0,033 → 0,038
Fréquence (kHz)	50	60	0
Temps mort (μs)	5	5	0
Distance de tir (DC-S) (mm)	45		
Temps de dépôt (h)	4		
Débit d'argon (sccm)	50		
Débit d'oxygène (sccm)	20		
Pression total (Pa)	1,42		

A notre connaissance, aucune étude des La_{1-x}Ag_xCoO₃ nanofil élaborés par PVD n'est publiée à ce jour. De ce fait, nous avons entrepris de déterminer l'intensité nécessaire à chaque cible pour obtenir la morphologie souhaitée. Avant d'obtenir une pérovskite nanostructurée, plusieurs morphologies ont été obtenues. Un échantillon a retenu notre attention pour la suite de l'étude : La_{0,21}Ag_{0,79}CoO_{3-α} (LACO-27). Sa composition est estimée par mesures EDS et elle est donnée dans le **Tableau IV**.

Tableau IV : Analyses chimiques par EDS

Echantillons	La (at.%)	Ag (at.%)	Co (at.%)	R (at.%)
LACO-27	4,80	17,92	17,97	1,26

Suivant les conditions de dépôt et la concentration des éléments métalliques, différentes texturations ont été observées. Les observations au MEB des surfaces des film bruts d'élaboration déposés sur une pastille d'alumine poreuse sont présentées dans la **Figure 8**. On note pour ces dépôts une relation entre la concentration atomique de l'élément argent et la texturation de la surface. En effet, plus la concentration atomique de l'élément argent augmente plus une texturation nanofil devient évidente comme le montre les micrographies électronique de la **Figure 8**. En effet, le dépôt $\text{La}_{0,43}\text{Ag}_{0,57}\text{CoO}_{3-\alpha}$ (LACO-24) (**Figure 8.a**) présente un début de germination avec un taux de substitution du lanthane par l'argent de 57 at.%. Quant au dépôt $\text{La}_{0,39}\text{Ag}_{0,61}\text{CoO}_{3-\alpha}$ (LACO-29) (**Figure 8.b**), il présente un aspect en nid d'abeille avec un taux de substitution du lanthane par l'argent de 61 at.%. Le film $\text{La}_{0,38}\text{Ag}_{0,62}\text{CoO}_{3-\alpha}$ (LACO-25) (**Figure 8.c**) présente une texturation en lamelle avec un taux de substitution du lanthane par l'argent de 62 at.%. Enfin, avec un taux de substitution du lanthane par l'argent de 79 at.%, le revêtement $\text{La}_{0,21}\text{Ag}_{0,79}\text{CoO}_{3-\alpha}$ (LACO-27) (**Figure 8.d**) présente une morphologie nanofil.

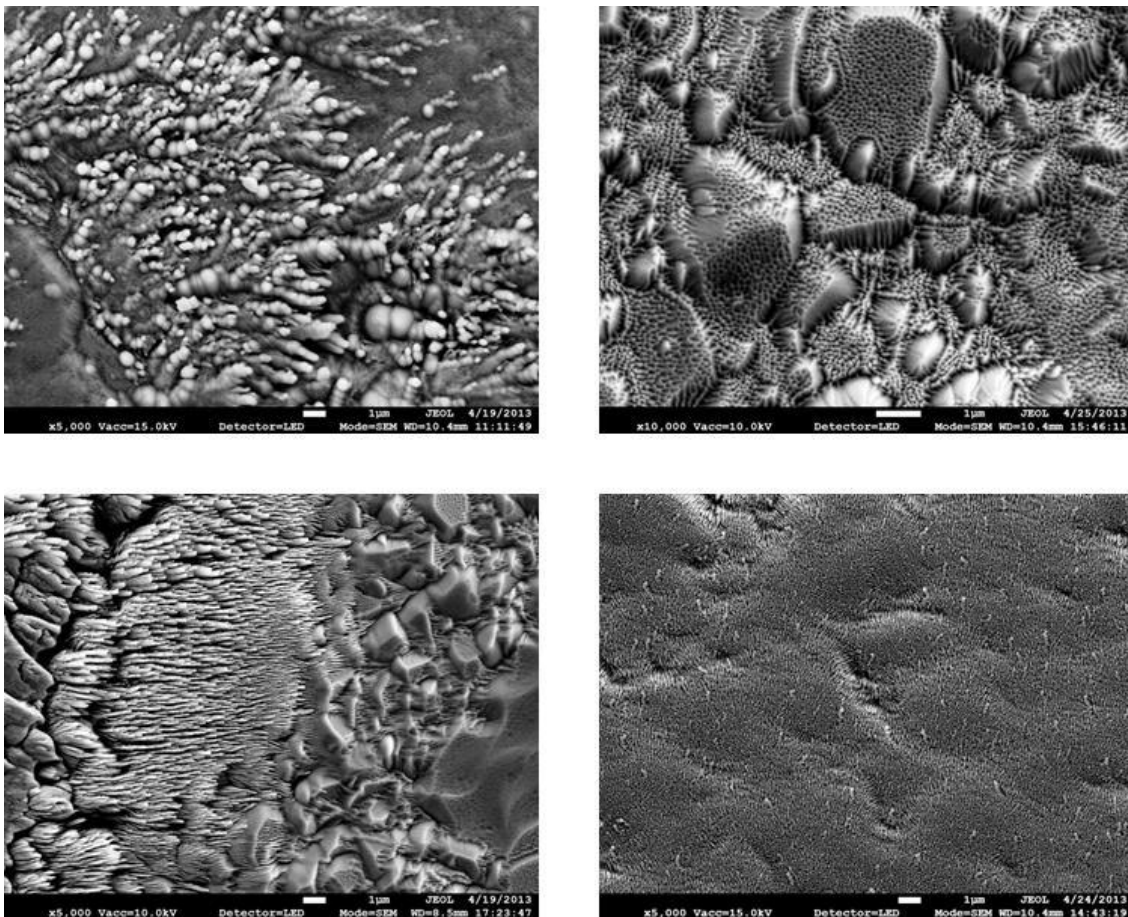


Figure 8 : Observation MEB des films brut d'élaboration : LACO-24 (a) LACO-29 (b) LACO-25 (c) et LACO-27 (d)

L'observation de la surface du film brut d'élaboration du LACO-27 déposé sur une pastille d'alumine poreuse (**Figure 9.a**) et sur lame de verre (Figure 11.b) montre que la morphologie des films est similaire, contrairement au cas du dépôt LSACO-18 pour lequel la morphologie nanofil n'apparaissait que pour le film déposé sur alumine. L'effet de la rugosité du substrat sur la croissance du film semble donc avoir une influence mais ne se révèle pas obligatoire pour synthétiser des structures nanofils.

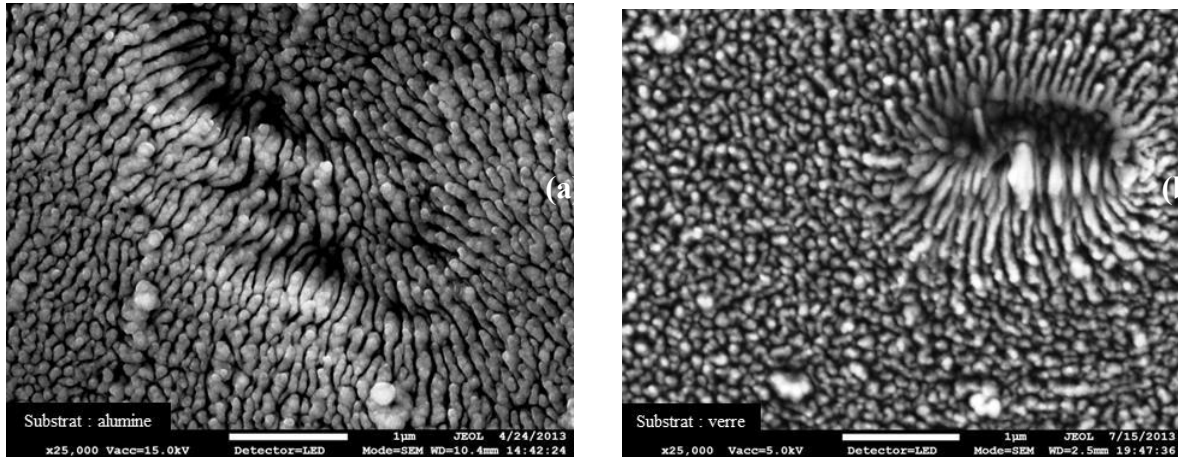


Figure 9 : Observation MEB du film LACO-27 brut d'élaboration sur alumine (a) et sur lame de verre (b)

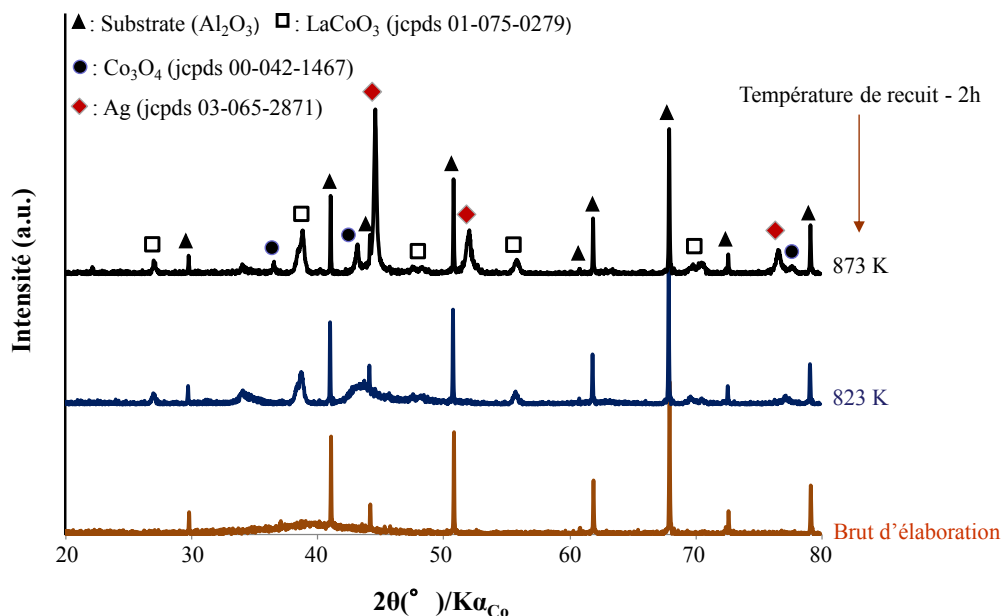


Figure 10 : Diffractogrammes des rayons X du LACO-27

L'analyse par DRX du revêtement ayant la morphologie attendue indique qu'il est amorphe brut d'élaboration. Un traitement de recuit est mené à deux températures : 823 K et 873 K pendant 2 h sous air pour déterminer la température de cristallisation du film. Le diagramme

de diffraction après chaque traitement thermique est présenté sur la **Figure 10**. La cristallisation du film sous la structure cubique du LaCoO_3 commence aux alentours de 823 K. L'augmentation de la température de recuit jusqu'à 873 K permet une cristallisation totale. Certains pics de Co_3O_4 et d'Ag pur sont observés en phases parasites avec la phase pérovskite LaCoO_3 .

Films à base de cibles métalliques d'Ag et de Co

Dans les deux premières parties de ce rapport, nous avons mis en évidence une certaine dépendance entre la morphologie des couches de pérovskite de lanthane et la concentration atomique de l'élément argent. Poussé par cette hypothèse, nous avons élargi l'étude en éliminant le lanthane de la composition afin de vérifier si la simple présence de l'argent suffirait à l'obtention d'une morphologie nanofil pour des couches de structure spinelle (A_3O_4).

Ces films sont élaborés par co-pulvérisation à partir de cibles métalliques d'Ag et de Co en présence d'un mélange gazeux argon-oxygène réactif. Les principaux paramètres de dépôt sont récapitulés dans le **Tableau V**.

Tableau V : Les principaux paramètres de dépôts des couches de spinelle

Cibles (métalliques)	Co	Ag
Intensité de la cible (A)	0,50 → 0,75	0,035
Fréquence (kHz)	60	0
Temps mort (μs)	5	0
Distance de tir (DC-S) (mm)	45	
Temps de dépôt (h)	4	
Débit d'argon (sccm)	50	
Débit d'oxygène (sccm)	20	
Pression total (Pa)	1,42	

Dans un premier temps, il faut déterminer les paramètres électriques optimaux à appliquer sur chaque cible pour obtenir la morphologie visée. L'intensité appliquée sur la cible d'Ag est fixée à 0,035 A et celle appliquée sur la cible Co est ajustée entre 0,50 et 0,75 A pulsée à 60 kHz.

L'évolution de la composition des films est mesurée par EDS en fonction de l'intensité dissipée sur la cible de Co (**Tableau VI**). Quelles que soient les conditions de dépôt adoptées, les films révèlent quasiment la même morphologie en nano-bâtonnet (**Figure 11**).

Pour la suite de cette étude, les cinq dépôts auront comme acronyme : ACO de 32 à 36.

Tableau VI : Analyses chimiques par EDS

Echantillons	Ag (at.%)	Co (at.%)	R (at.%)
ACO-32	26,27	18,48	1,42
ACO-33	23,76	20,27	1,17
ACO-34	22,51	21,16	1,06
ACO-35	20,98	22,36	0,94
ACO-36	20,84	26,24	0,79

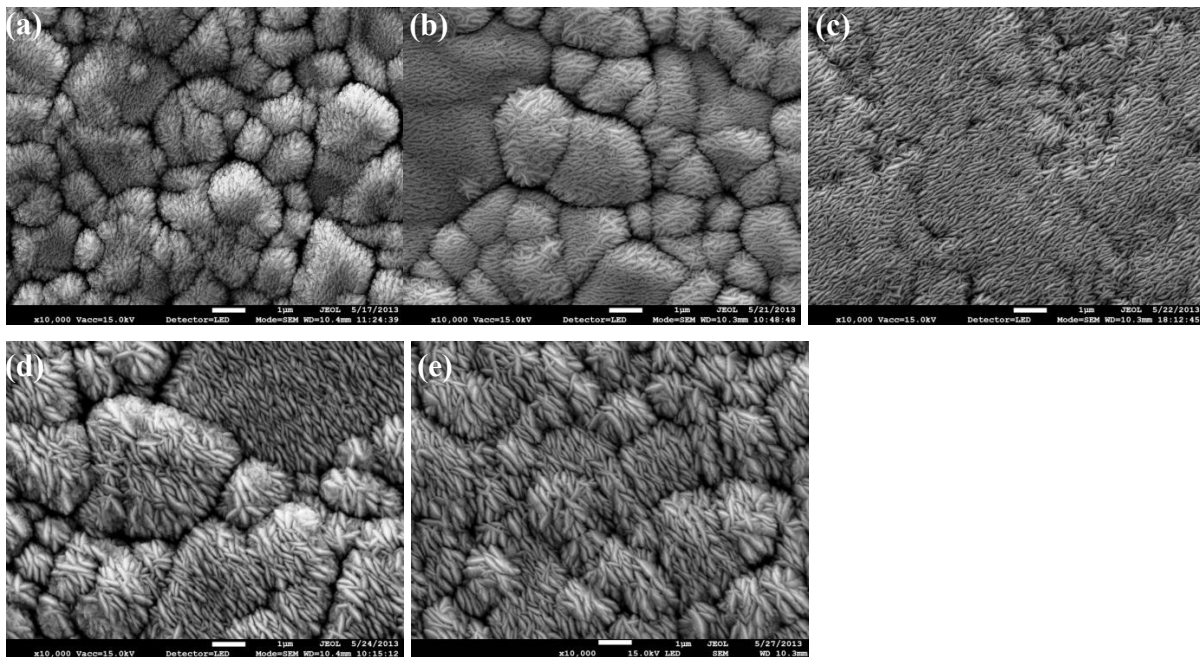


Figure 11 : Observation MEB des films brut d'élaboration : ACO-32 (a) ACO-33 (b) ACO-34 (c) ACO-35 (d) et ACO-36 (e)

L'analyse par DRX des films possédant des compositions différentes montre que l'ensemble des films bruts d'élaboration sont amorphes. Tous les films ont subi un traitement thermique

à 873 K pendant 2 h sous air. Le diagramme de diffraction de tous les films après le traitement thermique est présenté sur la **Figure 12**.

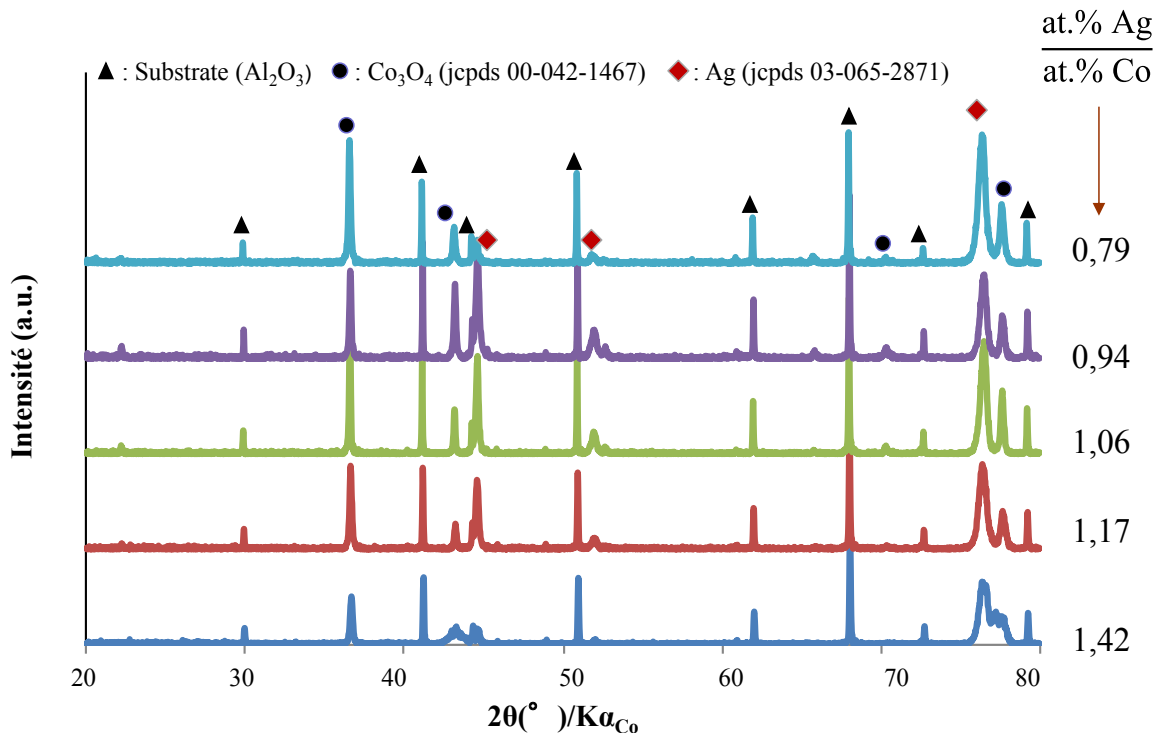


Figure 12 : Diffractogrammes des rayons X des différents dépôts de spinelle

En dehors de celles du substrat (Al_2O_3), les raies de diffractions visibles sont attribuées à la présence de l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) et de l'argent pur (Ag). Nous avons constaté également que l'intensité des pics de l'Ag et de Co_3O_4 diminue de manière significative lorsque le rapport en élément métallique augmente.

III-2 Tests des capteurs

Les performances des capteurs sont fonction de plusieurs paramètres à savoir : le type du matériau utilisé pour la détection, les conditions de fonctionnement du capteur et la technique de mesure effectuée. La première qualité que l'on recherche pour un capteur est sa sensibilité aux gaz, c'est-à-dire son aptitude à détecter de faibles concentrations de polluant avec une réponse électrique mesurable. Dans la plupart des cas, la sensibilité n'est pas la problématique principale dans l'utilisation d'un capteur à base d'un semi-conducteur. La sensibilité (S) est définie comme étant le rapport entre la résistance du capteur sous air (R_{air}) et sa résistance en présence d'une certaine concentration du gaz polluant (R_{gaz}). La sensibilité change d'un matériau à un autre, et elle est définie comme suit :

$$S (\%) = \frac{R_{\text{gaz}} - R_{\text{air}}}{R_{\text{air}}} \times 100$$

Le choix de gaz à détecter dépend des applications visées. Dans le cadre de ce projet, nous avons utilisé comme polluant modèle le dodécane de formule $C_{12}H_{26}$. Le dodécane est un liquide huileux de la série des paraffines. Il est utilisé comme solvant d'entraînement en distillation et de composé scintillateur mais également comme possible substitut au carburants à base de kérosène tels que le Jet-A, le S-8, et d'autres carburants aviation conventionnels. Son large champ d'application touche tant les unités à prévenir des risques que ceux relatifs au contrôle de qualité alimentaire (station-service, silos à grain, chambre froide de stockage, etc....) d'où la nécessité de le détecter.

Cette partie sera consacrée aux principaux résultats obtenus sur les films qui ont retenu notre attention et cité dans le chapitre précédent.

Le dépôt LSACO-18 brut d'élaboration a été le premier capteur testé afin qu'il puisse être confondu avec les travaux précédents entrepris par M. Arab Pour Yazdi & al^[6]. Une fois le bon fonctionnement de notre capteur approuvé, le film LSACO-18 sera pris comme élément de référence pour la suite de l'étude.

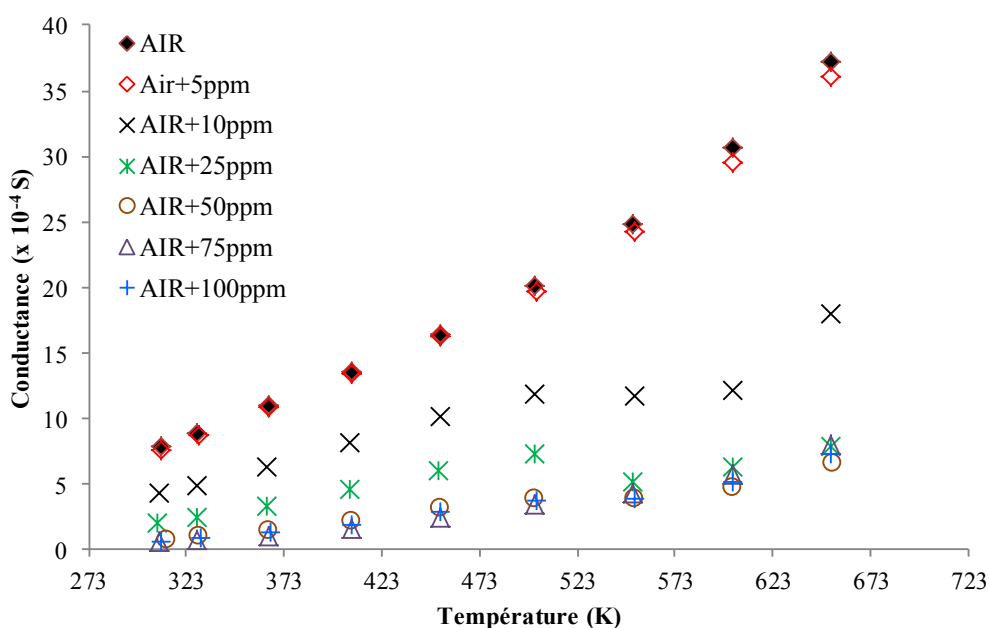


Figure 13 : conductance du capteur pour différentes concentrations de dodécane en fonction de la température du capteur

La **Figure 13** présente les réponses électriques du capteur brut d'élaboration pour différentes concentrations de dodécane en fonction de la température de détection. Le

dodécane a provoqué une diminution de la conductance du LSACO-18 nanofil. La détection idéale est atteinte lorsque la température de la sonde montre le plus grand écart de conductance entre la courbe de sous air synthétique et les courbes de sous air synthétique contenant du dodécane. Comme le montre la **Figure 13**, la température optimale de détection du dodécane caractéristique de ce type de revêtement est comprise entre 551 K et 602 K. Cette même figure montre que des concentrations en dodécane inférieures à 10 ppm (v) peuvent être facilement détectées.

La **Figure 14** représente la conductance du capteur en fonction de la concentration en dodécane dans l'air synthétique pour les deux températures optimums. Les deux courbes adoptent la même allure (mis à part une légère différence à 5 ppm (v)) ce qui nous amène à prendre une température moyenne de test pour la suite de notre étude à 573 K.

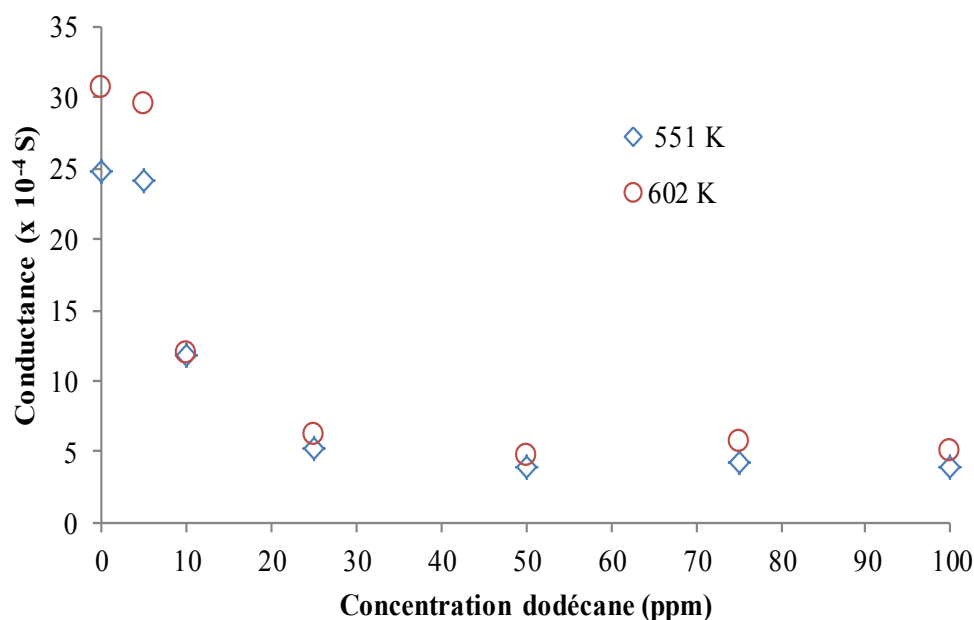


Figure 14 : conductance du capteur en fonction de la concentration de dodécane pour les deux températures optimales

Pour des concentrations supérieures à 25 ppm (v) on remarque un plateau lisse probablement dû à la saturation de la couche sensible.

La **Figure 15** représente la réponse électrique du capteur LSACO-18 en fonction du temps à la température 573 K.

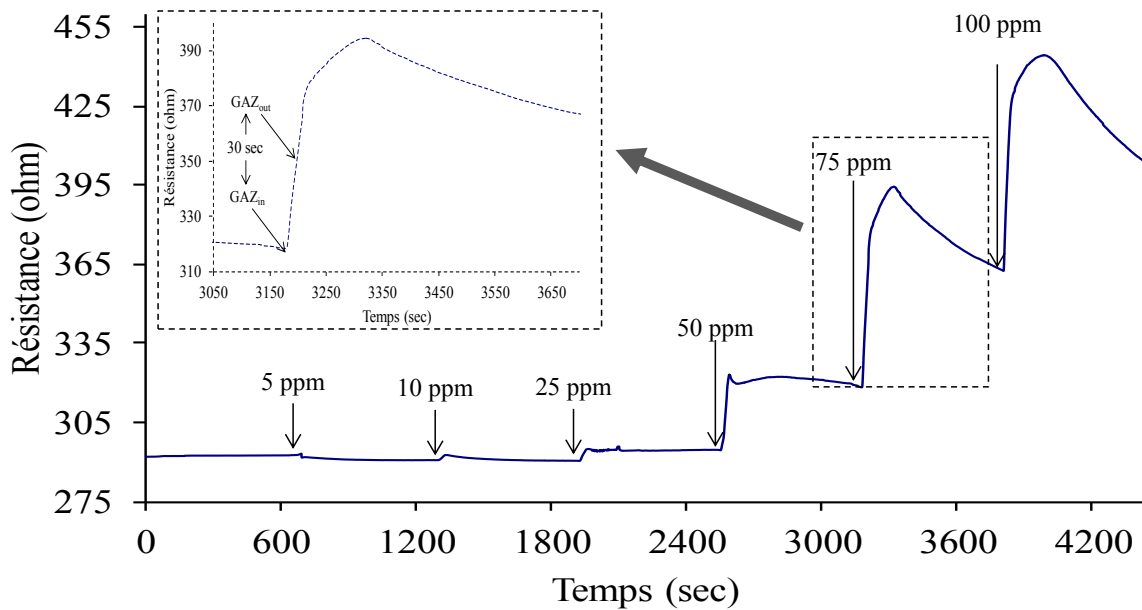


Figure 15 : Mesure isotherme sur LSACO-18 avec injection de dodécane

Pour rappel, le profil choisi se divise en trois étapes :

- éducation des capteurs.
- stabilisation des capteurs à 573K.
- injection du dodécane à différentes concentrations pendant 30 secondes puis maintien de 10 minutes sous air synthétique.

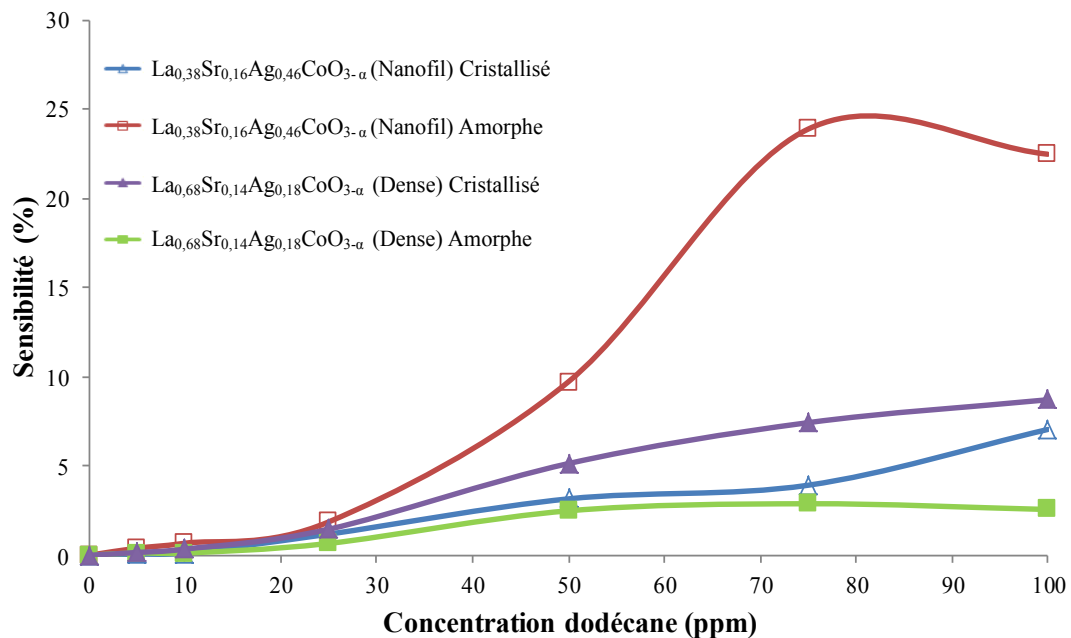


Figure 16 : sensibilité en fonction des concentrations en dodécane pour LSACO-18 et LSACO-20 : amorphe et cristallisé

Pour la suite, nous avons comparé les réponses électriques des capteurs LSACO-18 et 20 suivant qu'ils soient nanofil ou dense, amorphe ou cristallisé. En effet, à notre connaissance, aucune étude de cette nature n'a été publiée dans la littérature. La **Figure 16** représente la sensibilité des capteurs en fonction de la concentration en dodécane. On constate que le capteur à base de couches sensibles nanoparticulaires brut d'élaboration (LSACO-18) offre une bien meilleure sensibilité (> 24%) que celui à base de couche cristallisée (<7%). Quant au capteur à base de couches sensibles compacte (LSACO-20), la sensibilité du dépôt cristallisé est meilleure qu'au dépôt brut d'élaboration mais néanmoins elle ne dépasse pas 9%. Cette comparaison nous a permis de vérifier qu'une couche poreuse (nanofil) a une bien meilleure sensibilité au dodécane qu'une couche compacte.

Le deuxième dépôt testé sur le banc de capteurs d'hydrocarbures était le LACO-27 nanofil. Comme le montre la **Figure 17**, le capteur est très faiblement sensible au dodécane. En effet, le dépôt cristallisé a une sensibilité avoisinant 2,5% alors que le dépôt brut d'élaboration ne dépasse pas 3%. Malgré une légère différence, les dépôts amorphes ont une meilleure sensibilité que les revêtements cristallisés, ce qui est en accord avec les résultats trouvés pour le LSACO-18 nanofil. Cependant, la faible sensibilité du revêtement LACO-27 nanofil pose la question le rôle du Sr dans la détection du dodécane et la limite de la morphologie nanofilaire.

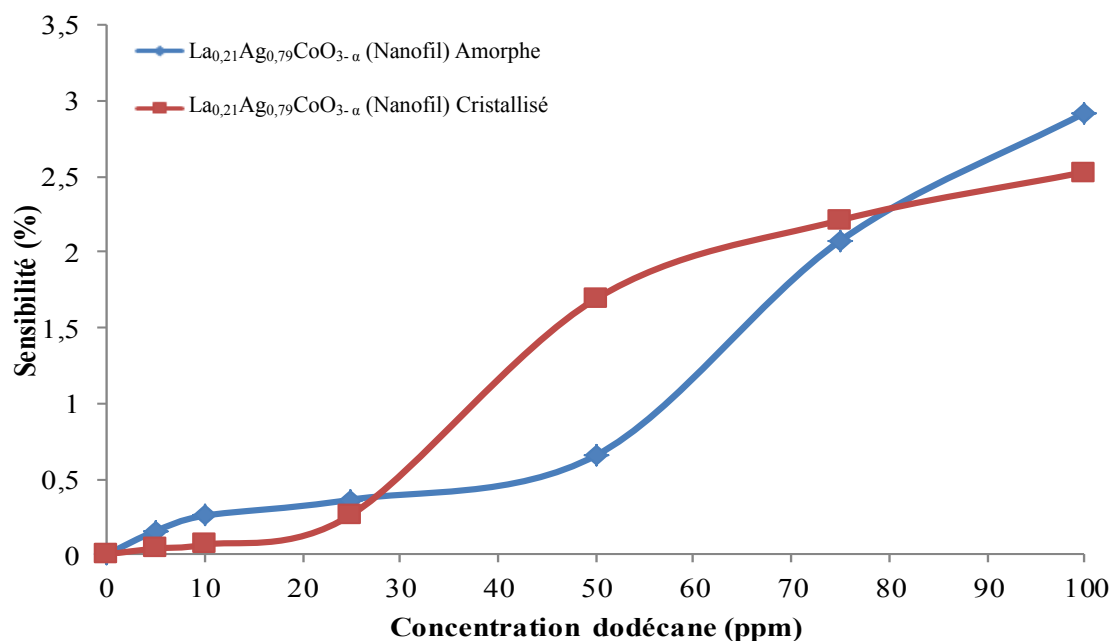


Figure 17 : sensibilité en fonction de la concentration en dodécane pour LACO-27 : amorphe et cristallisé

Dans cette dernière étude, nous comparons les performances des capteurs synthétisés à base de cibles métalliques d'Ag et de Co : ACO. Cette étude n'a été effectuée que sur les dépôts amorphes. Contrairement à ce qu'on pouvait attendre, les capteurs ACO se sont révélés sensibles au dodécane avec, pour le meilleur d'entre eux, une sensibilité dépassant 15% (**Figure 18**). Cette activité surprenante peut être expliquée par la matrice d'oxyde de cobalt (Co_3O_4). En effet, l'oxyde de cobalt est décrit dans la littérature comme un très bon capteur de gaz ^[7-9] bien que le rôle de l'argent dans ce type de structure ne semble pas avoir fait l'objet d'investigations.

Le dépôt ACO-34 s'est révélé présenter la meilleure sensibilité (> 15%) avec un rapport R = 1,06. Les concentrations atomiques en élément métallique sont proches ce qui pourrait expliquer une meilleure nanostructuration de la surface (même si cela n'a pas pu être révélé par les observations MEB) comme il a été démontré dans la partie précédente (LACO-27 nanofil quand les at.% sont proches). Ces dépôts ACO, de par leur sensibilité, vont faire l'objet d'études plus approfondies afin de mieux les cerner et d'améliorer leurs activités en vue d'application comme capteur de gaz.

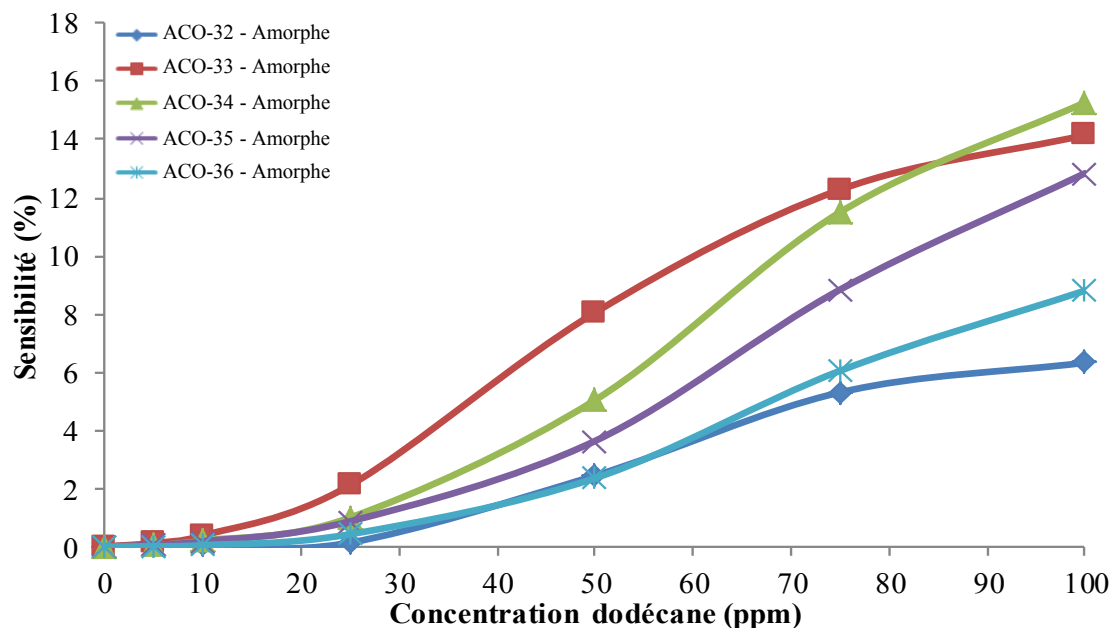


Figure 18 : sensibilité en fonction des concentrations en dodécane pour les dépôts ACO amorphes

Pour conclure cette partie, la **Figure 19** récapitule les meilleurs résultats obtenus pour chaque type de capteurs brut d'élaboration. La comparaison des morphologies de LSACO-18 et 20 amorphe indique que les capteurs à base de couches sensibles nanoparticulaires

offrent de bien meilleures sensibilités (> 24%) que les couches compactes (< 3%). Le film LACO-27 malgré le fait qu'il soit nanofil a révélé une très faible sensibilité (< 3%). Quant aux dépôts ACO, ils se sont révélés sensibles (> 15%) et très prometteurs.

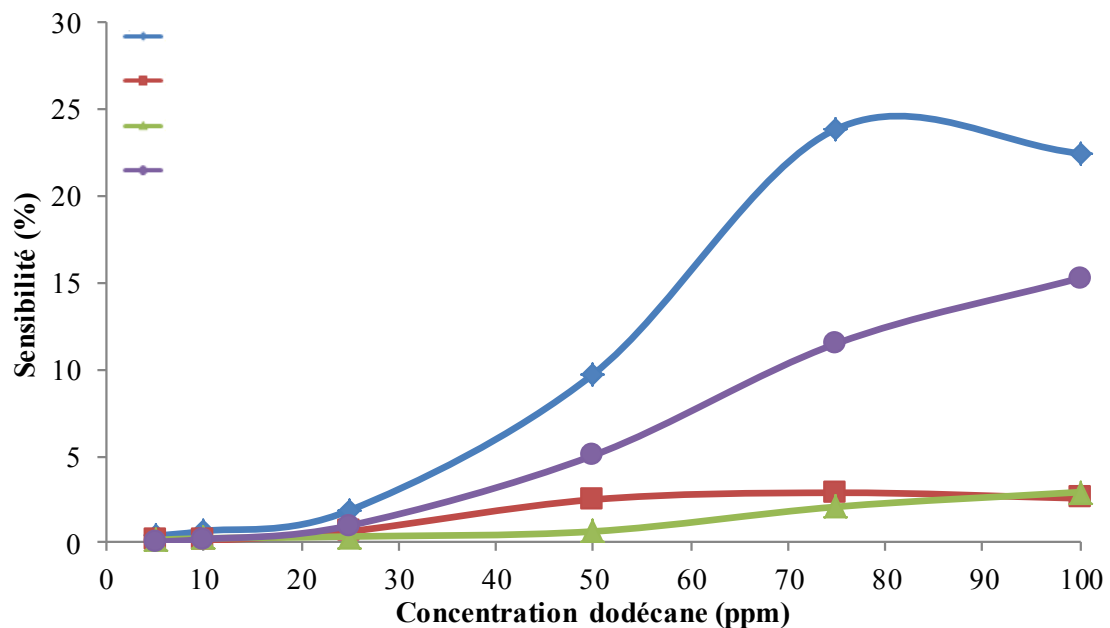


Figure 19 : sensibilité en fonction des concentrations en dodécane pour les différents types de capteurs

CONCLUSION

L'objectif pour le LERMPS de ce travail était de mettre au point des capteurs de gaz et d'acquies des connaissances sur les mécanismes de nanostructuration de couches de pérovskite de lanthane.

A cet effet, des revêtements nanofils de type pérovskite ont été synthétisés par co-pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Ces composés sont considérés comme des candidats potentiels pour être employés comme capteur de gaz. L'ensemble des films ont été caractérisés d'un point de vue structural et microstructural par les techniques usuelles en science des matériaux. Pour chaque système, la recherche des conditions opératoires optimales autorisant la synthèse de dépôts homogènes en composition a été effectuée.

Lors de cette étude, nous avons élaboré avec succès une pérovskite de lanthane dépourvue de Sr de structuration nanofilaire : $\text{La}_{0,21}\text{Ag}_{0,79}\text{CoO}_{3-\alpha}$ (LASCO-27). Ensuite, nous avons élargi l'étude à un système binaire synthétisés à partir de deux cibles métalliques d'Ag et de Co au

sein d'un plasma d'argon-oxygène pour la synthèse de spinelles substituées à l'argent. Ce dernier composé a révélé uniquement la présence d'oxyde de cobalt (Co_3O_4) et d'argent pur donnant lieu à une texturation en bâtonnet.

Les propriétés catalytiques des films ont été caractérisées par le banc de capteur d'hydrocarbures développé au laboratoire. Le revêtement LSACO-18 nanofil amorphe a confirmé sa bonne sensibilité ($> 24\%$) au dodécane même pour des concentrations inférieures à 10 ppm. Quant au dépôt LSACO-20 dense amorphe, il a révélé une faible sensibilité au dodécane ($< 7\%$). Une perspective d'étude sera de rechercher à partir de quelle concentration atomique des éléments on aurait la meilleure sensibilité et tenter de remplacer le Sr par d'autres terres rares moins réactives à l'air comme le Ce.

Le film LACO-27 nanofil brut d'élaboration a révélé une faible sensibilité au dodécane ($< 3\%$) et ce malgré le fait qu'il soit nanofil. Ce résultat remet en question le rôle du Sr dans la détection du dodécane et la limite de la morphologie nanofilaire. Cependant, il serait intéressant de vérifier si le dépôt LACO-27 est sensible à d'autres gaz.

Le dernier système étudié à base de spinelles alliées, ACO-34, a montré une bonne sensibilité au dodécane ($> 15\%$). Ces résultats sont très encourageants et nous incitent à envisager de synthétiser des spinelles doublement substituées à partir de trois cibles métalliques d'Ag, de Co et de Sr afin d'en tester la sensibilité vis-à-vis de la détection du dodécane.

REFERENCES

- [1] A. F. Wells: "Structural Inorganic Chemistry", 3rd ed., Oxford, 1962
- [2] P. Jasinski, T. Suzuki, H. Anderson, *Sensors and Actuators B*, 95 (2003), **73–77**
- [3] S. Suganuma, M. Watanabe, T. Kobayashi, S. Wakabayashi, *Solid State Ionics*, 126 (1999), **175–179**
- [4] A. Hulanicki SG, F. Ingman, *Pure & Appl Chem*, 63 (1991), **1247-1250**
- [5] I. Simon NB, M. Bauer and al, *Sensors and Actuators B*, 73 (2001), **1-26**
- [6] G.S. Korotchenkov SVD, V.I. Brynzari, *Sensors and Actuators B*, 54 (1999), **202-209**
- [5] M. Arab Pour Yazdi, J-B. Sanchez, E. Monsifrot, P. Briois, F. Berger, A. Billard, *Key Engineering Materials*, 543 (2013), **192-195**
- [6] M. Arab Pour Yazdi, P. Briois, L. Lizarraga, P. Vernoux, A. Billard. To be published in *Surf. Coat. Technol.*

- [7] S-D. Choi, B-K. Min, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 77 (2001), **330–334**
- [8] J-W. Yoon, J-K. Choi, J-H. Lee, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161 (2012), **570–577**
- [9] Z. Wen, L. Zhu, W. Mei, L. Hu, Y. Li, L. Sun, H. Cai, Z. Ye, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 186 (2013), **172–179**

Partie VI

Etude du comportement nanotribologique de structures multi-échelles

Ph. Stempflé – A. Domatti – J. Takadoum, Département MN2S, FEMTO-ST

Etude du comportement nanotribologique de structures multi-échelles

Ph. Stempflié – A. Domatti – J. Takadoum

10 juillet 2014

1 Etude du comportement nanotribologique de structures multi-échelles

Dans le précédent rapport FIMICAP, le comportement nanotribologique de monocouches a été étudié sur des substrats dont la microstructure était très faible (0,3 nm). Il ressort que des effets liés à l'orientation cristallographique des wafers ont été observés. En se basant sur des modèles de mouillabilité (Cassie-Baxter, Wenzel) faisant intervenir différents types de microstructures nous allons, dans ce dernier rapport, réaliser diverses surfaces multi-échelles – *ie*, combinant micro- et nanostructuration – dans le but de définir des substrats dont nous pourrions contrôler le comportement tribologique en maîtrisant leurs paramètres géométriques, mécaniques et physico-chimiques. La topographie du substrat sera modifiée en changeant sa microstructure par DRIE (Deep Reactive Ion Etching) de manière à créer des motifs de périodicité désirée. Cette microstructure sera ensuite nanostructurée par un dépôt OTS.

1.1 Elaboration de surfaces multi-échelles par DRIE

Parmi les techniques de microfabrication existantes, nous avons choisi la DRIE qui permet de graver des piliers parfaitement droits et bien définis à la surface du silicium. L'orientation (111) est choisie car elle possède les meilleures propriétés mécaniques, physico-chimiques et tribologiques. De plus, les couches déposées sont très homogènes quelle que soit la rugosité du substrat. En utilisant les modèles de mouillabilité de type Cassie-Baxter et Wenzel, différentes structures ont été réalisées par DRIE :

- une première série de huit d'échantillons constituée de plots cylindriques de 5 μm de diamètre (D), de 10 μm de haut (H) et d'entraxe (P) de 7,5 ; 10 ; 12,5 ; 25 ; 37,5 ; 45 ; 60 ; 75 μm ;
- une deuxième série de neuf échantillons constituée de plots cubiques de 14 μm de côté (a), de 10 μm de haut, avec des entraxes de 21 ; 23 ; 26 ; 35 ; 70 ; 105 ; 126 ; 168 et 210 μm .

Le choix des paramètres géométriques (entraxe (P), dimension des plots) permet une transition entre les deux modèles de mouillabilité lorsque l'espacement entre les plots varie [1, 2, 3]. Les motifs et les paramètres géométriques réalisés sont présentés figures 1.1.1.b et 1.1.1.c.

Les motifs ont été réalisés sur le bâti de gravure profonde Alcatel disponible au sein de la centrale de technologie MIMENTO de l'Institut FEMTO-ST. Pour réaliser la gravure plasma, une résine positive inversible (TI 09 XR pour lift-off) est utilisée. Après deux insulations, la résine est éliminée sur les parties chromées du masque. Cette résine permet de réaliser des gravures avec une bonne résolution pour obtenir une bonne définition des motifs.

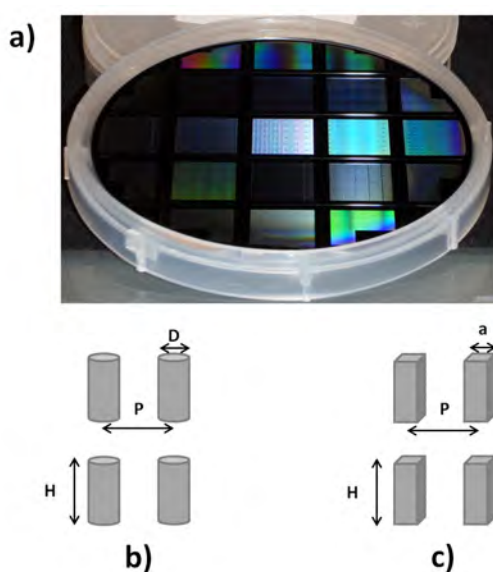


Figure 1.1.1 – Wafer de silicium obtenu après une gravure DRIE (a). Schéma du motif réalisé par DRIE pour la première série d'échantillons (b) et pour la deuxième série d'échantillons (c)

1.2 Fonctionnalisation en phase vapeur

De nombreuses méthodes de dépôt en phase vapeur ont été mises en oeuvre pour réaliser des SAMs sous vide, en éliminant l'étape finale de nettoyage indispensable lors de la fonctionnalisation par immersion [4, 5, 6, 7, 8]. Dong *et al.* [7] ont montré qu'une monocouche cristallise progressivement et que sa faible cinétique de dépôt permet de contrôler sa fraction d'aire couverte et son homogénéité au cours temps. Cette méthode présente de nombreux avantages par rapport à la méthode par immersion, notamment :

- d'éviter la présence d'humidité qui favorise le phénomène d'agrégation et la réaction entre molécules d'OTS ;
- d'obtenir un dépôt dense, compact et semi-cristallin sur la surface [7, 8] ;
- de favoriser le dépôt de monocouches en évitant la formation de couches épaisses.

Dans cette étude, le greffage des molécules d'OTS en phase vapeur a été réalisé sous vide pendant 48h en utilisant le protocole décrit par Sri Divya Vidyala [8].

1.3 Caractérisation des surfaces multi-échelles

De manière à vérifier la qualité du greffage en phase vapeur indépendamment de la microstructure obtenue par DRIE, l'homogénéité de la monocouche a été analysée par sonde Kelvin, IRTF et AFM sur un substrat poli modélisant la surface du plot. La microstructure des surfaces multi-échelles a quant à elle été observée par profilométrie interférométrique en lumière blanche, alors que leurs propriétés de mouillabilité après greffage ont été déterminées en mesurant les angles de contact statiques et dynamiques – *ie*, angle d'avancée et de reculée.

1.3.1 Analyse de la nanostructure

1.3.1.1 Modifications des propriétés physico-chimiques des dépôts

Les monocouches d'OTS déposées en phase vapeur ont été caractérisées par sonde Kelvin (cf. figure 1.3.1). Les potentiels de contact ont été comparés à ceux obtenus respectivement pour des monocouches greffées par immersion et des substrats de référence. Le dépôt en phase vapeur conduit à un potentiel de contact positif inférieur à celui observé pour les couches fonctionnalisées par immersion. Cette différence de valeur pourrait être attribuée à une différence d'épaisseur entre les deux couches. En effet, des essais effectués sur des films de LB d'acide stéarique montrent que le potentiel de contact augmente avec le nombre de couches déposées [9]. Cette faible variation de potentiel ne change toutefois pas les propriétés de mouillage de la surface ($\theta = 102,2 \pm 1^\circ$).

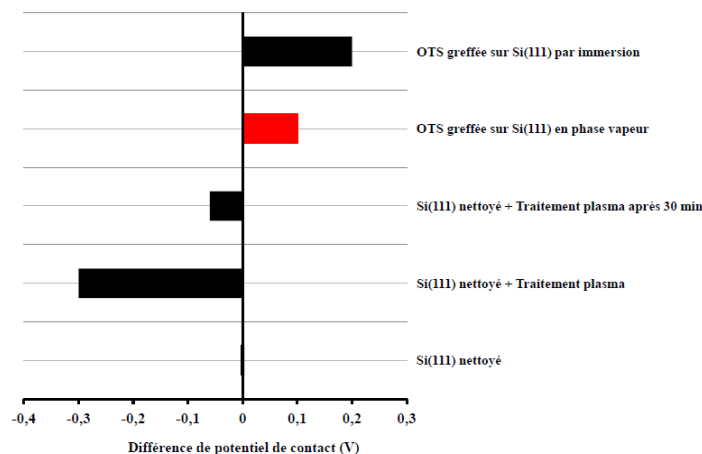


Figure 1.3.1 – Analyses par une sonde de Kelvin d'une monocouche d'OTS greffée en phase vapeur sur Si(111)

1.3.1.2 Qualité du greffage

La qualité du greffage est vérifiée par spectroscopie IRRAS et AFM. En infrarouge, les analyses ne montrent aucun pic caractéristique symétrique et anti-symétrique des groupements $-CH_2$. Cette absence indique que la monocouche n'est peut-être pas greffée sur le silicium, ou que la limite de détection de l'appareil (de l'ordre de 5 à 10 nm) ne nous permet pas d'analyser cette monocouche. Ces mesures sont complétées par imagerie AFM

qui montre que les monocouches d'OTS greffées en phase vapeur (cf. figure 1.3.2.a) présentent le même type de structure que celles déposées par immersion (figure 1.3.2.b). Cependant, leur épaisseur est beaucoup plus fine laissant supposer un dépôt formé d'une seule couche. Ces résultats sont en accord avec les mesures obtenues à l'aide de la sonde Kelvin (cf. figure 1.3.1) montrant que la différence de potentiel de contact nous renseigne sur l'épaisseur des films greffés, pour un même type de molécule.

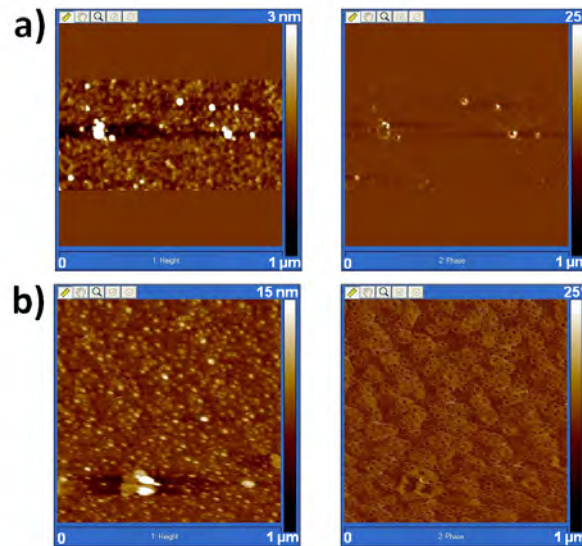


Figure 1.3.2 – Images AFM en mode tapping d'une monocouche de C18, en topographie et en phase déposée sur Si(111) poli (a) en phase vapeur (pleine échelle : 3 nm) et (b) par immersion (pleine échelle : 15 nm)

1.3.2 Analyse de la micro et nanostructure

Les figures 1.3.3 et 1.3.4 montrent les micro et nanostructures typiques des échantillons utilisés. Les images obtenues par profilométrie interférométrique montrent que les surfaces texturées sont constituées de rangées régulières de plots espacés de quelques microns. Ceci se traduit par des irisations à l'échelle macroscopique (figure 1.1.1.a) : plus les plots sont rapprochés plus l'irisation est marquée. Les images AFM montrent les molécules d'OTS greffées à la surface des plots.

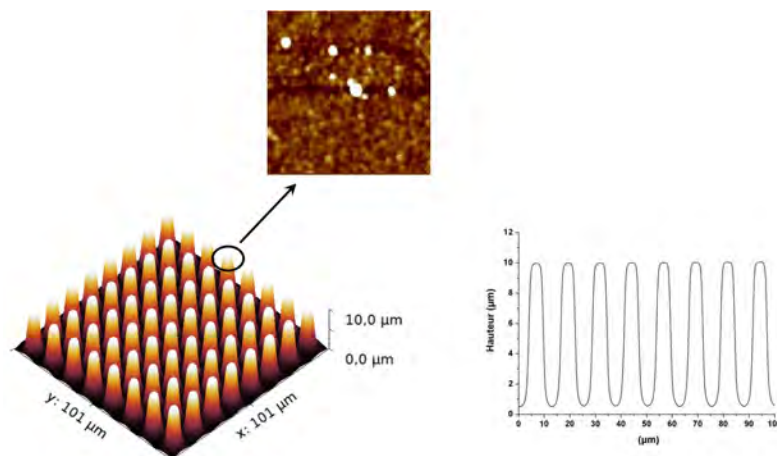


Figure 1.3.3 – Carte de hauteur et profils 2D, des motifs cylindriques d'une surface de la première série d'échantillons réalisée par profilométrie interférométrique en lumière blanche ($D = 5 \mu\text{m}$, $H = 10 \mu\text{m}$, $P = 12,5 \mu\text{m}$)

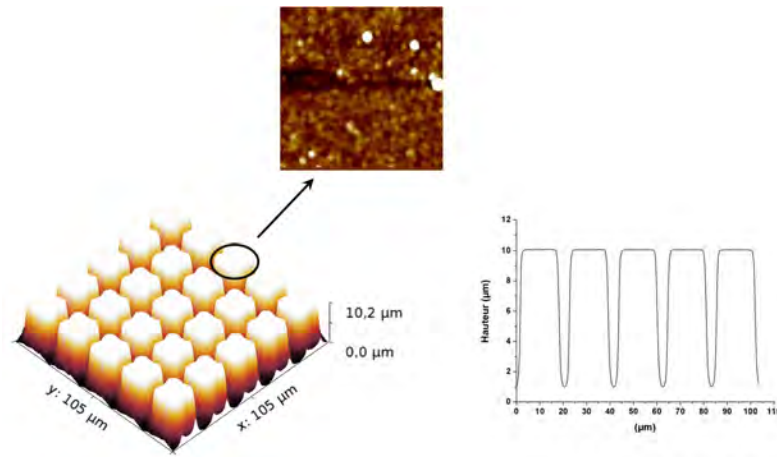


Figure 1.3.4 – Carte de hauteur et profils 2D, des motifs cubiques d’une surface de la deuxième série d’échantillons réalisée par profilométrie interférométrique en lumière blanche ($a = 14 \mu\text{m}$, $H = 10\mu\text{m}$, $P = 21 \mu\text{m}$)

1.4 Mouillabilité des surfaces multi-échelles

Les mesures d’angle de goutte statique ont été réalisées avec une goutte de $5 \mu\text{L}$ d’eau – *ie*, un rayon d’environ $2,3 \text{ mm}$. Alors que les surfaces des substrats non revêtues possèdent toutes un caractère hydrophile, une fois revêtues d’OTS elles deviennent hydrophobes ($\theta > 90^\circ$) voire superhydrophobes ($\theta > 150^\circ$) en fonction de l’espacement entre plots. L’évolution de l’angle de contact pour l’ensemble des échantillons de la série 1 et 2 est représentée respectivement sur les figures 1.4.1.a et b. Ces résultats expérimentaux sont comparés aux valeurs théoriques des angles de goutte calculées à partir des modèles de Wenzel et Cassie-Baxter, pour les paramètres géométriques correspondants (diamètre (D) ou arête du plot (a), hauteur (H) et l’entraxe entre deux plots (P). Une transition brutale entre le modèle de Cassie-Baxter et Wenzel est observée quelle que soit le motif utilisé (cylindre ou cubique). Dans la partie Cassie-Baxter, le comportement est superhydrophobe tandis qu’il est hydrophobe et proche de la valeur de l’angle de goutte d’un substrat de silicium poli revêtu dans la partie Wenzel. Afin de mieux caractériser la superhydrophobie de nos échantillons, nous avons également mesuré l’hystérésis de l’angle de contact en fonction de la densité surfacique des plots. Pour des raisons de place, ces résultats ne sont pas décrits dans ce rapport mais la valeur de cette hystérésis détermine la stabilité de l’état superhydrophobe.

1.5 Influence de la force d’adhésion et de la densité de plots sur la pression de contact

Etudier les phénomènes d’adhésion sur des surfaces microstructurées est complexe à réaliser. En effet, cette force varie avec la charge appliquée, l’entraxe et la géométrie des plots. Réaliser des simulations numériques nécessite donc, de disposer d’un maillage de la topographie réelle. A partir d’images topographiques obtenues par profilométrie interférométrique, les maillages ont été générés par l’utilisation d’une routine spécifique développée à partir de la librairie d’éléments finis DynELA créée en C++ par O. Pantalé [10]. La méthode d’obtention est décrite dans Stempflié *et al.* [11]. A partir des images topographiques d’une structure choisie respectivement dans le domaine de Cassie-Baxter – *ie*, $D : 5\mu\text{m}$ et $P : 7,5 \mu\text{m}$ et dans le domaine de Wenzel – *ie*, $D : 5\mu\text{m}$ et $P : 75 \mu\text{m}$, la routine C++ génère une surface maillée. La surface opposée correspond à l’aire de contact entre la bille ($\phi : 1,5 \text{ mm Si}_3\text{N}_4$). Ces simulations ont été réalisées par éléments finis sous ABAQUS. L’influence de la force d’adhésion est modélisée par une augmentation de la charge normale de 3 mN (cf. figure 1.5.1) à 5 mN (cf. figure 1.5.2). Cette valeur est estimée à partir du modèle JKR utilisé dans les essais de pull-off réalisés sur les surfaces lisses revêtues.

- Pour une charge normale de 3 mN , les simulations montrent qu’un seul plot est sollicité même pour la densité de plot la plus importante (cf. figure 1.5.1.a). La réponse en déplacement est clairement désaxée du fait de la topographie du plot en contact avec la bille. La nanostructure de surface induit des contraintes de cisaillement à la base du plot (cf. figure 1.5.1.b) ;
- pour une même charge normale, mais en présence d’une composante adhésive de 2 mN , la figure 1.5.2 montre que les plots les plus proches sont cette fois sollicités. La pression de contact est alors répartie sur

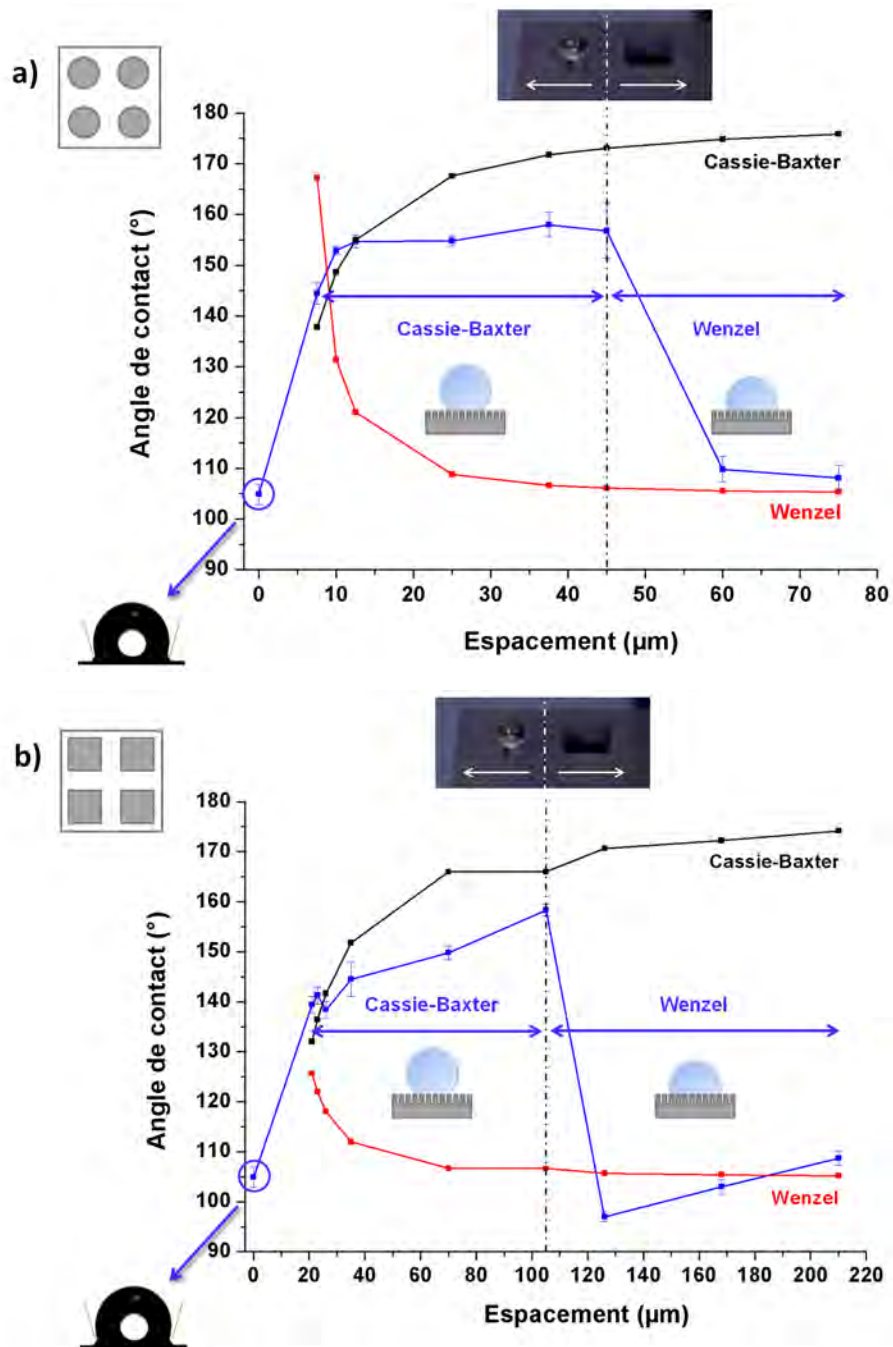


Figure 1.4.1 – Evolution de l'angle de goutte en fonction de l'espacement entre les plots (P) pour les surfaces microstructurées revêtues d'une monocouche d'OTS (courbe bleu) : (a) de la première série d'échantillons ($D = 5 \mu\text{m}$, $H = 10 \mu\text{m}$) et (b) de la deuxième série d'échantillons ($a = 14 \mu\text{m}$, $H = 10 \mu\text{m}$). Les résultats sont comparés avec les modèles de Wenzel (courbe rouge) et Cassie-Baxter (courbe noir)

la surface des plots et peut donc diminuer. Lorsque l'entraxe augmente (transition Cassie-Baxter/Wenzel), le nombre de plots en contact avec la bille diminue tout comme la composante adhésive [1] ce qui conduit à une augmentation de la pression de contact sur le plot sollicité.

En résumé, il apparaît que pour nos surfaces et nos niveaux de sollicitation, la pression de contact reste relativement indépendante de la microstructuration car l'effet de la microstructure est compensé par la composante d'adhésion. Ainsi, dans le domaine de Cassie-Baxter – *ie*, densité de plots importante – la diminution de la pression de contact par densification est compensée par une augmentation de la composante adhésive [1] alors que dans le domaine de Wenzel – densité de plots faible – l'augmentation de la pression de contact est compensée par l'absence de composante adhésive. Etudions les propriétés nanotribologiques de ces surfaces.

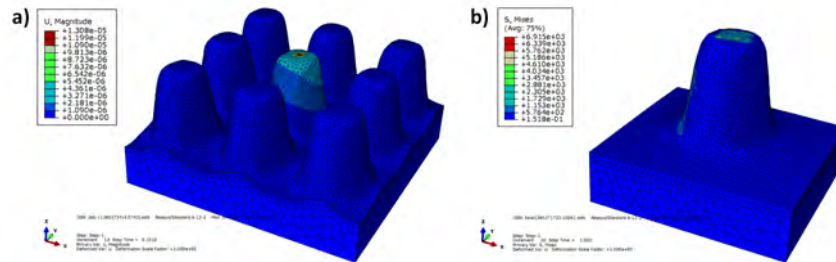


Figure 1.5.1 – Simulations numérique par éléments finis sous une faible charge de 3 mN (a) et observations des contraintes au sein du plot (b)

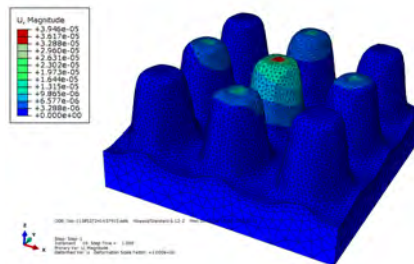


Figure 1.5.2 – Simulation numérique par éléments finis pour une charge normale de 3mN. En présence d'une composante adhésive de 2 mN, le nombre de plots sollicité augmente

1.6 Propriétés nanotribologiques des architectures multi-échelles

1.6.1 Influence de l'entraxe et de la pression de contact sur le comportement tribologique

L'influence de l'entraxe a été étudiée sur les plots de Si(111) revêtues d'OTS contre une bille en Si_3N_4 de 1,5 mm de diamètre, dans les conditions expérimentales suivantes :

- charge normale de 3 mN (Pression de contact = 0,259 GPa) ;
- taux d'humidité relative de 35% ;
- vitesse de glissement de $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$;
- distance totale de glissement de 0,2 m (soit 100 cycles).

Les figures 1.6.1 et 1.6.2 montrent l'évolution du coefficient de frottement en fonction de l'entraxe entre les plots, pour la série 1 (fig. 1.6.1) puis la 2 (fig. 1.6.2). Quelle que soit la série étudiée, deux comportements tribologiques différents sont observés en fonction de l'entraxe des plots. Ils sont indépendants de la transition entre les domaines de Cassie-Baxter et Wenzel. La transition est observée pour $P = 12,5 \mu\text{m}$ et $P = 35 \mu\text{m}$ respectivement pour la première et pour la deuxième série. Cette transition est associée à une augmentation du coefficient de frottement de 0,09 à 0,15. Ces résultats montrent que le comportement tribologique est relativement indépendant de la microstructure. Ainsi, ces évolutions semblent uniquement provenir de la variation de la pression de contact due à l'effet combiné de la composante adhésive et de la densité de plots, comme mentionné dans la section

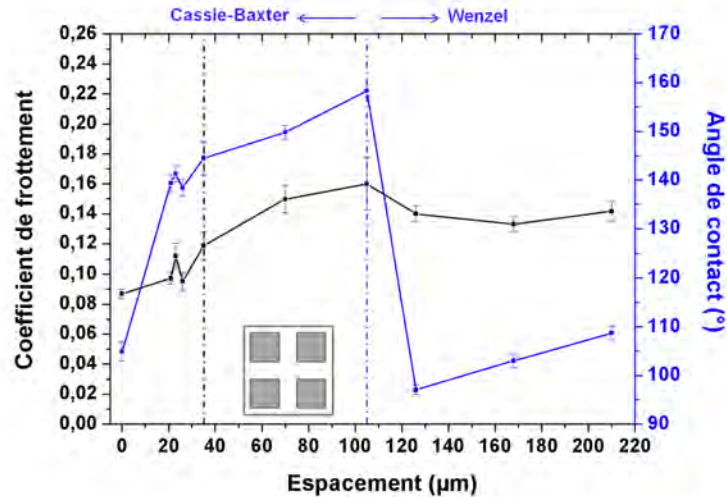


Figure 1.6.2 – Evolution du coefficient de frottement en fonction de l’entraxe entre les plots pour la série 2 ($a = 14 \mu\text{m}$, $H = 10 \mu\text{m}$) ($v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$, $F_N = 3 \text{ mN}$, $d_t = 0,2 \text{ m}$, bille : Si_3N_4 ϕ 1,5 mm)

précédente. Ces observations sont valables tant que la pression de contact ne dépasse un seuil critique qui dépend lui-même du type de microstructure. Au-delà de ce seuil de pression, les plots sont cisailés à la base en accord avec les simulations (cf. figure 1.5.1.b). De manière à modifier la composante adhésive par augmentation des forces capillaires, des essais ont été réalisés sous différents taux d’humidité.

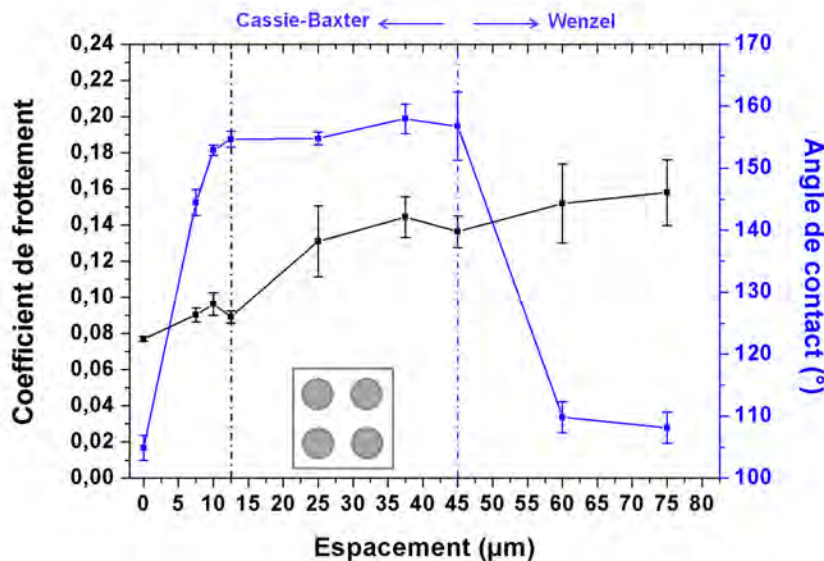


Figure 1.6.1 – Evolution du coefficient de frottement en fonction de l’entraxe entre les plots pour la série 1 ($D = 5 \mu\text{m}$, $H = 10 \mu\text{m}$) ($v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$, $F_N = 3 \text{ mN}$, $d_t = 0,2 \text{ m}$, bille : Si_3N_4 ϕ 1,5 mm)

1.6.2 Influence du taux d’humidité relative sur le comportement tribologique

La figure 1.6.3 montre l’évolution du coefficient de frottement pour différents taux d’humidité : air sec, 35 % et 65% HR pour les deux séries de microstructures. Afin d’éviter tout grippage par cisaillement des plots, la charge normale a été fixée à 3 mN. L’influence du taux d’humidité sur le coefficient de frottement n’est pas très significative pour l’ensemble des microstructures étudiées du fait de l’hydrophobicité des surfaces. Le frottement augmente d’autant plus que les surfaces sont moins hydrophobes. La présence d’une pellicule d’eau sur la surface

peut alors provoquer des dissipations visqueuses que ne compensent plus les effets de la microstructure (65% HR, domaine de Wenzel).

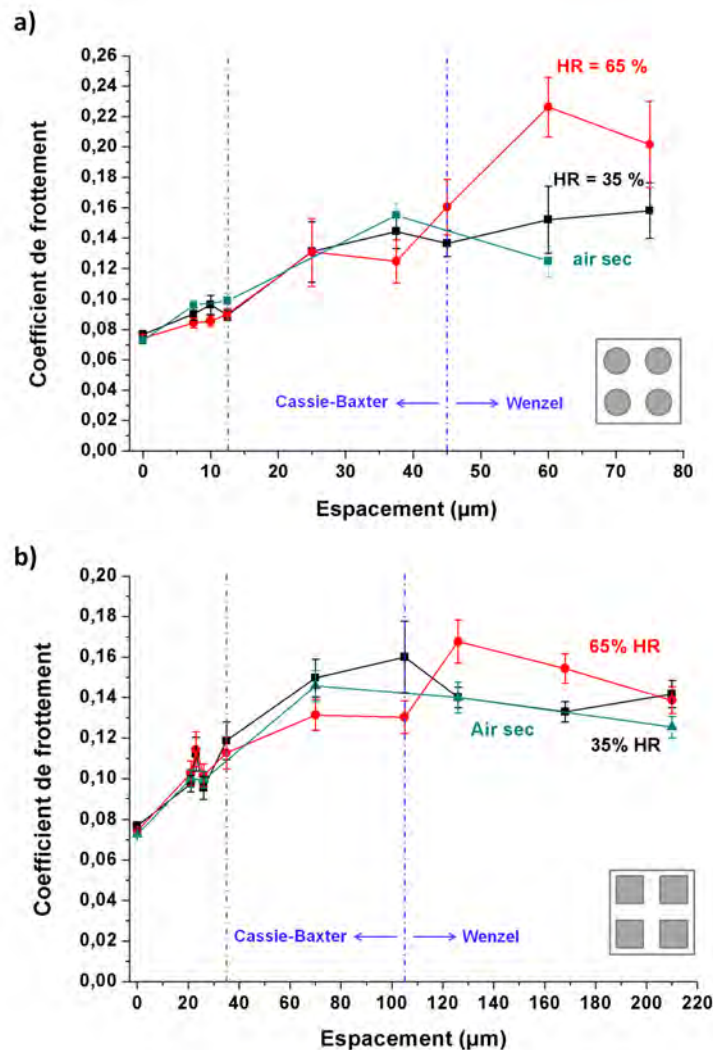


Figure 1.6.3 – Evolution du coefficient de frottement pour différents taux d’humidité : air sec, 35 % et 65% HR : a) pour la série 1 (D = 5 µm, H = 10 µm), b) pour la série 2 (a = 14 µm, H = 10 µm) ($v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$, $F_N = 3 \text{ mN}$, $d_t = 0,2 \text{ m}$, bille : Si_3N_4 ϕ 1,5 mm)

1.6.3 Influence de la distance totale de glissement

La figure 1.6.4 montre l’évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement d’une monocouche d’OTS greffée sur les substrats de Si(111) microstructurés. Les essais sont réalisés sur les surfaces les plus denses de chaque série (Bille : Si_3N_4 de 1,5 mm de diamètre, 35% HR, $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$ et $F_N = 3 \text{ mN}$). Quelle que soit la série étudiée, les essais tribologiques conduisent à une destruction de la microstructure par cisaillement brutal des plots après dégradation progressive de la monocouche. Cette usure est d’autant plus rapide que la surface des plots est réduite – *ie*, que leur rigidité est la plus faible.

Sur une distance de glissement importante, ces microstructures montrent une certaine fragilité. Afin d’y remédier, une solution consiste à inverser le motif lors de la gravure. La rigidité augmente avec l’entraxe tout en conservant des propriétés hydrophobes. Cependant, la superhydrophobie est perdue car la microstructure reste dans le domaine de Wenzel. Ces résultats prouvent cependant qu’il est possible de contrôler le frottement indépendamment des modèles de mouillabilité. Une alternative plus simple aux surfaces gravées par DRIE pourrait être obtenue par impression d’une nanostructure chimisorbée sur un substrat poli (soft-lithography by micro-contact printing).

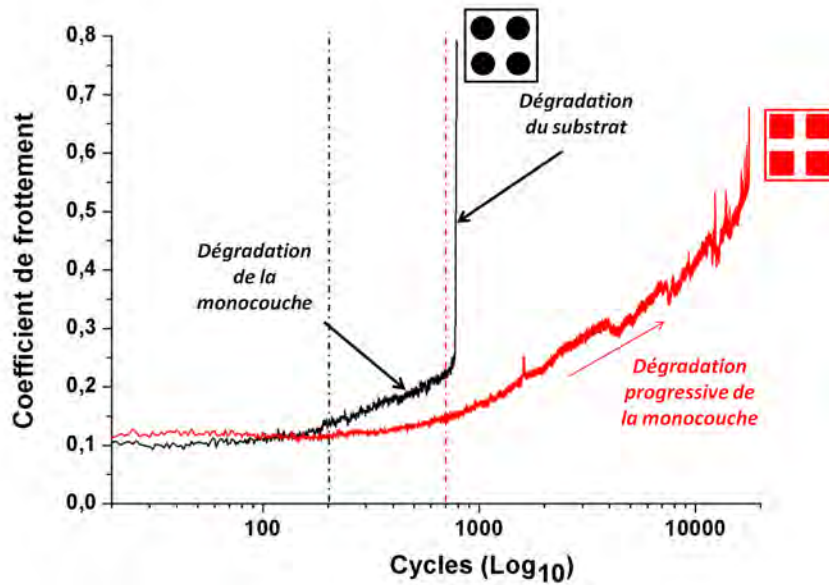


Figure 1.6.4 – Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement des surfaces des séries 1 (courbe noire : plots de $5\ \mu\text{m}$; $P = 7,5\ \mu\text{m}$; $H = 10\ \mu\text{m}$) et 2 (courbe rouge : plots de $14\ \mu\text{m}$; $P = 21\ \mu\text{m}$; $H = 10\ \mu\text{m}$) possédant la plus grande densité de plots ($F_N = 3\ \text{mN}$; $v = 1\ \text{mm.s}^{-1}$, bille : $\text{Si}_3\text{N}_4\ \phi\ 1,5\ \text{mm}$)

1.7 Nanostructure par micro-contact printing ($\mu\text{-CP}$)

Comme nous venons de le voir, la fragilité des plots est le principal inconvénient de la microstructuration DRIE. Comme les résultats tribologiques sont indépendants des modèles de mouillabilité (voir section 1.6), il est possible de diminuer la hauteur des plots pour améliorer leur résistance mécanique. Lorsque le plot est infiniment petit, le motif obtenu correspond à ce que l'on pourrait obtenir par micro-contact printing (cf. figure 1.7.1). L'avantage de cette dernière technique est d'éviter l'étape de gravure en salle blanche. Ce procédé de nano-impression utilise un moulage présentant un motif nanométrique réalisé à partir de composés polymères. En fonction du polymère employé, ce moulage peut servir à fabriquer d'autres répliques ou être utilisé, comme timbre pour le transfert de motifs. Cette dernière application est employée pour le dépôt de composés chimiques. Elle est simple, facile à mettre en œuvre et permet de transférer des molécules par contact entre les motifs topographiques du timbre et le substrat.

Dans cette section, nous étudierons le comportement tribologique de l'OTS greffée par $\mu\text{-CP}$ sur Si(100) et Si(111). Ces résultats seront comparés à ceux obtenus pour les monocouches continues déposées sur substrat poli (décrits dans le précédent rapport FIMICAP) et pour les surfaces multi-échelles précédentes (cf. section 1.6).

1.7.1 Principe de la méthode de micro-contact printing ($\mu\text{-CP}$)

La lithographie par encre moléculaire ou micro-contact printing ($\mu\text{-CP}$) [12, 13, 14, 15] permet de fonctionnaliser une surface (généralement en or ou en silicium) avec une résolution inférieure à $100\ \text{nm}$. Le principe de la technique est repris sur la figure 1.7.1.

Après avoir créé un master par photolithographie, la première étape consiste à réaliser la réplique de ce dernier, à l'aide d'un élastomère (PDMS). Le tampon (ou timbre) ainsi réalisé est alors enduit d'une « encre » à base de molécules s'organisant en monocouche (self-assembled monolayers (SAMs)), puis posé directement sur la surface du substrat pour l'étape d'impression. Les molécules se greffent à la surface pour former une monocouche auto-assemblée reproduisant le motif présent sur le tampon. Le PDMS est le polymère le plus utilisé en lithographie douce [12, 13, 14]. Ses propriétés chimiques et mécaniques lui confèrent une grande élasticité, ce qui permet un bon contact entre le polymère et le substrat ainsi qu'une bonne reproductibilité des dépôts à réaliser. Le polymère siloxane commercial, sylgard 184 (Dow Corning), a été choisi pour le moulage et la réalisation des répliques. Il est constitué de deux composants :

- un prépolymère vinylyé liquide ;
- un agent durcissant constitué d'un réticulant hydrosilane contenant un catalyseur au platine [12].

Le timbre a été créé par thermo-réticulation à partir de la base et de l'agent durcissant avec un rapport en poids

de 10 : 1. Une étape de dégazage est nécessaire pour éliminer les bulles créées dans le mélange. Le PDMS est ensuite versé sur le substrat à répliquer et laissé à durcir pendant 24 h à 25°C (figure 1.7.1).

Les wafers de silicium et le timbre en PDMS sont nettoyés par ultrasons dans un bain d'éthanol pendant 5 min. Le timbre est ensuite enduit de la solution d'encrage (OTS à 0,4 wt % dans le toluène). Il est séché par un flux d'azote puis directement posé sur la surface du substrat pendant 15 secondes. Les molécules se greffent à la surface pour former une monocouche auto-assemblée reproduisant le motif présent sur le tampon. Les substrats fonctionnalisés sont ensuite rincés avec du toluène, de l'éthanol absolu (99,9%) et de l'eau distillée pour éliminer toutes les impuretés absorbées physiquement.

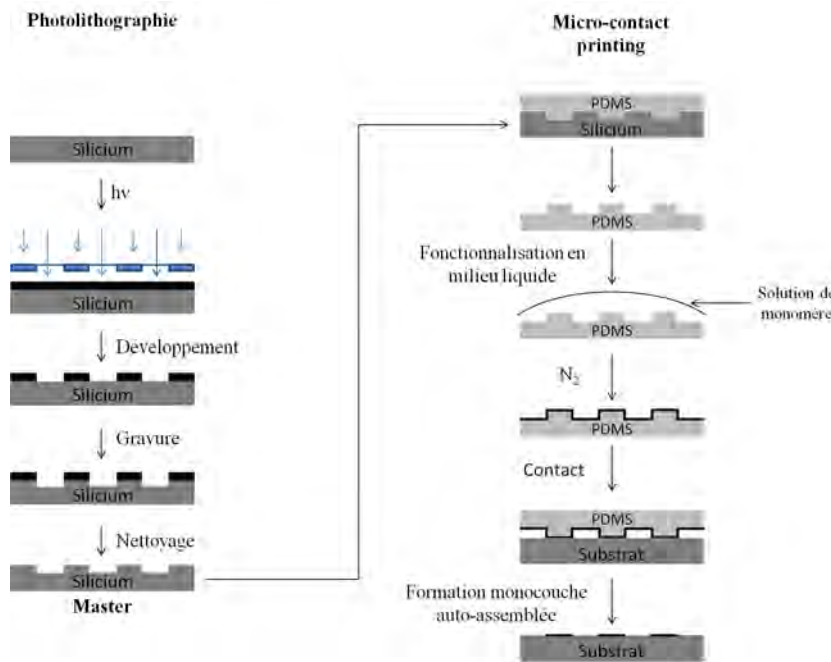


Figure 1.7.1 – Schéma du principe de Micro-Contact Printing

1.7.2 Nanostructures de base – CD et DVD

Nos nanostructures de base sont des répliques de celles présentes sur des CD et DVD vierges. Notre choix s'est porté sur ces deux surfaces car elles sont à la fois standardisées et bon marché. Ces nanostructures correspondent aux motifs périodiques en spirale représentés en figure 1.7.2.a et b montrant que la structure du DVD est deux fois plus fine que celle du CD.

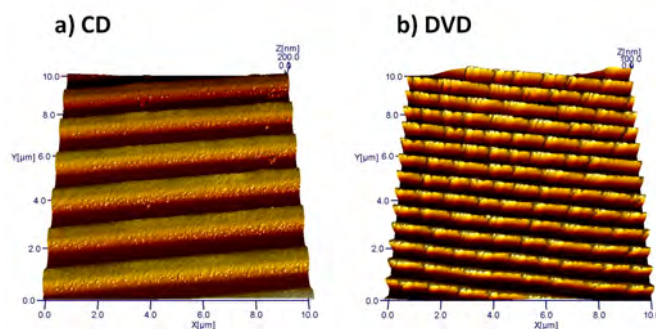


Figure 1.7.2 – Images AFM de la structure : (a) d'un CD (largeur spirale : 600 nm, P : 1,6 µm, H : 200 nm) et (b) d'un DVD (largeur spirale : 320 nm, P : 740 nm, H : 100 nm). Le DVD possède une structure plus fine que le CD [16]

1.7.3 Caractérisation des surfaces

Comme précédemment, les propriétés des monocouches d’OTS déposées par μ -CP ont été caractérisées par sonde Kelvin, mouillabilité, infrarouge et AFM.

1.7.3.1 Modification des propriétés physico-chimiques des surfaces

Les analyses par sonde Kelvin (figure 1.7.3) montrent que la DPC est comprise entre la valeur mesurée sur un wafer revêtu par une monocouche en phase vapeur et celle du wafer de référence. Cette différence de potentiel peut ici s’expliquer par le fait que les monocouches réalisées par μ -CP sont discontinues – et dépendantes du motif du timbre – au contraire de celle réalisées en phase vapeur. Par conséquent, la sonde Kelvin donne des informations concernant à la fois la discontinuité et l’épaisseur de la monocouche déposée.

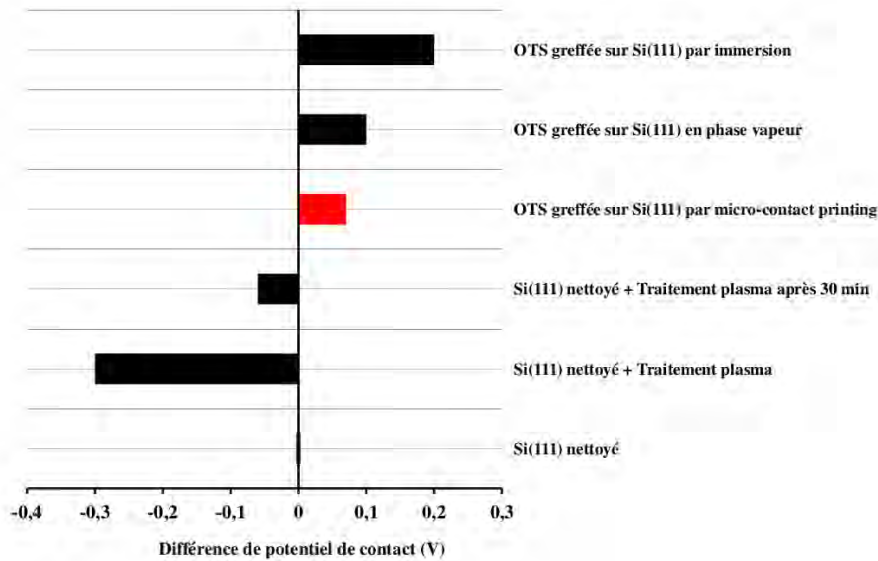


Figure 1.7.3 – Analyses d’échantillons de Si(111) à l’aide d’une sonde Kelvin

Le tableau 1.1 regroupe les valeurs d’angle de goutte obtenues en fonction de la nanostructure répliquée. Toutes les valeurs sont supérieures à 90° , confirmant la présence de l’OTS sur la surface. Lorsque la nanostructure est très dense (DVD), l’angle de contact tend vers celui de la monocouche continue. Au contraire, lorsque la nanostructure est plus espacée (CD), l’angle de goutte diminue. Ces résultats concordent avec ceux obtenus avec la sonde Kelvin : la diminution de l’angle de goutte peut être attribuée à l’influence du motif du substrat.

	Si(100)	Si(111)
Monocouche C18	$104,9 \pm 2^\circ$	$104 \pm 2^\circ$
Réplique CD	$95,3 \pm 1,5^\circ$	$97,5 \pm 2,9^\circ$
Réplique DVD	$101,8 \pm 2^\circ$	$104,3 \pm 1,1^\circ$

Tableau 1.1 – Mesures de l’angle de goutte sur différents substrats de silicium

1.7.3.2 Qualité du greffage et homogénéité du dépôt

La qualité du greffage a été vérifiée par spectroscopie IRRAS. La discontinuité et l’homogénéité des monocouches d’OTS ont été étudiées par AFM. Les images topographique (figure 1.7.4.a) et en phase (figure 1.7.4.b) montrent les motifs périodiques greffés sur la surface : une alternance de zones revêtues d’OTS (structure mushroom) et de zones non revêtues (silicium). Ceci est en accord avec les observations d’Arslan *et al.*[17] ainsi que de Perl *et al.* [12] expliquant que la méthode μ -CP conduit à la chimisorption spontanée des molécules à la surface du substrat.

Les monocouches d’OTS obtenues par cette méthode seront dorénavant nommées monocouches discontinues par contraste avec les monocouches continues observées sur les substrats polis.

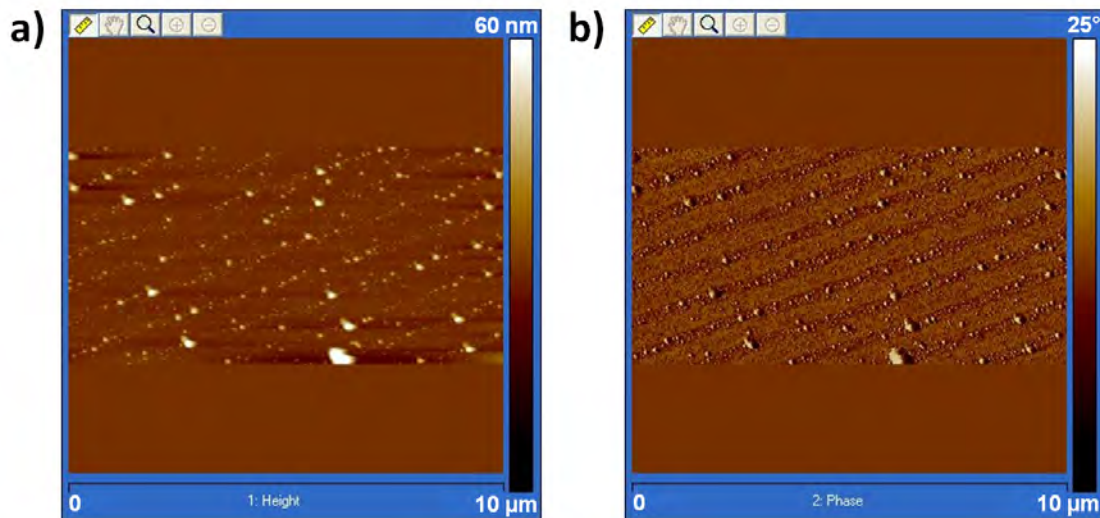


Figure 1.7.4 – Images AFM d’une monocouche de C18 hétérogène déposée sur Si(111), en topographie (a) et en phase (b), observées en mode tapping (zones revêtues : 320 nm, zones non revêtues : 450 nm)

1.7.4 Propriétés nanotribologiques des monocouches discontinues

La figure 1.7.5 montre les évolutions du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour différentes surfaces discontinues présentant différents motifs (traits pointillés) :

- une surface de silicium revêtue d’OTS par μ -CP à l’aide de la réplique du CD ;
- deux surfaces de silicium revêtues d’OTS par μ -CP présentant les même motifs que les surfaces microstructurées.

Les surfaces discontinues présentent des comportement en frottement bien meilleurs que les surfaces microstructurées revêtues d’OTS étudiées à la section 1.6 et reportées dans la figure 1.7.5 en traits pleins. Le coefficient de frottement reste stable et faible même pour des pressions de contact plus importantes. Il est à noter que toutes les surfaces revêtues d’une monocouche discontinue ont un comportement tribologique similaire quelle que soit le motif réalisé et l’orientation cristallographique du substrat de silicium. Ce comportement est probablement lié à la taille de la bille qui génère une aire de contact supérieure à l’espacement entre les motifs. Ceci est confirmé par la courbe en pointillée rouge qui présente les motifs les plus espacés et le frottement le plus faible. Il faudra adapter le motif en fonction de la taille du frotteur et de la pression appliquée.

Le comportement des monocouches discontinues est ensuite comparé à celui des monocouches continues déposées sur substrat poli (figure 1.7.6). Là encore, le coefficient de frottement est indépendant du motif réalisé lorsque le nombre de cycle est relativement faible. Vu la taille de l’aire de contact sous la bille, tout se passe comme si la couche était continue pour les motifs nanométriques (CD et DVD). Voyons ce qu’il en est pour un nombre de cycles plus important.

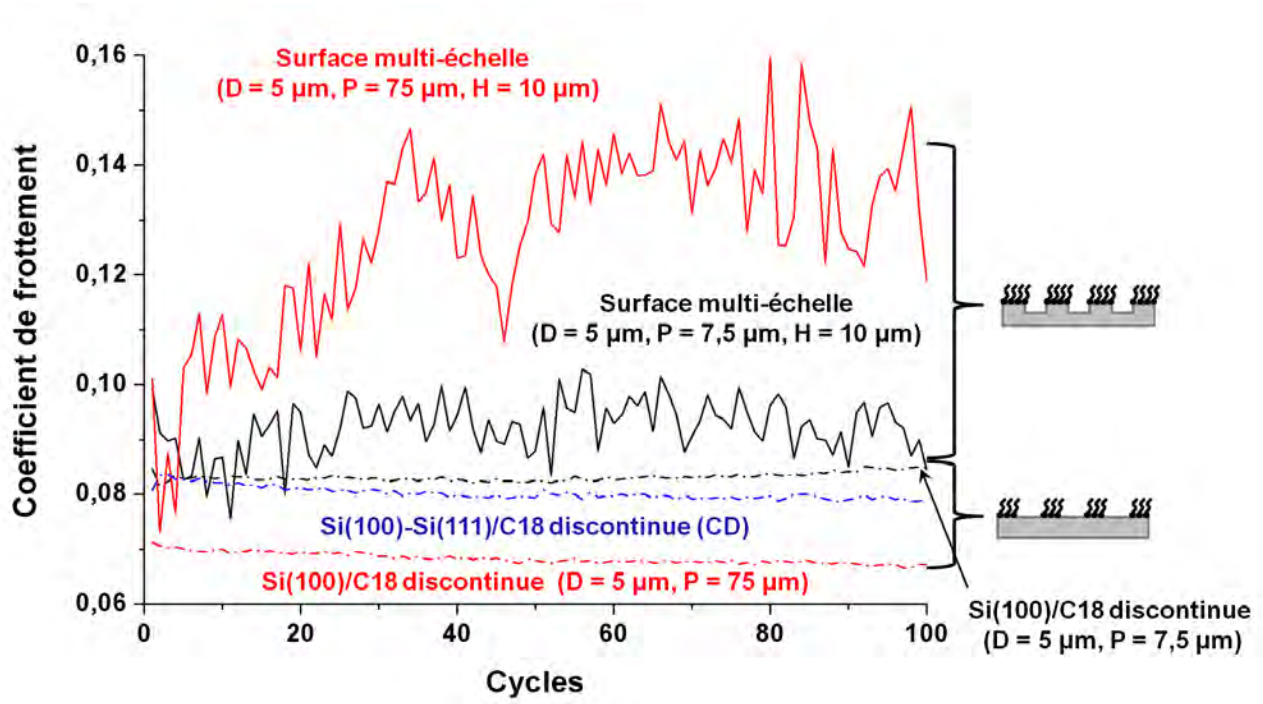


Figure 1.7.5 – Evolution du coefficient de frottement de monocouches d’OTS discontinues greffées sur des wafers polis de Si(100)/Si(111) (bille Si₃N₄ : $\phi = 4$ mm, $v = 1$ mm.s⁻¹, $F_N = 70$ mN, $d = 0,2$ m soit 100 cycles, HR = 35%) et de deux surfaces multi-échelles composées de motifs cylindres ($D = 5$ µm ; $P = 7,5$ et 75 µm ; $H = 10$ µm, courbe noire et rouge) ($F_N = 3$ mN ; $v = 1$ mm.s⁻¹, bille : Si₃N₄ ϕ 1,5 mm). Le comportement des monocouches discontinues greffées sur Si(111) est similaire à celui observé sur Si(100).

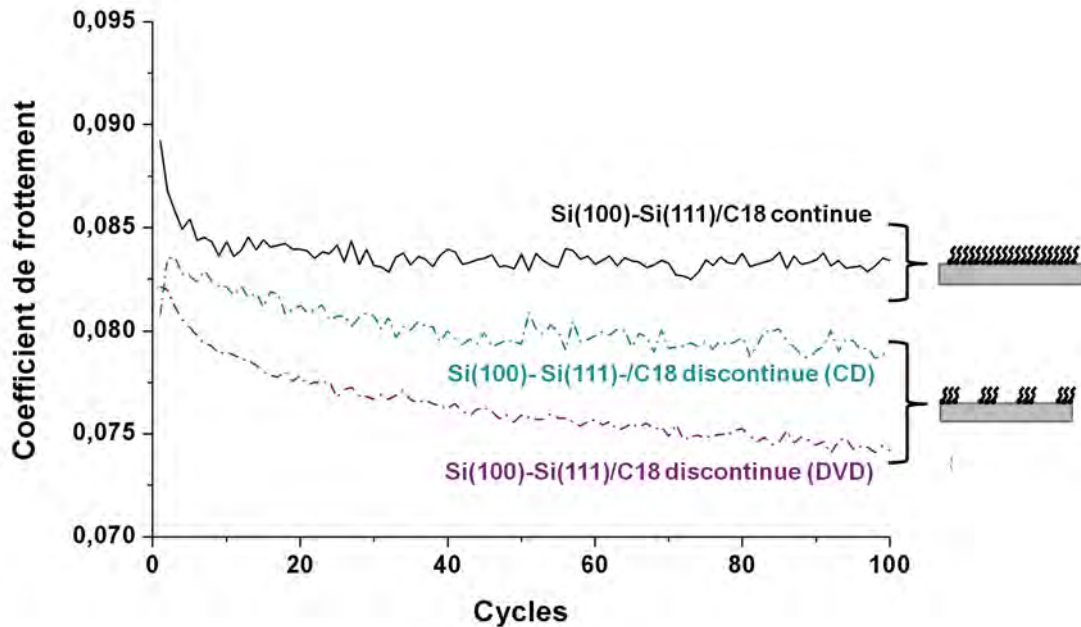


Figure 1.7.6 – Evolution du coefficient de frottement de monocouches d’OTS (discontinue et continue) greffées sur des wafers polis de Si(100) et Si(111) (bille Si₃N₄ : $\phi = 4$ mm, $v = 1$ mm.s⁻¹, $F_N = 70$ mN, $d = 0,2$ m soit 100 cycles, HR = 35%)

La figure 1.7.7 compare l'évolution du comportement tribologique de monocouches discontinues et continues sur 20 000 cycles. L'effet de l'anisotropie cristallographique sur l'usure est à nouveau visible au-delà des 1000 premiers cycles. Le comportement tribologique du Si(111) revêtu est indépendant du nombre de cycle et du motif du fait de ses excellentes propriétés mécaniques et physico-chimiques [18, 19, 20]. Par contre le comportement du Si(100) se dégrade rapidement et dépend du motif de la monocouche. Une monocouche continue conduit, dès les 1000 premiers cycles, au grippage après dégradation rapide de celle-ci, alors qu'une monocouche discontinue retarde l'apparition du grippage par une dégradation plus progressive. Il ressort que l'occurrence du grippage est bien liée au motif greffé : plus les motifs sont espacés (dans la limite de l'aire de contact sous la bille) plus le seuil de grippage est repoussé vers les plus grandes distances de glissement. Dans le précédent rapport FIMICAP, nous avons vu que le grippage du Si(100) était dû à un cisaillement dans le substrat car la résistance de la liaison Si-Si était plus faible que celle de la liaison Si-O-Si lorsqu'elles sont étirées sous la bille. Par ailleurs il est bien connu que ces molécules sont enchevêtrées au sein des monocouches [21]. Plus la couche est dense, plus important sera le nombre de molécules impliquées dans le mécanisme d'arrachement du fait de cet enchevêtrement. Au contraire, si la couche est discontinue, avec un espacement suffisamment important pour éviter l'enchevêtrement entre les molécules des motifs voisins, le nombre de molécules impliquées dans ce mécanisme d'arrachement est alors plus faible. Cela génère une contrainte de cisaillement plus faible dans le substrat comme le montre la figure 1.7.8. Ainsi lorsque la monocouche discontinue est endommagée, seule une petite zone est dégradée. L'arrachement des molécules ne peut donc pas se propager aux régions voisines, car aucune interaction n'est possible entre ces molécules et celles des régions voisines. En cas d'arrachement, le grippage reste confiné sur une zone restreinte définie par le motif (cf. figure 1.7.8).

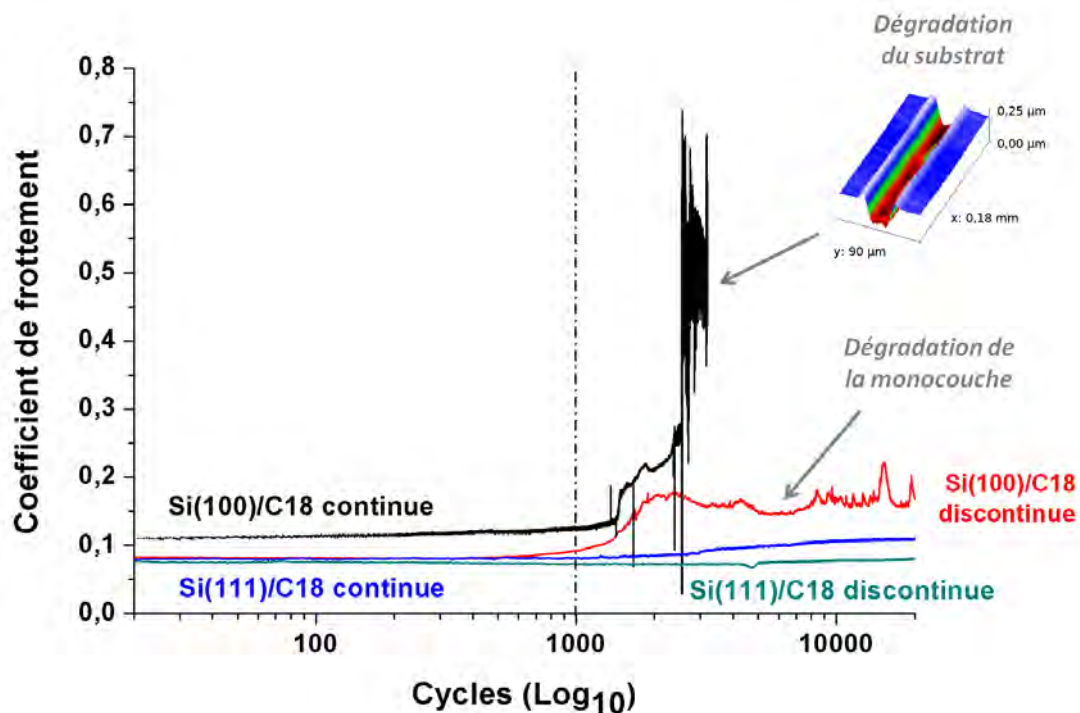


Figure 1.7.7 – Evolution du coefficient de frottement pour une longue distance de glissement, de monocouches d'OTS discontinues (réplique DVD, courbe rouge) et continues (courbe noire) sur Si(100)/Si(111) poli ($F_N = 70 \text{ mN}$, $v = 1 \text{ mm.s}^{-1}$, bille : $\text{Si}_3\text{N}_4 \phi 4 \text{ mm}$)

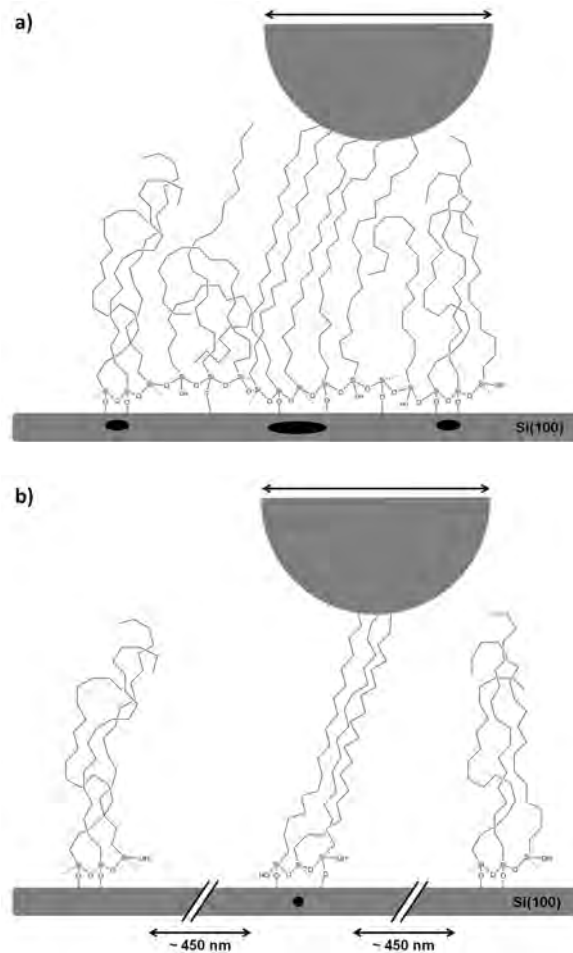


Figure 1.7.8 – Représentation schématique du comportement nanotribologique d'une monocouche continue (a) et discontinue (b) d'OTS greffée sur Si(100) poli

1.8 Conclusions

Dans ce rapport, différents types de structures multi-échelles ont été réalisés et étudiés en nanotribologie : ie, surfaces à plots périodiques et surfaces nano-imprimées. De cette étude, il ressort que :

- lors du dépôt par voie liquide, le temps d'immersion nécessaire pour obtenir une monocouche homogène dépend fortement de la microstructure du substrat. Ces défauts provoquent des instabilités dans le frottement et dans l'usure. Un dépôt réalisé sous vide et en phase vapeur permet d'éviter ces inconvénients en obtenant (i) des monocouches plus fines et homogènes, et (ii) des comportements tribologiques plus reproductibles ;
- pour les surfaces microstructurées par DRIE, le comportement tribologique est complètement découplé du comportement en mouillabilité. Le comportement en frottement est le fruit du couplage entre rigidité des plots et force d'adhésion, tous deux corrélés avec l'espacement entre plots ;
- des structures similaires ont été réalisées par micro-contact printing de manière à supprimer les effets de rigidité des plots. Sur de faibles distances de glissement, le comportement tribologique est indépendant du motif réalisé et du choix de l'orientation cristallographique. Sur de longues distances de glissement, l'anisotropie en frottement et usure liée à l'orientation cristallographique réapparaît. L'usure est moins importante sur les couches discontinues que sur les couches continues. En effet, le comportement du Si(100) revêtu d'une couche discontinue n'atteint pas le grippage, contrairement au Si(100) revêtu d'une couche continue. Le motif imprimé permet donc de contenir l'usure car l'endommagement du film discontinu ne peut se propager dans le substrat et aux régions voisines de la monocouche ;
- il est intéressant de noter que le comportement nanotribologique de ces couches imprimées pourraient être contrôlé localement par un stimulus thermique car le comportement tribologique de ces molécules est très sensible à la température (voir rapport FIMICAP n°1) ;
- la sonde Kelvin achetée lors de ce projet apparaît comme une technique intéressante pour caractériser les monocouches. Elle semble être une alternative plus simple à l'AFM car elle nous renseigne à la fois sur

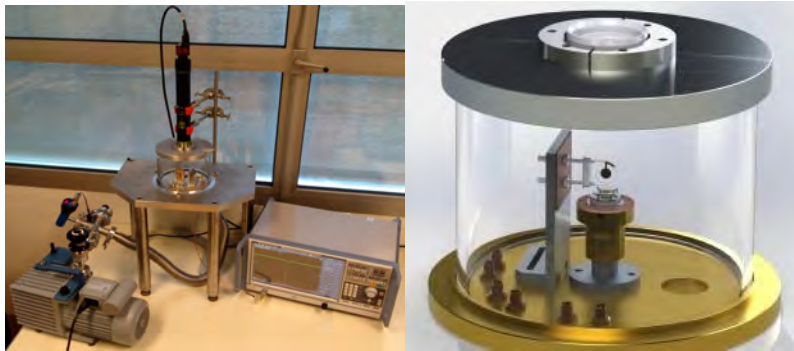


Figure 1.8.1 – Nanotribomètre sous vide à résonateur à Quartz (QCR-NTR) développé dans le cadre du projet FIMICAP

l'épaisseur et la discontinuité du film. De plus, elle pourrait donner une réponse quantitative après un étalonnage approprié (eg. calibration sur un échantillon d'HOPG : Highly Ordered Pyrolytic Graphite).

- les premiers résultats obtenus par micro-contact printing (μ -CP) ouvre une nouvelle voie d'étude intéressante pour réaliser des surfaces nanostructurées et tribo-actives. Nous avons vu que le comportement tribologique des monocouches discontinues n'était pas influencé par l'entraxe entre les motifs du fait de l'aire de contact importante entre la bille et la surface. Il serait intéressant d'étudier ce type de motifs pour des entraxes plus importants ou avec des billes de diamètres plus faible. Pour étudier le glissement de micro/nanobilles sur les surfaces revêtues présentant des motifs périodiques dont l'entraxe est nanométrique, un nouveau nanotribomètre sous vide a été développé et réalisé dans le cadre du projet FIMICAP (Fig. 1.8.1). Il utilise un résonateur à quartz comme actionneur et est actuellement validé par un stagiaire MASTER ERASMUS.

1.9 Production scientifique réalisée dans le cadre du projet FIMICAP

1.9.1 Articles internationaux avec comité de lecture

- Ph. Stempflé, A. Besnard, N. Martin, A. Domatti, J. Takadoum, *Tribology Int.* 59 (2013) 67–78
- A. Domatti, Ph. Stempflé, P. Carrière, J. Takadoum, *Tribology Letters* 51 (2) 207-218, (2013)
- Ph. Stempflé, A. Domatti, H. A. Dang, J. Takadoum, *Mechanical and Chemical Wear components in Environmental Multi-asperity Nanotribology*, *Tribology Int.* JTRI_3376, in press
- Ph. Stempflé, *Mesure in situ de l'usure en nanotribologie multi-aspérités, in Topographie des surfaces et interactions multi-échelles*, edited by J. Takadoum, H. Zahouani, Hermes sciences, (2014) in press
- T. Leblois, A. Domatti, *Procédé de lithographie et gravure chimique : principes et exemples d'applications*, in *Topographie des surfaces et interactions multi-échelles*, edited by J. Takadoum, H. Zahouani, Hermes sciences, (2014), in press

1.9.2 Actes de congrès avec comité de lecture

- Ph. Stempflé, J. Takadoum, R. Kouitat Njiwa, *Proc. EcoTrib 2011*, Vienna, AUSTRIA,
- A. Domatti, Ph. Stempflé, P. Carrière, J. Takadoum, *Proc. NORDTRIB 2012*, Trondheim, NORWAY.

1.9.3 Conférences internationales

- Ph. Stempflé, A. Besnard, N. Martin, A. Domatti, J. Takadoum, *Int. Conf. Leeds-Lyon Symposium on Tribology 2011*, Lyon, FRANCE
- Ph. Stempflé, J. Takadoum, R. Kouitat Njiwa, *Int. Conf. EcoTrib 2011*, Vienna, AUSTRIA
- A. Domatti, Ph. Stempflé, P. Carrière, J. Takadoum, *Int. Conf. NORDTRIB 2012*, Trondheim, NORWAY
- Ph. Stempflé, H. A. Dang, A. Domatti, J. Takadoum, *Int. Conf. TriboLyon 2013*, Lyon, FRANCE

1.9.4 Encadrement de stagiaire MASTER

- Edgard Vilaseca Canal, Stage MASTER ERASMUS « *Design & Validation of a Quartz-Crystal Resonator Nanotribometer* » Fev. Juil 2014

Bibliographie

- [1] B. Bhushan and Y.C. Jung. Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity. *Ultramicroscopy*, 107(10–11) :1033 – 1041, 2007.
- [2] M. Nosonovsky and B. Bhushan. *Multiscale Dissipative Mechanisms and Hierarchical Surfaces*. Berlin Heidelberg : Springer, 2008. [ISBN : 978-3-540-78424-1, p. 277].
- [3] Y.J. Jung and B. Bhushan. Wetting transition of water droplets on superhydrophobic patterned surfaces. *Scripta Materialia*, 57(12) :1057 – 1060, 2007.
- [4] B. Bhushan, T. Kasai, G. Kulik, L. Barbieri, and P. Hoffmann. Afm study of perfluoroalkylsilane and alkylsilane self-assembled monolayers for anti-stiction in mems/nems. *Ultramicroscopy*, 105 :176 – 188, 2005.
- [5] N.S. Tambe and B. Bhushan. Nanotribological characterization of self-assembled monolayers deposited on silicon and aluminium substrates. *Nanotechnology*, 16(9) :1549, 2005.
- [6] R. Arvind Singh, E-S. Yoon, H-G. Han, and H. Kong. Friction behaviour of chemical vapor deposited self-assembled monolayers on silicon wafer. *Wear*, 262(1-2) :130 – 137, 2007.
- [7] J. Dong, A. Wang, K.Y. Simon Ng, and G. Mao. Self-assembly of octadecyltrichlorosilane monolayers on silicon-based substrates by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 515(4) :2116 – 2122, 2006.
- [8] S. Vidyala, W. Asghar, and S. Iqbal. Porous organic nanolayers for coating of solid-state devices. *Journal of Nanobiotechnology*, 9(1) :18, 2011.
- [9] O. Favrat. *Méetrologie de la propreté de surface par sonde locale*. PhD thesis, Université de Franche-Comté, 2011.
- [10] O. Pantalé. An object-oriented programming of an explicit dynamics code : application to impact simulation. *Advances in Engineering Software*, 33(5) :297 – 306, 2002.
- [11] Ph. Stempflé, O. Pantalé, T. Djilali, R. Kouitat Njiwa, X. Bourrat, and J. Takadoum. Evaluation of the real contact area in three-body dry friction by micro-thermal analysis. *Tribology International*, 43(10) :1794 – 1805, 2010.
- [12] A. Perl, D.N. Reinhoudt, and J. Huskens. Microcontact printing : Limitations and achievements. *Advanced Materials*, 21(22) :2257–2268, 2009.
- [13] K. Mougín and H. Haidara. Nanoscale friction of self-assembled monolayers. In Enrico Gnecco and Ernst Meyer, editors, *Fundamentals of Friction and Wear*, NanoScience and Technology, pages 619–645. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [14] A.P. Quist, E. Pavlovic, and S. Oscarsson. Recent advances in microcontact printing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(3) :591–600, 2005.
- [15] D. Qin, Y. Xia, and G.M. Whitesides. Soft lithography for micro-and nanoscale patterning. *Nature protocols*, 5(3) :491 – 502, 2010.
- [16] <http://mly.chem.uga.edu/nanogallery.htm>.
- [17] G. Arslan, M. Özmen, I. Hatay, I.H. Gübbük, and M. Ersöz. Microcontact printing of an alkylsilane monolayer on the surface of glass. *Turkish Journal of Chemistry*, 32 :313–321, 2008.
- [18] R.J. Jaccodine. Surface energy of germanium and silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 110(6) :524–527, 1963.
- [19] J. Kim. Why is (111) silicon a better mechanical material for mems? *Euroensors XV 1*, pages 662–665, 2001.
- [20] M.N. Gardos. Tribological behavior of polycrystalline and single-crystal silicon. *Tribology Letters*, 2(4) :355–373, 1996.
- [21] N.D. Spencer. Lubricating surfaces with polymer brushes. 2012. 15th Nordic Symposium on Tribology, NORDTRIB 2012.