

Instrumentation immergée des matériaux cimentaires par des micro-transducteurs ultrasoniques à nanotubes de carbone : perspectives pour le contrôle non destructif in-situ de durabilité

Bérengère Lebental

▶ **To cite this version:**

Bérengère Lebental. Instrumentation immergée des matériaux cimentaires par des micro-transducteurs ultrasoniques à nanotubes de carbone : perspectives pour le contrôle non destructif in-situ de durabilité. Autre. Université Paris-Est, 2010. Français. ⟨NNT : 2010PEST1071⟩. ⟨pastel-00574780v2⟩

HAL Id: pastel-00574780

https://pastel.hal.science/pastel-00574780v2

Submitted on 25 Oct 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

N° d'ordre : Année 2010

THÈSE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS-EST
Ecole Doctorale : Sciences, Ingénierie et Environnement
Spécialité : Génie Civil

par

Bérengère LEBENTAL

Ingénieur des Ponts, Eaux et Forêts

Instrumentation immergée des matériaux cimentaires par des micro-transducteurs ultrasoniques à nanotubes de carbone:

Perspectives pour le contrôle non destructif *in-situ* de durabilité

Soutenance le 12 Octobre 2010
devant le jury composé de :

RAPPORTEURS:	M. Bernard DREVILLON	LPCIM, Ecole Polytechnique, Palaiseau
	M. Roger OHAYON	LMSCC, CNAM, Paris
EXAMINATEURS:	M. Paul ACKER	LAFARGE, Centre de recherche, Isle d'Abeau
	M. Vincent DERYCKE	LEM, CEA-IRAMIS, Saclay
DIRECTEUR DE THESE:	M. Frédéric BOURQUIN	LCPC, Paris
CONSEILLERE D'ETUDES:	Mme. Anne GHIS	LCFE, CEA-LETI, Minatec, Grenoble

Thèse préparée au Laboratoire Capteurs Fonctionnalisation et Environnement du CEA-LETI/DSIS
et dans la section Physique et Instrumentation du LCPC/MACS

Résumé

Instrumentation immergée des matériaux cimentaires par des micro-transducteurs ultrasoniques à nanotubes de carbone : Perspectives pour le contrôle non destructif *in-situ* de durabilité.

Le contrôle non destructif *in-situ* de durabilité des matériaux cimentaires est essentiel à la prédiction et la prévention des défauts de fonctionnement des constructions. Alors que les dégradations, et donc la perte de durabilité, des matériaux cimentaires sont déclenchées et contrôlées par les caractéristiques et les évolutions de leur microporosité, il n'existe pas à notre connaissance de méthode non destructive d'instrumentation *in-situ* de la microporosité elle-même.

Nous proposons un concept innovant d'évaluation de la durabilité des matériaux cimentaires fondé sur l'instrumentation *in-situ* de leur microstructure. La méthode repose sur l'investigation ultrasonore haute fréquence de micropores individuels au moyen de micro-transducteurs ultrasoniques capacitifs (μ-cMUT) immergés en grand nombre dans le matériau. Le dispositif proposé pour répondre aux multiples contraintes applicatives et technologiques est un μ-cMUT dont la plaque vibrante est constituée d'une couche mince de nanotubes de carbone monoparoi densément alignés.

Nous avons traité la question de la pertinence de ce principe d'instrumentation en modélisant par un problème élasto-acoustique microfluidique l'interaction entre la plaque vibrante d'un μ-cMUT et le fluide, air ou eau, contenu dans un pore de taille micrométrique. La spécificité du modèle réside dans la prise en compte du comportement dissipatif du fluide. La résolution de ce problème couplé a nécessité le développement d'une méthode numérique *ad-hoc*. Nous avons constaté numériquement que la dissipation cause une diminution des fréquences de résonance. La couche limite a une épaisseur importante par rapport à la taille du domaine. Les amplitudes de vibration des plaques sont particulièrement sensibles au contenu des pores et à la géométrie des pores remplis d'eau. Nous en avons déduit que les μ-cMUT proposés pourraient être pertinents dans les matériaux cimentaires pour le suivi de l'hydratation, pour la détection des dégradations et le suivi de leur évolution.

Pour étudier la faisabilité d'un μ-cMUT à nanotubes opérationnel à haute fréquence dans l'air et l'eau, nous avons tout d'abord réalisé par diélectrophorèse des dépôts denses et minces de nanotubes bien alignés. Un des dépôts est monocouche, ce qui constitue une performance remarquable pour un dépôt par diélectrophorèse. Nous avons ensuite suspendu les nanotubes, obtenant ainsi des membranes rigides et longues. L'épaisseur de ces membranes suspendues est particulièrement faible et leur facteur de forme particulièrement élevé par rapport à l'état de l'art des cMUT. Nous avons enfin montré par vibrométrie laser que les membranes vibrent à basse fréquence avec des amplitudes atteignant 5 nm pic-à-pic. Il s'agit à notre connaissance de la première mise en évidence de vibrations de nanotubes de carbone monoparoi par vibrométrie laser. Ces résultats démontrent une brique de base essentielle de l'étude complète de faisabilité du dispositif imaginé. Ils indiquent aussi la faisabilité à court terme de microdétecteurs d'air pour le suivi de la microporosité gazeuse des matériaux cimentaires.

En regroupant ainsi une étude numérique de pertinence et une étude technologique de faisabilité, la thèse constitue une contribution significative à la mise au point d'une nouvelle méthode de suivi de durabilité de matériaux cimentaires fondé sur l'immersion au cœur du matériau d'un grand nombre de microcapteurs intégrant des nanotechnologies.

Mots clés : Contrôle non destructif, matériaux cimentaires, nanotubes de carbone, durabilité, microporosité, ondes ultrasonores.

Abstract

Instrumentation of cementitious materials by embedded ultrasonic micro-transducers made of carbone nanotubes : Prospects for *in-situ* non-destructive testing of durability.

In-situ non-destructive testing of durability in cementitious materials is essential to the early prediction and prevention of structural failures. Whereas degradations in cementitious materials, and henceforth durability loss, are brought about and controlled by the characteristics and evolutions of microporosity, there isn't to our knowledge any method for the *in-situ* non-destructive testing of microporosity itself.

To evaluate *in-situ* the durability of cementitious materials, we put forward an innovative concept based on *in-situ* instrumentation of their microstructure. Individual micropores are to be probed by high-frequency ultrasonic waves generated and detected by capacitive ultrasonic microtransducers (μ-cMUT) embedded in large number within the material. The vibrating plate of the μ-cMUT devices is to be made of a thin layer of densely aligned single-walled carbon nanotubes, in order for the devices to satisfy the applicative and technological requirements.

Relevance of this instrumentation method has been studied : we have used an elasto-acoustical model to describe the interaction between the vibrating plate of a μ-cMUT device and the fluid (water or air) filling a pore of micrometric size. The specificity of this model lies in the integration of fluid viscosity. It has required us to develop *ad-hoc* solving techniques. We have found out numerically that in this problem dissipation leads to a decrease in resonance frequency compared to non-viscous acoustics. The boundary layer is large compared to the domain size. The vibration amplitudes of the plate are very sensitive to pore content and to water-filled pore geometry. We have deduced from these results that the μ-cMUT devices we envision may be relevant to study hydration and to monitor degradations in cementitious materials.

Feasibility of a high-frequency, nanotubes-based μ-cMUT device operating in water or air has also been evaluated : using first a dielectrophoretic deposition technique, we have made thin, dense membranes of well-aligned nanotubes. One of our depositions reaches mono-layer thickness, which is remarkable for dielectrophoretic depositions. We have suspended the nanotubes, thus obtaining long and rigid membranes. They are very thin and have a high form factor compared to state-of-the-art cMUT devices. Finally, we have used laser vibrometry to observe membrane vibrations. Membrane vibration amplitudes reach 5 nm at low frequency. As far as we know, it is the first time vibrations of carbon nanotubes have been successfully observed with laser vibrometry. These results prove that we have overcome one of the most significant technological bottle-neck of the whole feasibility study. Moreover, they indicate short-term feasibility of air microdetectors that could be valuably employed to monitor gaseous microporosity in cementitious materials.

By associating a numerical study on relevance and a technological study on feasibility, this work contributes significantly to the development of a new durability monitoring method for cementitious materials. Central to this method is the use of a large number of embedded microsensors integrating nanotechnologies.

Keywords : Non-destructive testing, cementitious materials, carbon nanotubes, durability, microporosity, ultrasonic waves.

Remerciements

J'ai eu la chance d'être très entourée pendant cette thèse. Je tiens à remercier dans ces quelques lignes toutes les personnes qui ont fait de ces trois ans un moment agréable et riche. La première d'entre elle est Anne Ghis, qui m'a non seulement guidée, formée et encouragée, mais qui a aussi supporté ce projet depuis sa naissance.

Je souhaite aussi remercier Frédéric Bourquin d'avoir accepté il y a trois ans d'encadrer ces travaux et pour les avoir depuis toujours soutenus énergiquement. Je suis très reconnaissante à Jean-Marie Caussignac et Elisabeth Delevoye d'avoir participé avec tant d'énergie et tant d'idées nouvelles au comité de suivi de ma thèse, enrichissant ainsi ce projet au quotidien.

Mes pensées vont également à Olivier Coussy. J'aurais souhaité qu'il puisse lire ce manuscrit, puisque c'est grâce à son soutient enthousiaste auprès de la direction scientifique de l'ENPC que ce projet a pu voir le jour.

Je remercie bien sûr Roland Blanpain et Frédéric Bourquin de m'avoir accueillie dans leur département respectif du LETI et du LCPC, et Dominique Vicard d'avoir su mené à bien avec une bonne humeur communicative les démarches administratives rébarbatives que ma thèse tri-organismes a nécessitées. Ma gratitude va également à Véronique Mourier et Marie Escude d'une part, à David Peyrade et l'équipe COLONA d'autre part, ainsi qu'à toute l'équipe d'animation de la PTA pour m'avoir accueillie et formée sur leurs équipements respectifs.

Je remercie vivement Sébastien Sanaur, de nous avoir mis, Anne et moi, sur la piste de la diélectrophorèse ; Pascale Chenevier, de nous avoir formées aux techniques de manipulation de nanotubes qu'elle a développées au LEM ; Jean-Marc Fabbri, de nous avoir aidées avec bonne humeur à surmonter toutes les difficultés technologiques que nous avons rencontrées ; Sergio Nicoletti, de nous avoir donné des circuits de tests et d'avoir participé si activement à la réalisation de nouveaux circuits ; Alexandre Siligaris, de nous avoir aidées à concevoir ces nouveaux circuits ; Pierre Chainais, d'avoir bien voulu développer pour nous le code de traitement d'images ; Nicolas Chevalier, de sa participation aux expériences AFM ; et enfin Philippe Renaux, d'avoir réalisé les expériences de vibrométrie laser.

Je remercie aussi chaudement Luiz Acauan, Ariane Meguekam et Nawres Sridi pour leur contribution à cette étude en tant que stagiaires. Co-encadré par Sébastien, Luiz a ouvert pour nous la voie de la diélectrophorèse des nanotubes ; Ariane a l'année suivante réalisé un travail énorme sur l'étude systématique des conditions de dépôt par diélectrophorèse ; cette année, Nawres prépare la voie vers la détection électrique des vibrations avec une énergie impressionnante.

Merci également aux équipes de l'ex-LFM2N et du nouveau LCFE ainsi qu'à la section PI du LCPC/MACS pour leur bonne humeur, leurs conseils et leur compagnie.

Pour conclure, merci à Patou, à ma famille et à mes amis pour leur accompagnement.

Sommaire

Résumé **3**

Abstract **5**

Remerciements **7**

Table des matières **7**

Synopsis **15**

I Contexte : Nanosciences et nanotechnologies en génie civil **19**
I.1 Introduction **23**
I.2 Implantation des nanosciences et nanotechnologies en construction **25**
I.2.1 Introduction . . . 25
I.2.2 Innovations par les « nano » en construction . . . 25
I.2.3 Les « nano » pour améliorer les matériaux de construction . . . 26
I.2.4 Les « nano » dans l'instrumentation des matériaux de construction . . . 29
I.2.5 Conclusion . . . 30
I.3 La durabilité dans les matériaux cimentaires vue sous l'angle des nanosciences **31**
I.3.1 Introduction . . . 31
I.3.2 La durabilité en génie civil . . . 31
I.3.3 La durabilité aux échelles micro et nanométriques . . . 34
I.3.4 Evaluation de la durabilité . . . 36
I.3.5 Conclusion . . . 39
I.4 Conclusion **41**

II Objectif : Instrumentation *in-situ* de durabilité par des microcapteurs **43**
II.1 Introduction **47**
II.2 Concept d'instrumentation proposé **49**
II.2.1 Introduction . . . 49
II.2.2 Contrôle non destructif de microporosité . . . 49
II.2.3 Instrumentation ultrasonique haute fréquence . . . 50

II.2.4 Instrumentation par réseau de microtransducteurs ultrasoniques Gigahertz . . . 51
II.2.5 Conclusion . . . 51
II.3 Modalités d'instrumentation 53
II.3.1 Introduction . . . 53
II.3.2 Plateformes immergées d'instrumentation . . . 53
II.3.3 Conditionnement des microcapteurs . . . 55
II.3.4 Conclusion . . . 56
II.4 Nature de l'élément sensible 57
II.4.1 Introduction . . . 57
II.4.2 Cahier des charges fonctionnel . . . 57
II.4.3 Etat de l'art des microdispositifs vibrants . . . 57
II.4.4 Choix du dispositif . . . 60
II.4.5 Conclusion . . . 63
II.5 Démarche de preuve du concept d'instrumentation 65
II.5.1 Introduction . . . 65
II.5.2 Démarche globale . . . 65
II.5.3 Preuve de concept à l'échelle du pore capillaire . . . 66
II.5.4 Conclusion . . . 66
II.6 Conclusion 69

III Pertinence de la méthode d'instrumentation proposée 71
III.1 Introduction 75
III.2 Bibliographie et choix de modélisation 77
III.2.1 Introduction . . . 77
III.2.2 Elasto-acoustique en microfluidique . . . 77
III.2.3 Modéle élastique de la plaque en nanotubes de carbone . . . 80
III.2.4 Couplage fluide-structure avec des nanotubes de carbone. . . . 81
III.2.5 Conclusion . . . 81
III.3 Méthode numérique pour l'élasto-acoustique microfluidique 83
III.3.1 Introduction . . . 83
III.3.2 Géométrie du problème . . . 83
III.3.3 Equations du problème couplé élasto-acoustique . . . 84
III.3.4 Formulation variationnelle . . . 90
III.3.5 Problème approché . . . 92
III.3.6 Etude numérique de la convergence du problème approché . . . 95
III.3.7 Conclusion . . . 101
III.4 Etude des spécificités de l'acoustique microfluidique 103
III.4.1 Introduction . . . 103
III.4.2 Etude du comportement résonant . . . 103
III.4.3 Etude de la couche limite . . . 109
III.4.4 Conclusion . . . 112
III.5 Etude de l'élasto-acoustique microfluidique 115
III.5.1 Introduction . . . 115
III.5.2 Elasto-acoustique dans un domaine rectangulaire . . . 115
III.5.3 Etude des résonances de la plaque dans l'eau pour différentes géométries . . . 122
III.5.4 Conclusion . . . 136

III.6 Synthèse sur la pertinence applicative **137**
III.6.1 Introduction . . . 137
III.6.2 Lien avec les propriétés macroscopiques de durabilité . . . 137
III.6.3 Remarques sur l'instrumentation . . . 139
III.6.4 Observabilité des propriétés des pores . . . 140
III.6.5 Conclusion . . . 141
III.7 Conclusion **143**

IV Faisabilité technologique des microcapteurs proposés **145**
IV.1 Introduction **149**
IV.1.1 Solution technologique proposée : membranes vibrantes de nanotubes de carbone pour la transduction ultrasonique . . . 149
IV.1.2 Critères génériques d'évaluation des membranes suspendues . . . 149
IV.1.3 Contenu de l'étude de faisabilité technologique . . . 152
IV.2 Réalisation des dispositifs **153**
IV.2.1 Introduction . . . 153
IV.2.2 Dépôt des nanotubes de carbone en membrane ordonnée . . . 153
IV.2.3 Post-traitement des dépôts . . . 166
IV.2.4 Conclusion . . . 183
IV.3 Caractérisation des dispositifs **185**
IV.3.1 Introduction . . . 185
IV.3.2 Organisation des dépôts de nanotubes . . . 185
IV.3.3 Epaisseur des dépôts de nanotubes par AFM . . . 200
IV.3.4 Comportement mécanique des membranes suspendues . . . 207
IV.3.5 Vibrations des membranes suspendues . . . 218
IV.3.6 Conclusion . . . 226
IV.4 Synthèse sur la faisabilité technologique **227**
IV.4.1 Introduction . . . 227
IV.4.2 Démonstration partielle de la faisabilité technologique . . . 227
IV.4.3 Vers un μ-cMUT à nanotubes . . . 228
IV.4.4 Applicabilité à court terme . . . 229
IV.4.5 Conclusion . . . 230
IV.5 Conclusion **233**

V Conclusion générale **235**

Annexes **241**
A Bibliographie de l'auteur **243**
B Algorithmes utilisés pour la résolution du problème élasto-acoustique **247**
B.1 Problème acoustique seul . . . 247
B.2 Problème élasto-acoustique . . . 249

C Modélisation de la diélectrophorèse de nanotubes de carbone monoparoi 251
D Procédé de réalisation des membranes suspendues 253
D.1 Dépôt des nanotubes de carbone par diélectrophorèse 253
D.2 Post-traitement des dépôts 255
E Méthode de traitement d'images MEB 257
E.1 Principe de la méthode 257
E.2 Etalonnage de la méthode 264

Synopsis

Contexte Le domaine de la Construction est un des piliers des économies développées. Métier traditionnel s'il en est, l'ampleur de ses débouchés le rend très attractif pour les nouvelles technologies, en particulier les nanotechnologies. Les matériaux de construction à base de nanoparticules se multiplient sur le marché. Les premiers capteurs à base des nanotechnologies pour l'instrumentation des matériaux de construction apparaissent dans les laboratoires.

Un des grands succès des nanotechnologies appliquées au domaine de la construction consiste en la mise à jour en laboratoire de la microporosité des matériaux cimentaires et de son influence sur la durabilité des structures. C'est en particulier dans la microporosité que se produisent les phénomènes de transport de particules à l'origine de nombreuses dégradations des matériaux cimentaires. La compréhension des phénomènes sous-jacents a permis le développement d'indicateurs, dits « de durabilité », qui permettent d'anticiper le vieillissement des structures.

Ces indicateurs sont mesurés uniquement en laboratoire. Hors laboratoire, les techniques non-destructives *in-situ* de contrôle de l'état d'altération des structures fournissent un tableau utile des dégradations, mais permettent difficilement de les anticiper, car elles ne réalisent pas la mesure directe des indicateurs de durabilité.

La mesure non-destructive *in-situ* directe des indicateurs de durabilité est donc un enjeu essentiel pour le futur de l'instrumentation en génie civil. Nous nous proposons de montrer qu'une telle mesure est possible par instrumentation *in situ* de la microporosité au moyen de capteurs à base de nanotechnologies.

Principe d'instrumentation proposé La mesure proposée repose sur l'émission d'ondes ultrasoniques à haute fréquence dans les pores individuels du matériau par le biais d'un grand nombre de transducteurs ultrasoniques immergés de dimension micrométrique. Nous attendons de la mesure qu'elle fournisse des informations sur la morphologie et les propriétés physiques du réseau microporeux. Il s'agit d'une approche *bottum-up* originale du contrôle non destructif de durabilité. La pratique usuelle *top-down* consiste plutôt à homogénéiser le comportement de la microstructure. Les ondes acoustiques sont préférées aux ondes électromagnétiques comme mode d'exploration car, à l'échelle micrométrique considérée, elles sont beaucoup plus facilement manipulables.

L'immersion de microcapteurs dans les matériaux cimentaires peut s'envisager dans le cadre de leur intégration à des « agrégats intelligents », plateformes d'instrumentation qui assurent les fonctions d'alimentation énergétique, de communication et de calcul nécessaires au bon fonctionnement de l'élément sensible. Les conditions environnementales exigeantes qui règnent dans les matériaux cimentaires invitent à la mise en point de conditionnements protecteurs adaptés à la petite taille des capteurs proposés.

Le concept d'instrumentation repose sur l'emploi de transducteurs ultrasoniques à la fois de petite taille (300 nm-3 μm) et fonctionnant à haute fréquence (100 MHz-1 GHz) dans l'air et dans l'eau. Les transducteurs ultrasoniques existants, piézoélectriques ou capacitifs, ne satisfont pas l'ensemble des conditions. Certains résonateurs nano-électromécaniques (NEMS) présentent des caractéristiques de taille et de fréquence de résonance compatibles avec le cahier des charges, mais ils ne sont pas prévus pour fonctionner comme transducteurs ultrasoniques.

Nous nous inspirons du *design* des résonateurs NEMS à nanotubes de carbone pour concevoir un élément sensible adapté à l'application. Il s'agit d'un microtransducteur ultrasonique capacitif (μ-cMUT) dont la membrane vibrante consiste en un assemblage dense et mince de nanotubes de carbone monoparoi alignés.

La thèse se fixe comme objectif global de prouver ce concept d'instrumentation à l'échelle du pore capillaire et du microcapteur. Les travaux présentent en premier lieu l'étude numérique de la pertinence du concept à partir de la modélisation de l'interaction fluide structure de la plaque vibrante du μ-cMUT avec un pore capillaire. Ensuite la faisabilité technologique de cette microplaque vibrante en nanotubes de carbone est étudiée.

Sans fournir une preuve de concept exhaustive du concept d'instrumentation innovant proposé, les travaux présentés visent à en explorer les verrous les plus fondamentaux par une approche à la fois numérique et technologique.

Remarque sur la terminologie : en microélectronique, la partie vibrante d'un transducteur ultrasonique est généralement désignée par le terme membrane*, mais son comportement mécanique est celui d'une plaque. Il peut y avoir ambigüité dans la mesure où le terme membrane correspond à un modèle de comportement mécanique différent de celui d'une plaque. Dans la suite, le terme* membrane *n'est jamais employé dans son sens mécanique. Nous employons indifféremment les termes* membrane *ou* plaque *pour désigner la partie vibrante du transducteur.*

Pertinence du principe d'instrumentation L'objectif général de l'étude numérique de pertinence est de montrer que les capteurs proposés peuvent être sensibles aux propriétés de leur environnement, en l'occurrence un micropore rempli d'air ou d'eau. Une approche bibliographique nous amène à employer un modèle élasto-acoustique dissipatif pour décrire l'interaction entre la plaque vibrante du transducteur et le fluide, air ou eau, contenu dans un pore de dimensions micrométrique. Les phénomènes d'échelle nanométrique susceptibles d'intervenir au niveau du fluide et de la plaque vibrante sont négligés pour ne pas alourdir l'étude globale.

Le comportement dissipatif du fluide étant rarement intégré aux modèles élasto-acoustiques de transducteurs ultrasoniques capacitifs, il n'existe pas à ce jour de méthode standard pour la prendre en compte dans la configuration que nous étudions. Ceci motive le développement d'une méthode *ad-hoc*. Nous écrivons un problème élasto-acoustique simplifié avec termes dissipatifs qui relie le chargement de la plaque vibrante au champ de déplacement de la plaque et aux champs de pression et de vitesse du fluide. Ce problème, bien posé, est condensé sur la plaque vibrante puis résolu de façon approchée par une méthode de Galerkin.

Nous montrons que, malgré la dissipation, le domaine fluide est résonant. Les fréquences de résonance sont inférieures à celles attendues en acoustique non visqueuse mais l'écart est faible, en particulier dans l'eau. Le facteur de qualité des résonances est plus élevé dans l'eau que dans l'air. Sur les profils de vitesse, nous observons une couche limite d'épaisseur non négligeable devant la taille des domaines considérés.

La réponse fréquentielle de la plaque vibrante en interaction avec l'air ou l'eau contenu dans un domaine de taille micrométrique présente des résonances. Dans le cas d'un domaine fluide rempli d'air, les caractéristiques des résonances observées sont très proches de celles des résonances de la plaque seule. Elles présentent un faible facteur de qualité et une faible sensibilité aux variations de géométrie du domaine fluide. A basse fréquence, les amplitudes de vibration de la plaque sont quatre ordres de grandeur plus élevées que dans l'eau.

Dans le cas d'un domaine fluide rempli d'eau, les caractéristiques des résonances observées sont très proches de celles des résonances du domaine fluide seul. Les résonances sont peu sensibles aux propriétés de la plaque et présentent une forte sensibilité à la géométrie du domaine fluide. En particulier, la fréquence de résonance fondamentale est tout particulièrement sensible à la profondeur du domaine fluide. Le produit (*fréquence de résonance*)x(*profondeur*) est approximativement constant sur la plupart des géométries étudiées.

Ces résultats numériques originaux contribuent à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu dans des milieux fluide confinés de taille micrométrique. Dans une perspective applicative, nous en déduisons différentes grandeurs potentiellement mesurables par les dispositifs proposés : les capteurs envisagés pourraient détecter la présence ou l'absence d'air ou d'eau dans les pores étudiés ainsi que la taille des pores remplis d'eau. Les informations obtenues pourraient être reliées statistiquement à la durabilité du matériau par le biais de la cinétique d'hydratation, de l'avancement des dégradations liées à la présence d'eau ou encore de la perméabilité du milieu.

L'interprétation des résultats du modèle élasto-acoustique en termes de durabilité des matériaux cimentaires valide théoriquement la pertinence de l'étude entreprise : les mesures fournies par des µ-cMUT à nanotubes de carbone immergés en grand nombre dans une structure pourraient permettre de statuer sur la durabilité de la structure étudiée.

Faisabilité du principe d'instrumentation La pertinence du concept d'instrumentation justifie l'étude de la faisabilité technologique du dispositif envisagé. Il s'agit d'un µ-cMUT dont la membrane vibrante est faite d'un assemblage dense et mince de nanotubes de carbone monoparoi alignés. Les travaux menés ici se concentrent en particulier sur la démonstration de faisabilité de la membrane vibrante en nanotubes de carbone, dans la mesure où il s'agit de la composante la plus innovante du dispositif.

Nous souhaitons que la membrane soit rectangulaire, de taille caractéristique micrométrique (300 nm - 3 µm) et d'épaisseur nanométrique (1 nm-20 nm). Par une étude bibliographique, nous avons identifié la diélectrophorèse des nanotubes de carbone en solution comme la technique de dépôt la mieux adaptée aux exigences du cahier des charges et au contexte technologique du LETI.

Un procédé de dépôt de nanotubes de carbone monoparoi par diélectrophorèse a été développé et mis en œuvre de façon extensive pour identifier les conditions expérimentales les mieux adaptées au cahier des charges. Le volume de l'étude réalisée en fait une des plus systématiques décrite à ce jour, tant en nombre de dépôts qu'en plage de paramètres étudiés. Les résultats soulignent la sensibilité des dépôts à la qualité de la solution de nanotubes et aux paramètres du champ électrique de diélectrophorèse.

Le procédé de diélectrophorèse développé permet d'obtenir des membranes denses de nanotubes bien alignés posés sur un substrat. Pour obtenir une membrane vibrante, les nanotubes sont suspendus au moyen de trois étapes de post-traitement : les deux extrémités des nanotubes sont ancrées au substrat par une couche métallique mince ; les nanotubes mal positionnés sont ensuite enlevés par gravure sèche ; enfin, les nanotubes sont suspendus par gravure sèche ou humide d'une couche d'oxyde sacrificielle.

Nous disposons ainsi d'un procédé opérationnel de réalisation de membranes denses et suspendues de nanotubes de carbone monoparoi. Pour vérifier la compatibilité avec le cahier des charges des membranes fabriquées, nous avons introduit et mis en œuvre différentes caractérisations des dispositifs.

La densité des dépôts en nanotubes et leur degré d'alignement ont été étudiés par une méthode avancée de traitement numérique d'images des dépôts obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). La densité des dépôts peut atteindre localement jusqu'à 66 % et 22 nanotubes par µm. Ces valeurs, du même ordre de grandeur que celles mentionnées dans l'état de l'art, permettent d'anticiper une bonne efficacité de l'actionnement du fluide par la membrane. Le paramètre d'ordre des dépôts atteint 0,7 en moyenne et 0,9 localement. Ces valeurs sont élevées par rapport à la littérature sur l'alignement de nanotubes par manipulation *ex-situ*.

Nous avons aussi réalisé des mesures d'épaisseur des membranes par microscopie à force atomique (AFM). Les dépôts mesurés ont des épaisseurs moyennes inférieures à 15 nm. Ces faibles épaisseurs sont comparables à celles mentionnées dans la littérature pour des dépôts par diélectrophorèse. De plus, nous montrons que certains de nos dépôts sont localement mono-couche. Ce résultat est exceptionnel pour un dépôt par diélectrophorèse.

Ces deux types de caractérisation morphologique, MEB et AFM, des dépôts de nanotubes soulignent leur haute qualité par rapport à l'état de l'art et leur compatibilité par rapport au cahier des charges.

Nous avons étudié les propriétés mécaniques des plaques suspendues au moyen d'expériences de flexion trois-points réalisées par approche-retrait AFM. Nous avons confirmé la suspension des plaques sur des largeurs atteignant jusqu'à 2,9 µm, ce qui correspond à un facteur de forme supérieur à 100 : cette valeur est exceptionnelle dans la littérature sur les transducteurs ultrasoniques capacitifs, la valeur maximale dont nous ayons connaissance étant de 50.

A partir des courbes force-distance acquises en cours de flexion, nous avons extrait la valeur du produit *EI* (*Module d'Young*)x(*Moment quadratique*) des faisceaux de nanotubes composant la plaque. Les modules ainsi obtenus prennent des valeurs discrètes, que nous avons associées à une répartition discrète des tailles des faisceaux mesurés. Par l'emploi d'un modèle géométrique discret des faisceaux, nous avons alors pu estimer simultanément le module d'Young des nanotubes utilisés, 1,3 TPa, et le diamètre des différents faisceaux. Nous en avons déduit l'épaisseur moyenne de la plaque étudiée, à savoir 20 nm. Ces résultats indiquent à la fois la bonne qualité mécanique des nanotubes employés et la relativement faible épaisseur de la plaque.

Par vibrométrie laser Doppler, nous avons observé dans l'air, à température et pression ambiante, les vibrations cohérentes d'une membrane de nanotubes de carbone mono-paroi suspendue sur 2 μm de large. Les amplitudes de vibration pic à pic atteignent 5 nm. Des vibrations d'amplitude nanométrique ou subnanométrique sont détectées sur une large plage de fréquence (100 kHz-5 MHz). Il s'agit de la première observation mondiale par vibrométrie laser de vibrations de nanotubes de carbone mono-paroi. De plus, les amplitudes mesurées sont très largement supérieures aux amplitudes de vibration mentionnées jusqu'ici pour les nanotubes de carbone mono-paroi.

Les travaux effectués valident ainsi une brique élémentaire essentielle de l'étude de faisabilité globale du μ-cMUT haute fréquence à nanotubes de carbone opérationnel dans l'air et l'eau, dans la mesure où ils prouvent la faisabilité de membranes vibrantes de nanotubes de carbone monoparoi.

De plus, grâce aux importantes amplitudes de vibration des membranes, il n'y a plus de verrou technologique à la réalisation d'un μ-cMUT à nanotubes de carbone fonctionnant dans l'air à basse fréquence. Malgré ses fonctionnalités moins riches que le capteur initialement envisagé, un tel μ-cMUT pourrait être employé comme microdétecteur d'air pour le suivi de la microporosité gazeuse des matériaux cimentaires. Il pourrait ainsi fournir la première démonstration concrète des potentialités de microcapteurs immergés pour le suivi de durabilité de matériaux cimentaires.

Bilan et perspectives L'ensemble des travaux présentés constitue une contribution significative à la mise au point d'un nouveau concept d'instrumentation de durabilité de matériaux cimentaires fondé sur l'immersion au cœur du matériau d'un grand nombre de μ-cMUT à nanotubes de carbone. Nous avons démontré la pertinence du concept d'instrumentation proposé et établi des éléments de sa faisabilité. En particulier, nous avons établi la faisabilité d'une version préliminaire de ce dispositif, un microdétecteur d'air à base d'une membrane vibrante de nanotubes de carbone.

Il nous reste maintenant la tâche essentielle d'assembler toutes les briques de base pour proposer un démonstrateur de ce concept d'instrumentation. Nous avons réalisé l'élément sonde, la membrane vibrante en nanotubes de carbone. Celle-ci devra être couplée à un système de détection électrique des vibrations pour obtenir un capteur. Le capteur obtenu devra être conditionné et implanté dans un « agrégat intelligent », avant d'être mis en œuvre dans des milieux modèles puis réels pour évaluer expérimentalement sa pertinence.

A plus long terme, l'extension du concept d'instrumentation à d'autres types de microcapteurs, par exemple chimiques, et de matériaux poreux, par exemple les os ou les sous-sols pétrolifères, pourra être envisagée. Le système d'instrumentation proposé offre ainsi un large spectre d'applications avec de multiples retombées économiques, sociales et environnementales.

Partie I

Contexte : Nanosciences et nanotechnologies en génie civil

Table des matières

I.1 Introduction **23**

I.2 Implantation des nanosciences et nanotechnologies en construction **25**

I.2.1 Introduction 25

I.2.2 Innovations par les « nano » en construction 25

I.2.3 Les « nano » pour améliorer les matériaux de construction 26

I.2.3.1 Nanosciences des matériaux de construction 26

I.2.3.2 Matériaux de construction à nanoparticules 28

I.2.4 Les « nano » dans l'instrumentation des matériaux de construction 29

I.2.5 Conclusion 30

I.3 La durabilité dans les matériaux cimentaires vue sous l'angle des nanosciences **31**

I.3.1 Introduction 31

I.3.2 La durabilité en génie civil 31

I.3.2.1 Définition et importance de la durabilité 31

I.3.2.2 Dégradations des matériaux cimentaires 32

I.3.2.3 Procédés de dégradation 33

I.3.3 La durabilité aux échelles micro et nanométriques 34

I.3.3.1 Description multi-échelle des matériaux cimentaires 34

I.3.3.2 Liens entre durabilité et microstructure 36

I.3.3.3 Indicateurs de durabilité 36

I.3.4 Evaluation de la durabilité 36

I.3.4.1 Mesures en laboratoire des indicateurs de durabilité 36

I.3.4.2 Suivi non-destructif in-situ des dégradations 37

I.3.5 Conclusion 39

I.4 Conclusion **41**

Chapitre I.1

Introduction

Le sujet de cette thèse met en relation le domaine de la construction et le domaine des nanosciences et nanotechnologies. Par domaine de la construction, nous désignons l'ensemble des industries liées à la construction, maintenance et destruction des bâtiments et des ouvrages de travaux publics [INSEE]. Les Nanosciences et Nanotechnologies désignent respectivement les recherches visant à comprendre et mettre en œuvre des objets dont au moins une des dimensions caractéristiques est nanométrique, et les techniques de fabrication, les instruments d'observation et les applications de ces mêmes objets [Nanotechnologies 09].

Alors que le domaine des « Nano »fait référence au domaine de le haute technologie, le domaine de la Construction semble constituer l'archétype de l'industrie traditionnelle. Par une approche bibliographique, le chapitre qui suit montre les points de convergence entre ces deux domaines apparemment disjoints. Deux thématiques sont étudiées : dans un premier temps, nous discutons de façon générale le degré d'implantation des nanosciences et nanotechnologies en génie civil ; dans un second temps, nous montrons comment la thématique traditionnelle de durabilité en génie civil est influencée par ces innovations.

Chapitre I.2

Implantation des nanosciences et nanotechnologies en construction

I.2.1 Introduction

Ce chapitre étudie le degré d'implantation en construction des nanosciences et nanotechnologies, plus simplement des « nano ». Nos interrogations sont les suivantes :

- Quel est le moteur de l'innovation par les « nano » en construction ?
- Dans quel domaine des applications « nano » se développent-elles ?
- Quel est le degré de diffusion des applications « nano » dans l'industrie de la construction ?

I.2.2 Innovations par les « nano » en construction

Le poids des « nano » dans le monde économique et social augmente rapidement : le marché mondial des « nano » représentait 160 milliards de dollars (soit 110 milliards d'euros) en 2008 et les études tablent sur un marché de 2500 milliards de dollars (1700 milliards d'euros) d'ici à 2015 [Inc. 10]. A titre de comparaison, le marché mondial des dépenses de santé représentait 3600 milliards d'euros en 2005 [Themedica]. La France a financé en propre des programmes dans ce domaine à hauteur de 83 millions d'euros en 2008 via l'Agence nationale de la recherche et se classe au 5^{e} rang mondial en nombre de publications scientifiques sur ces sujets [Nanotechnologies 09].

Ce développement intervient grâce à l'implantation des « nano » dans des domaines économiques variés, tels la santé (crèmes solaires), les loisirs (skis), les technologies de l'information (transistors) ou l'aéronautique (composites) ; à ce jour, plus 800 produits manufacturés intègrent le fruit de recherches en matière de nanotechnologies. [Nanotechnologies 09].

Parmi les domaines d'application possibles des « nano », celui de la construction est particulièrement prometteur en raison de son rôle économique majeur : d'après l'INSEE, le domaine de la Construction concernait plus de 1,8 millions de personnes en France en 2008. Il représentait en 2007 11 % du PIB Français et 12 % du PIB Européen avec 2 800 000 entreprises dans ce secteur d'activité [BAESP 08].

Le domaine de la construction est marqué par une augmentation importante des coûts, entre autres ceux des matières premières : entre 2003 et 2007, les coûts de production des matériaux cimentaires et métalliques ont ainsi augmenté d'environ 25 % [Letournel 09]. Dans la même période, le coût de construction d'une autoroute a augmenté de 150 % [Teizer 09].

Cette tendance incite les acteurs du domaine à limiter les volumes de matériaux nécessaires pour remplir les fonctions traditionnelles et à développer des fonctions nouvelles. Ils cherchent également à

construire pour plus longtemps, et à privilégier la maintenance plutôt que le remplacement par du neuf.

Les deux axes « construire mieux le neuf » et « faire durer l'ancien » vont dans le sens d'une économie plus écologique de la construction : d'une part, on limite ainsi la quantité de matériaux de construction à produire et à transporter, deux activités très polluantes [Habert 10, Flower 07] ; d'autre part, on limite les destructions d'ouvrages, donc la quantité de déchets à traiter [Bossink 96].

C'est dans ce contexte que les Nanosciences et Nanotechnologies ont fait leur apparition dans l'innovation en construction. Elles se sont en particulier développées dans les deux directions qui suivent :

- Développement de matériaux de construction aux propriétés améliorées ou multifonctionnels : construire le neuf mieux, pour plus longtemps et pour moins cher.
- Développement de méthodes *in-situ* de suivi structural : construire le neuf pour plus longtemps et faire durer l'ancien.

I.2.3 Les « nano » pour améliorer les matériaux de construction

I.2.3.1 Nanosciences des matériaux de construction

Les études expérimentales qui sont menées sur les matériaux de construction, en particulier les matériaux cimentaires, mettent en œuvre des équipements de pointe particulièrement adaptés à l'étude des propriétés nanométriques de la matière [Scrivener 08] :

- microscopie électronique à balayage (fig. I.2.1 page ci-contre) [Diamond 99] ou en transmission [Lawrence 74]
- microcopie à force atomique [Ferrari 10]
- nanoindentation [Sorelli 08]
- résonance magnétique nucléaire [Korb 09]
- diffusion de neutron [Allen 07] ou de rayons X [Beddoe 94] aux petits angles
- diffraction de rayons X [Hesse 09]
- spectroscopie par rayon X [Haselbach 08]

Les techniques numériques implémentées sont elles-aussi classiques pour l'étude de problèmes d'échelle nanométrique [Bris 05] :

- méthode de Hartree-Fock [Manzano 07]
- théorie de la fonctionnelle de la densité [Laugesen 05]
- dynamique moléculaire [Kalinichev 07]
- méthodes de Monte-Carlo [Zheng 09]

Ces méthodes ont permis la compréhension des matériaux cimentaires aux échelles micro et nanométriques, compréhension qui en retour a facilité le développement de matériaux aux propriétés améliorées. Par exemple, limiter la quantité d'eau initiale ajoutée au ciment grâce à l'emploi d'additifs tels les plastifiants et super-plastifiants permet de diminuer l'espacement entre les grains de ciment et ainsi d'augmenter la force maximale du béton, tout en maintenant une rhéologie satisfaisante du matériau. L'ajout de cendres volantes ou de fumée de silice contribue à diminuer l'espace interstitiel [Scrivener 08]. L'ajout de fibres augmente la résistance en traction des matériaux [Lange 96].

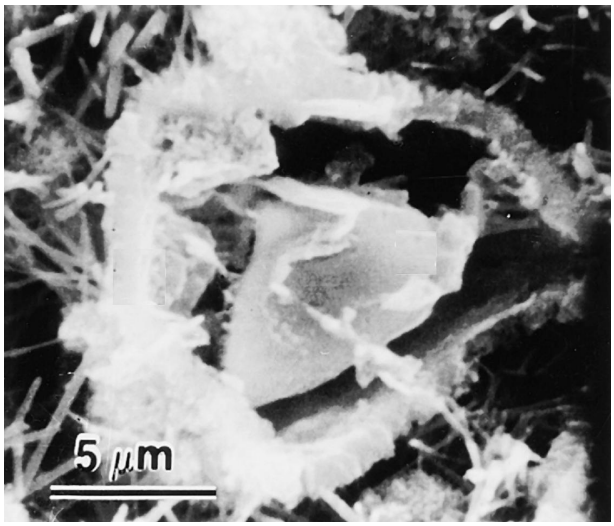


FIGURE *I.2.1* – *Microstructure du ciment : un pore hollow-shell [Diamond 99]*

Les nouveaux matériaux cimentaires, selon les cas désignés « ultra-haute performance », « autoplaçant », « esthétiques » sont largement commercialisés, sous les noms **Ductal** ou **Agilia** chez Lafarge, ou encore **B60** chez Vicat. Des challenges technologiques, comme le viaduc de Millau en France (fig. I.2.2)[Virlogeux], le pont Rion-Antirion en Grèce [Mikaëlian], le pont d'Oresund entre la Suède et le Danemark [Rotne] ou encore l'aéroport de Kansai au Japon [Piano], sont des exemples magistraux des possibilités ouvertes par ces nouveaux matériaux de construction.



FIGURE *I.2.2* – *Viaduc de Millau [Virlogeux]*

Ces ouvrages spectaculaires témoignent de la capacité d'innovation du domaine de la construction, qui n'est d'ailleurs pas limitée aux très grands ouvrages. Les maisons *Ocho al Cubo* [Lafarge], le pavillon de France de l'exposition universelle de Shangai [Ferrier], la Cité des Arts et des Sciences à Valence [Calatrava] ou encore la passerelle de la paix à Séoul (fig. I.2.3 page suivante) [Ricciotti] constituent des démonstrateurs à taille plus humaine des possibilités des nouveaux matériaux.



FIGURE *I.2.3* – *Passerelle de la Paix, Séoul [Ricciotti]*

Les nanosciences ont également permis des progrès considérables sur d'autres matériaux de constructions tels les aciers : la diminution des tailles des grains, l'ajustement de la nanocristallisation, le traitement de surface en sont des exemples [van Broekhuizen 09]. Certains produits sont déjà commercialisés, par exemple sous les noms **MMFX2 Steel** (MMFX Steel Corp), **Sandvic NanoFlex** (Sanvik) ou **Super Hard Steel** (The NanoSteel Company).

I.2.3.2 Matériaux de construction à nanoparticules

I.2.3.2.1 Aperçu des avancées

Les nanosciences ont permis la compréhension des mécanismes à la base des propriétés des matériaux de construction, conduisant à des nouveaux matériaux largement commercialisés. Les innovations ne s'arrêtent pas là, car la tendance va maintenant à l'intégration directe de nanoparticules aux matériaux de construction.

Les additifs utilisés dans les bétons hautes performances sont remplacés par différents types de nanoparticules : des nanoparticules amorphes de silice ou d'oxyde ferrique sont plus efficaces que la fumée de silice pour améliorer la force des matériaux [Jo 07, Li 04c]. La dispersion des nanotubes de carbone dans les matériaux cimentaires, encore difficile, est très étudiée pour l'amélioration d'un large panel de propriétés mécaniques [Li 05].

L'ajout de particules piézo-électriques (nanotubes de carbone [Yu 09], nanoparticules d'oxyde ferrique [Li 04b], nanopoudre de PZT [Li 09]), rend le béton sensible à sa propre contrainte, ce qui a des applications directes en instrumentation, par exemple du trafic routier [Han 09].

L'ajout de nanoparticules de TiO_2 donne aux bétons [1] des propriétés auto-nettoyantes par effet photocatalytique [Cassar 03], démontrée par exemple dans l'Eglise du Jubilée à Rome [Meier] ou la Cité des Arts de Chambéry [Keromnes].

Le principe fonctionne aussi pour les matériaux d'enrobage, avec les mêmes particules de TiO_2 (**Arctic Snow Professional Interior Paint** par ArcticPaintLTD) ou avec des particules de ZnO (**Cloucryl** par Alfred Clouth Lack-fabrik GmbH&Co). Les nanoparticules de SiO_2 rendent eux aussi les enrobages auto-nettoyants par un effet hydrophobe (**Amphisilan** par Caparol), tout en améliorant l'adhésion des matériaux à une couche minérale sous-jacente (**TuTOPROM** par Clariant) [van Broekhuizen 09].

1. par exemple **TioCem TX Active** de Heidelberg Cement

Les verres à base de nanoparticules de TiO_2 ont eux-aussi des propriétés auto-nettoyantes (**BioClean** de Saint Gobain). La surface des verres peut être rendue hydrophobe par l'ajout de nanoparticules de SiO_2 (produits de Nanoprotect). L'ajout de nanoparticules de SiO_2 peut aussi conférer aux verres des propriétés de résistance au feu (**Interflam** et **Interfire** de Interver AG). Des verres recouverts de films de surface ultra-minces permettent la filtration de la lumière (produits de Econtrol-Glas GmbH & Co).

L'ajout de nanoparticules de vanadium ou de molybdène [Nastich 09] protège l'acier contre la rupture des articulations et boulons, tandis que l'ajout de nanoparticules de magnésium et de carbone peut augmenter la dureté des soudures [van Broekhuizen 09].

I.2.3.2.2 Commercialisation des produits de construction contenant des nanoparticules

Comme les paragraphes précédents le montrent, les matériaux de construction contenant des nanoparticules existent déjà sous des formes commerciales et sont utilisés dans certaines applications. Toutefois, leur emploi reste limité, en particulier pour le gros œuvre [Andersen 09, Halicioglu 09].

Différents facteurs expliquent ce développement relativement faible :

- Le coût des matériaux de construction à nanoparticules est encore très élevé par rapport au service rendu et au prix des matériaux traditionnels. Ils ne sont donc aujourd'hui employés qu'en petits volumes ou sur des applications très spécifiques.
- L'industrie de la construction est plutôt conservatrice car très morcelée : le développement de produits innovants et leur utilisation sont encore limités.
  - Peu d'entreprises dépassent la taille critique nécessaire pour innover [Tessier 08].
  - Les entreprises utilisatrices et le public ne connaissent pas ou peu les produits innovants [Halicioglu 09].
  - Les personnels ne sont pas formés à leur emploi [Teizer 09].
  - Les normes de construction figent le marché et s'adaptent très lentement aux innovations.
- La nanotoxicologie commence à mettre à jour les possibles risques pour la santé liés aux nanoparticules. Dans le cas des matériaux de construction, la dispersion des nanoparticules dans l'environnement au cours de la durée de vie des structures (à la fabrication, en service, et surtout à la destruction) est un facteur d'inquiétude très important, alors que les effets sur la santé et sur l'écosystème sont encore mal connus [Lee 09].

Le renversement de la situation peut être rapide : de nouvelles politiques publiques (Grenelle de l'environnement, conférence de Copenhague), des changements dans l'économie de l'énergie ou de l'environnement, des changements dans la perception par le public des nanomatériaux, sont susceptibles de modifier très rapidement la donne en faveur des matériaux de constructions alternatifs [Bartos 09, Andersen 09, Halicioglu 09].

I.2.4 Les « nano » dans l'instrumentation des matériaux de construction

Il se développe également différents capteurs à base de nanotechnologies pour l'instrumentation *in-situ* des matériaux de construction :

- L'intégration de nanoparticules aux matériaux cimentaires peut les transformer en capteurs de contrainte [Han 09].
- Des composites nanotubes de carbone-polymères sont développés pour servir de matériaux actifs de capteurs de contraintes [Kang 06, Loh 07] ou de détecteurs de corrosion [Loh 07]
- Des composites nanotubes de carbone-ciment sont développés pour la détection de fissures (fig. I.2.4 page suivante [Saafi 09].

Ces capteurs mesurent tous des quantités macroscopiques. Ces capteurs ne semblent pas encore avoir été mis en œuvre dans des systèmes réels d'instrumentation, ni commercialisés.

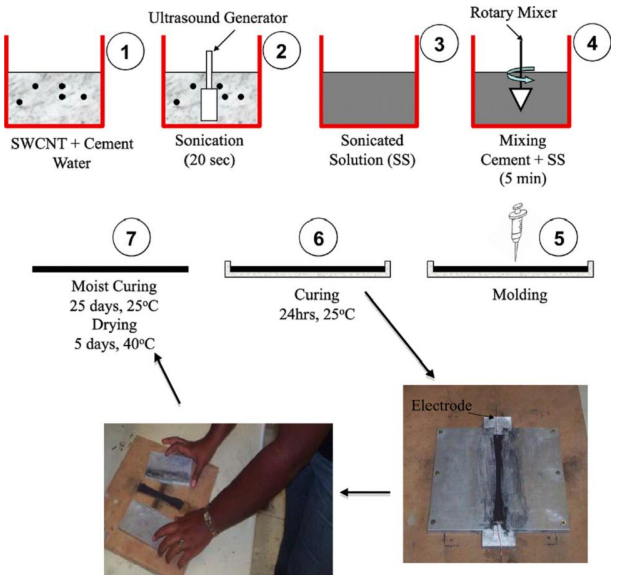


FIGURE *I.2.4* – *Procédé de fabrication de capteurs à base d'un composite ciment-nanotubes de carbone [Saafi 09]*

I.2.5 Conclusion

Les « nano » trouvent progressivement leur place dans le domaine de la construction, dans le cadre global d'une démarche de construction durable voire verte. L'industrie de la construction, conservatrice, a bien adopté les bétons à hautes-performances, dont la conception est l'aboutissement d'une démarche de prise en compte de l'échelle nanométrique des matériaux cimentaires. L'acceptation des matériaux à nanoparticules, exemple le plus vivace de l'implantation des nanotechnologies en génie civil, est plus lente, pour des raisons économiques, sociales et environnementales. Dans le domaine de l'instrumentation, les nanotechnologies en sont à leur début, mais les applications sont prometteuses.

Chapitre I.3

La durabilité dans les matériaux cimentaires vue sous l'angle des nanosciences

I.3.1 Introduction

La durabilité des constructions désigne leur capacité à assurer leur fonction pour une durée plus ou moins longue. Ce concept, déjà mentionné dans les cours de construction de Sganzin au début du 19e siècle [Sganzin 09], est incontournable en génie civil, car les ouvrages sont conçus pour plusieurs décennies voire plusieurs siècles.

Ces dernières années, cette notion traditionnelle a subi une révolution profonde sous l'effet du développement des nanosciences et nanotechnologies. La prise en compte de l'échelle « nano » des matériaux a permis la transition d'une approche symptomatique de la durabilité à une approche causale.

Le présent chapitre présente cette évolution conceptuelle, en apportant des éléments de réponse aux questions suivantes :

- Quelles sont les dégradations typiques des matériaux cimentaires ?
- Quelles sont les causes de dégradations ?
- Comment mesure-t-on la durabilité ?

I.3.2 La durabilité en génie civil

I.3.2.1 Définition et importance de la durabilité

La durabilité en génie civil désigne la capacité des structures à servir dans de bonnes conditions pendant un temps de vie bien défini, de préférence long. Elle concerne à la fois les ouvrages déjà construits (Quel est le temps de vie résiduel d'une construction ? Peut-on l'augmenter ?) et les ouvrages neufs (Comment assurer un temps de vie maximal ? Comment savoir si le temps de vie sera conforme aux spécifications ?).

Depuis quelques années, la thématique de la durabilité en génie civil est mise en avant par la médiatisation croissante du concept de développement durable et la hausse des coûts des matières premières. Les acteurs de la construction préservent tant que possible les ouvrages déjà construits et cherchent à construire des ouvrages neufs au temps de vie plus long.

En Europe, la question de la préservation des ouvrages est particulièrement critique, car le parc d'infrastructures anciennes encore en service est très large [Broyart 08]. Parmi ces ouvrages anciens, un grand nombre date de l'après-guerre et arrivent à présent à un stade de leur cycle de vie où maintenance et réparations coûtent très cher ; d'autres ne peuvent être remplacés pour des raisons historiques.

En parallèle, les exigences de sécurité s'alourdissent, que ce soit pour les constructions neuves et anciennes. Des accidents récents [Torres 04, Wardhana 03] ont souligné les risques aux personnes présentés par les infrastructures. La responsabilisation accrue de l'ensemble des acteurs, entre autres grâce à la mise en place de partenariats public-privé, les poussent à mieux garantir la durabilité des infrastructures qu'ils construisent, exploitent ou possèdent [Bloomfield 06].

Par ailleurs, le *time-to-market* de nouveaux matériaux de construction, qu'ils soient haute performance ou à nanoparticules, est très court en raison des exigences commerciales, alors que le temps de vie des structures doit être long. Dans un milieu où la connaissance des matériaux est très largement empirique, les données expérimentales et le retour d'expérience manquent pour anticiper la capacité des nouveaux matériaux à assurer leurs fonctions pendant un temps de service long.

I.3.2.2 Dégradations des matériaux cimentaires

Ces différents arguments justifient l'importance qu'a prise aujourd'hui la question de la durabilité dans le domaine du génie civil. Les matériaux cimentaires sont tout particulièrement concernés, car ils constituent les matériaux les plus utilisés au monde en volume, avec une production de plus de 1 m^3 par an et par personne dans le monde entier [Scrivener 08]. Dans la suite de cette étude, nous nous concentrons sur ces matériaux.

La diminution de durabilité des matériaux cimentaires peut se manifester de différentes façons : coulures, fissuration, éclatement, perte de cohésion. Il s'agit de symptômes de dégradations internes, tels la corrosion des armatures ou le gonflement interne [Baroghel-Bouny 05a]. Ces dégradations internes peuvent résulter de différents phénomènes : pénétration d'ions chlorure, carbonatation atmosphérique, alcali-réactions (fig. I.3.1 page ci-contre) ou encore cycles gel-dégel [Basheer 01].

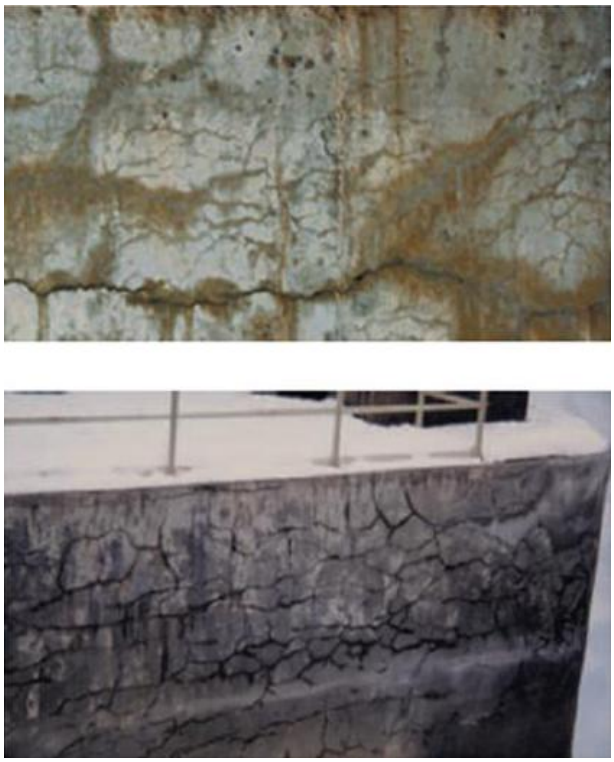


FIGURE *I.3.1* – *Exemples de dégradations d'ouvrages dues à l'alcali-réaction [Baroghel-Bouny 05a]*

Selon le degré d'avancement des désordres et dégradations, en particulier en fonction de l'atteinte portée à la capacité portante du pont, différents types de réparations présentant différents degrés de complexité sont envisageables pour préserver la durabilité des ouvrages [Poineau 99]. Les méthodes mises en œuvre peuvent consister par exemple en un revêtement ou calfeutrement des fissures [Benzarti 08], en un remplissage des fissures, en une purge du béton défectueux suivi de son remplacement, ou encore en un remplacement des armatures. Plus les désordres sont détectés tardivement, plus les réparations coûtent cher, plus leur efficacité est limitée et plus le temps d'immobilisation des structures est long. Il peut devenir nécessaire de détruire les structures. A ce jour, 9 ponts ont déjà du être détruits en France en raison de l'avancement trop important d'alcali-réactions [Baroghel-Bouny 05a].

I.3.2.3 Procédés de dégradation

I.3.2.3.1 Corrosion des armatures

La corrosion des armatures [Nobel-Pujol 04, L'Hostis 09] peut se produire soit suite à un changement de pH sous l'effet de la carbonatation atmosphérique [Thierry 05], soit par pénétration d'ions chlorure jusqu'aux armatures. Les ions chlorure peuvent provenir de l'eau initiale apportée au moment du gâchage ou de l'environnement (en particulier eau de mer ou sels de déverglaçage). Des oxydes et hydroxydes de fer remplace le fer initial et occupe un volume plus important que celui-ci. Ce phénomène conduit à des gonflements et des contraintes supplémentaires dans les structures. Celles-ci peuvent causer l'apparition de fissures parallèles à l'axe des armatures et l'éclatement du béton d'enrobage. A un stade peu avancé, on observe des coulures de rouille, tandis que à un stade avancé, les armatures peuvent être mises à nu. En 1997, la base de données IQOA « pathologie » indiquait que 28 % de l'échantillon de ponts inspectés était affecté par la corrosion des armatures. La corrosion commence généralement à se manifester

lorsque les ouvrages atteignent un âge compris entre 20 et 50 ans, selon les conditions d'environnement [Baroghel-Bouny 05a]. Aux Etats-Unis, les dégâts dus à la corrosion des ponts routiers coûtent 8.3M$ par an, et sur les 11 dernières années, 100 ponts ont connu des défauts de fonctionnement en raison de la corrosion [Mason 09].

I.3.2.3.2 Gonflement interne

Le gonflement interne est le plus souvent lié aux alcali-réactions [Godart 08, Toutlemonde 04]. Lors des alcali-réactions, des agrégats contenant certaines formes réactives de silice réagissent avec les métaux alcalins (sodium et potassium) contenus dans la solution aqueuse des pores et forment des gels et des cristaux autour des agrégats et dans les pores [Lukschova 03]. Ces produits peuvent dans certains cas exercer une pression sur la pâte de ciment qui à son tour engendre des désordres dans le matériau, d'abord à l'échelle micrométrique (microfissuration, décollement entre granulats et pâte) puis à l'échelle macrométrique, sous l'effet de contraintes internes macroscopiques et de l'altération des propriétés du matériau. Ce type d'attaque a été détecté pour la première fois sur des barrages dans les années 1970, mais depuis, plus de 400 ouvrages touchés à des degrés divers ont été dénombrés en France parmi les ouvrages gérés par l'État [Baroghel-Bouny 05a].

I.3.3 La durabilité aux échelles micro et nanométriques

I.3.3.1 Description multi-échelle des matériaux cimentaires

Les matériaux cimentaires sont par nature multi-échelles : il s'agit d'un mélange de ciment, eau, granulats, adjuvants, air et additions minérales. La distribution de taille caractéristique des granulats et des grains de ciment peut s'étendre sur 3 ou 4 ordres de grandeur (fig. I.3.2). Les granulats sont typiquement de taille millimétrique à centimétrique selon les constructions considérées, les grains de ciment sont de taille micrométrique et les additions (cendres volantes, fumées de silice, nanoparticules) sont de taille nanométrique (100 nm pour les additions traditionnelles, 1-100 nm pour les nanoparticules) [Chanvillard 99]. Cette organisation multi-échelle contribue à la compacité du matériau qui contribue elle-même à la résistance en compression.

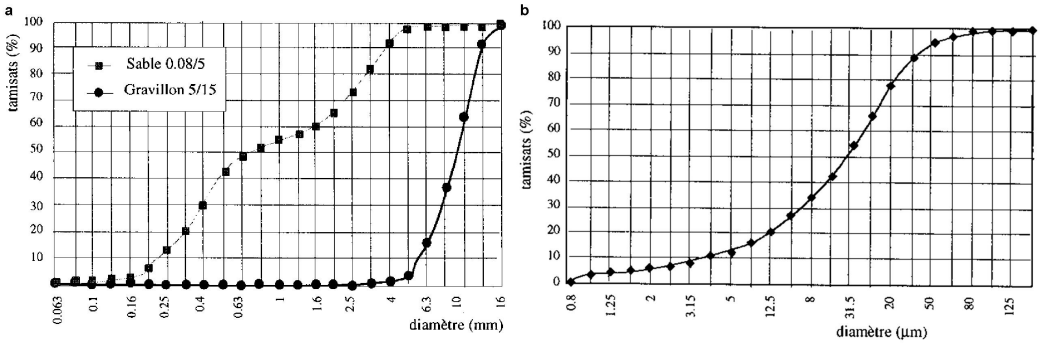


FIGURE *I.3.2 –* *Granulométrie typique a) de granulats et b) de grains de ciments [Chanvillard 99]*

La cohésion de l'ensemble résulte de l'hydratation des grains de ciment par l'eau apportée au gâchage. Les grains de ciment sont majoritairement composés de silicate tricalcique (C_3S) et silicate dicalcique (C_2S). Lors de l'hydratation, ces éléments se dissolvent dans l'eau de gâchage, qui devient saturée

en différents produits ioniques de dissolution. Ces composés précipitent alors sous différentes formes pour constituer la pâte de ciment durcie. En particulier, l'élément C-S-H, formé à partir du C_3S et du C_2S, a une structure filamentaire. Il forme des ponts entre les grains de ciment. L'élément CH, nommé portlandite, s'enchevêtre avec les filaments de C-S-H. Les réactions d'hydratation commencent dès le gâchage et au bout d'environ 5 heures environ, le matériau est solide. Les réactions d'hydratation se poursuivent tant que de l'eau est présente pour alimenter les réactions, pendant plusieurs années après le gâchage.

La microstructure résultant de ces réactions est extrêmement complexe : la pâte de ciment se compose d'une matrice solide hétérogène, le gel, et d'une phase poreuse remplie d'air et d'eau constituant la porosité capillaire, de dimensions typiques comprises entre 10 nm et 10 µm. Le gel lui-même contient une porosité appelée interstitielle, de dimensions typiques comprises entre 0,5 nm et 10 nm [Stroeven 10, Diamond 99].

La distribution de tailles de pores, mesurée par exemple par porosimétrie au mercure ou par analyse d'images, dépend de la formulation des bétons considérées et de l'âge du ciment. En particulier, la proportion de porosité capillaire diminue quand le rapport E/C (volume d'eau de gâchage sur volume de ciment) diminue et quand la durée d'hydratation augmente. Les bétons haute-performance sont conçus pour avoir un volume de porosité capillaire très inférieur aux bétons usuels [Igarashi 05].

Le béton constitue ainsi un matériau composite sur plusieurs échelles de taille (fig. I.3.3) [Damidot 05, Coussy 05, Garboczi 96] : à l'échelle du millimètre, le béton est un composite d'agrégats et de pores au sein d'une matrice continue, la pâte de ciment. A l'échelle micrométrique, la pâte de ciment est un composite de particules de ciments non hydratés, de produits d'hydratation cristallins et amorphes et de porosité capillaire. Enfin, à l'échelle nanométrique, le composé d'hydratation principal C-S-H est lui aussi un matériau composite poreux.

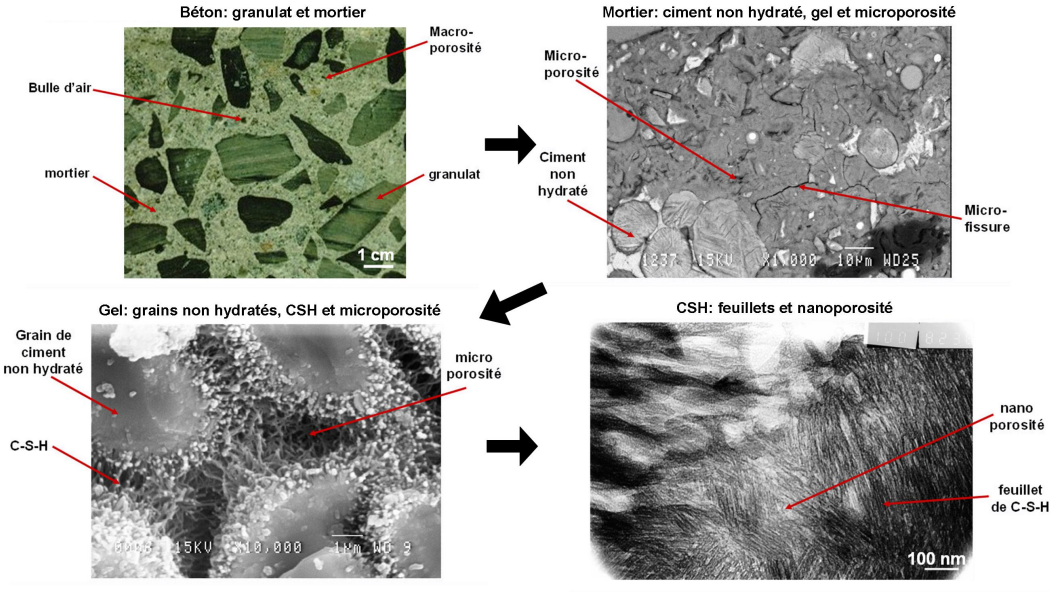


FIGURE *I.3.3* – *Le béton, un composite multi-échelle [Damidot 05]*

I.3.3.2 Liens entre durabilité et microstructure

Les phénomènes de dégradation qui se produisent dans les matériaux cimentaires résultent d'un transport d'ions et de gaz de l'extérieur vers l'intérieur du matériau. Par exemple, pour la corrosion des armatures, il faut que les ions nocifs soient transportés de l'extérieur vers les armatures. Pour les alcali-réactions, il faut que les alcalins soient transportés vers les agrégats siliceux. Ces mouvements ioniques ou gazeux, appelés pénétration, se produisent sous l'effet de différentiels de pression, d'humidité, de concentration ou de température dans la porosité. Les processus physiques mis en jeu dans les réactions de dégradations sont une combinaison de phénomènes de diffusion (loi de Fick), perméabilité (loi de Darcy) ou encore d'absorption [Basheer 01].

Le transport des ions et des gaz se fait à travers la porosité du matériau. La morphologie du réseau poreux (dimensions, connectivité) détermine de façon prédominante les paramètres de transport ioniques et gazeux [Aïtcin 03, Bentz 91]. Dans la porosité capillaire, les paramètres de transport de l'eau sont généralement considérés comme égaux à ceux de l'eau libre. Le transport s'effectue également à travers le gel grâce à la porosité interstitielle, mais les coefficients de transport sont très petits devant ceux de l'eau libre (<1 %) [Garboczi 92, Jensen 99a, Jensen 99b].

I.3.3.3 Indicateurs de durabilité : marqueurs macroscopiques des phénomènes microscopiques

Comme les paramètres de transport détermine les modalités du transfert d'ions et gaz nocifs à travers le matériau et donc l'apparition et le cinétique des réactions de dégradation, il est pertinent de les utiliser comme indicateurs de durabilité. V. Baroghel-Bouny retient les indicateurs principaux suivants [Baroghel-Bouny 05a] :

- porosité accessible à l'eau (rapport du volume poreux rempli d'eau sur le volume total) ;
- coefficient de diffusion (apparent ou effectif) des ions chlorure ;
- perméabilité aux gaz ;
- perméabilité à l'eau liquide.

La mesure de ces indicateurs de durabilité permet une approche prédictive et performantielle de l'analyse de durée de vie des matériaux, que ce soit pour les ouvrages en projet ou pour les ouvrages en service. Cette approche est détaillée dans [Baroghel-Bouny 05b] : l'environnement d'un ouvrage à construire et les spécifications de temps de vie et d'usage données dans son cahier des charges permettent de définir (par exemple par les recommandations de l'AFGC [Baroghel-Bouny 04]) un jeu d'indicateurs de durabilité que la structure devra respecter. Des bases de données d'indicateurs de durabilité en fonction des formulations permettent alors de vérifier que les formulations proposées répondent bien à ce cahier des charges de durée de vie et d'environnement. La prédiction de durée de vie devient également possible grâce à des modèles numériques prédictifs qui relient indicateurs de durabilité et durée de vie résiduelle. Ces modèles sont calibrés en laboratoire par des mesures sur éprouvettes témoins.

I.3.4 Evaluation de la durabilité

I.3.4.1 Mesures en laboratoire des indicateurs de durabilité

Les indicateurs de durabilité sont mesurés en laboratoires par différentes méthodes destructives, par exemple par pesée hydrostatique pour la mesure de porosité, ou par migration pour la mesure de coefficients de diffusion. Les essais prennent plusieurs mois et la résolution des mesures est limitée. Les difficultés de mesure des indicateurs de durabilité principaux conduisent à définir des indicateurs de dura-

bilité dérivés plus simples à mesurer tels que la porosité accessible au mercure ou la résistivité électrique [Baroghel-Bouny 05a].

Les mesures sont réalisées sur éprouvettes-témoins si elles existent ou le plus souvent sur des prélèvements issus de structures [Lukschova 03]. En raison du petit nombre d'échantillons, les indicateurs de durabilité mesurés peuvent ne pas être représentatifs [Al-Tamimi 08].

I.3.4.2 Suivi non-destructif *in-situ* des dégradations

Le contrôle non destructif est d'un intérêt majeur en génie civil, car il permet de fournir en temps réel des informations variées sur l'état de santé des structures sans les endommager par des prélèvements [Abraham 09, Breysse 05, McCann 01].

I.3.4.2.1 Suivi par instrumentation permanente

L'instrumentation permanente *in-situ* des grands ouvrages récents [Sumitro 01, Fredj 04, Wong , Wong 07] repose sur des capteurs à demeure distribués en surface des constructions et dont les données sont envoyées, par fil ou sans fil, vers des centrales de traitement de données. Sur ces grands ouvrages, les capteurs à demeure les plus employés sont des capteurs de température [Peeters 03, Fredj 04], caractéristiques du vent [Siegert 05], humidité de l'air [Peeters 03], rotations [Fredj 04], déformations [Siegert 08], accélérations [Cury 09], vibrations [Cremona 03]. Les informations fournies concernent essentiellement les caractéristiques géométriques et le comportement mécanique de la structure. Ces capteurs sont particulièrement utiles à la détection de dégradations de structures à la suite d'évènements violents (typhon, foudre).

Divers capteurs *in-situ* de corrosion sont en cours de développement [Duffo 09, Lynch 06, Watters 03] et commencent à être implantés sur des structures réelles [Agrawal 09, Reis 06]. Par rapport aux capteurs précédents, ils permettent une détection anticipée des dégradations, puisque la corrosion apparaît bien avant que l'intégrité structurale ne soit menacée. Toutefois la méthodologie d'exploitation des données et le lien avec les indicateurs de durabilité ne sont pas encore établies [Martinez 09].

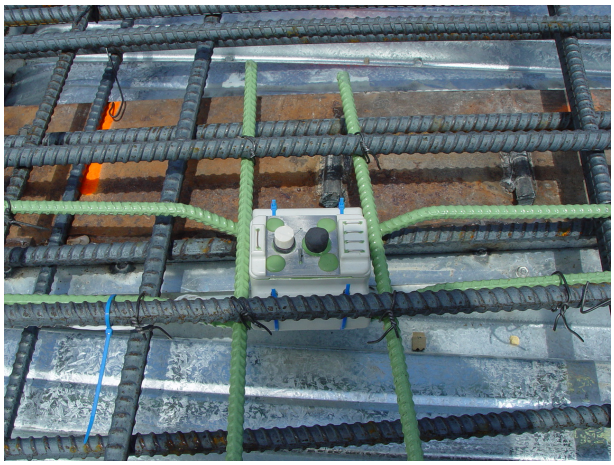


FIGURE *I.3.4* – *Capteur de corrosion fixé aux armatures d'un tablier de pont [Reis 06]*

Les capteurs à fibre optique [Ansari 09, Deng 07], déjà utilisés pour la mesure de déformations sur ouvrages existants [Mehrani 09, Lesoille 08, Chan 05, Tam 04], ont montré en laboratoire leur potentiel pour la mesure de grandeurs directement liées à la durabilité des structures, tels l'humidité [Yeo 09], le

pH ou la concentration d'ions chlorure [Fuhr 98]. Par rapport aux capteurs de corrosion, ces capteurs pourraient permettre une détection encore plus précoce des dégradations, avant même que la corrosion ne commence. Cependant, comme les capteurs à fibre optique sont sensibles simultanément à un grand nombre de paramètres physiques [Wolfbeis 08], l'interprétation des données fournies est encore difficile.

I.3.4.2.2 Suivi par campagnes d'instrumentation

Le suivi non-destructif peut également être réalisé par des campagnes ponctuelles d'instrumentation sur ouvrages existants (par exemple [Farrar 00]). Ces campagnes peuvent par exemple être déclenchées quand les inspections visuelles régulières détectent des dégradations importantes des structures [Woodward 01]. Les principes physiques utilisés sont plus variés, car le cahier des charges de l'instrumentation est moins contraignant que pour l'instrumentation permanente.

Les méthodes d'évaluation peuvent reposer sur différents principes physiques [Breysse 05] :

- La propagation d'ondes mécaniques : les méthodes les plus courantes sont le contrôle par ultrasons [Hevin 98], l'impact-écho [Gucunski 09], l'émission acoustique [McLaskey 10]. La tomographie sismique et les ondes de surface sont moins utilisées. La gamme de fréquences s'étend entre 1 Hz et 1 MHz. Les informations obtenues concernent l'évaluation de la maturité, de l'homogénéité du matériau et des propriétés mécaniques ainsi que la détection et le suivi de défauts (fissures, vides)
- La propagation d'ondes électromagnétiques : des méthodes électromagnétiques basse fréquence reposant sur la détection de courants de Foucault ou la variation d'impédance de bobine sont utilisées pour la détection d'armatures. Les techniques radar permettent également de localiser les armatures sur une profondeur plus importantes. Les techniques capacitives, qui mesurent la permittivité relative moyenne du milieu situé entre deux électrodes, fournissent une caractérisation du taux d'humidité du matériau [Derobert 09, Villain 09].
- Le rayonnement thermique : la thermographie infrarouge [Brachelet 09] consiste à cartographier le rayonnement thermique de la structure étudiée. Elle permet d'observer des inhomogénéités du matériau, des anomalies ou dégradations structurales ainsi que l'évolution des propriétés du matériau.
- Les propriétés électriques et électrochimiques : les méthodes principales sont la mesure de la résistivité électrique [Polder 01], du potentiel de corrosion et de la vitesse de corrosion [Lambert 91]. Elles permettent d'évaluer l'état de corrosion des armatures. La mesure par résistivité renseigne aussi sur les gradients d'humidité, de porosité et de fissuration dans le matériau. Les méthodes électrochimiques commencent à être implémentées sous forme de capteurs pour l'instrumentation en continu des ouvrages (*cf.* § I.3.4.2.1 page précédente).
- La radiographie par rayons X ou Gamma : elle permet d'identifier et localiser dans une structure les différents matériaux qui s'y trouvent et de détecter des inhomogénéités [Dufay 85].
- Les méthodes optiques : parmi les techniques les plus courantes, la photogrammétrie (reconstruction d'objets 3D à partir d'images 2D prises dans des conditions géométriques différentes) permet de mesurer le champ de déplacements d'objets 3D [Maas 06] ; la technique de projection de franges (éclairage d'un objet par des franges d'interférences) est utilisé pour la profilométrie de surfaces ; l'holographie (éclairage de la cible en lumière cohérente et exploitation des interférences entre faisceau émis et réfléchis) permet d'accéder aux déplacements, et éventuellement à leurs dérivées premières et secondes (shearographie) [Muzet 08].

Selon la ou les méthodes retenues pour instrumenter une structure, il est possible de caractériser la structure géométriquement et mécaniquement, d'y détecter des objets particuliers et défauts, ou de caractériser l'état physique du matériau. Les informations recueillies fournissent un tableau de l'avancement des dégradations de la structure considérée. Elles permettent ainsi d'évaluer la capacité de l'ouvrage à

remplir sa fonction et au besoin de prévoir des réparations.

La résolution spatiale de ces méthodes est toujours supérieure au millimètre, en raison soit des longueurs d'ondes mises en œuvre, soit de la résolution spatiale des détecteurs. Ces méthodes ne sont pas sensibles à la microstructure du matériau et ne peuvent donc fournir une mesure directe des indicateurs de durabilité.

Des campagnes de mesure complémentaires en laboratoire (par exemple projet ANR SENSO [Balayssac 09]) permettent de relier empiriquement les indicateurs de durabilité aux grandeurs mesurées par des méthodes de suivi non-destructif [Villain 09, Sbartaï 09, Lafhaj 09] [Lafhaj 06, Ohdaira 00] au moyen de techniques probabilistes et de fusion de données [Ploix 09].

I.3.5 Conclusion

La durabilité des structures est une notion essentielle du génie civil car les structures y subissent une grande variété de dégradations susceptibles de limiter leur temps de vie. Une approche multi-échelle des matériaux cimentaires a permis de comprendre que la plupart de ces dégradations trouvaient leur origine dans des phénomènes de transport localisées dans la microporosité des matériaux.

Des indicateurs de durabilité, témoins macroscopiques de ces phénomènes d'échelle micro, voire nanométrique, ont été définis. Leur mesure, qui permet d'anticiper les dégradations des matériaux, n'est aujourd'hui possible qu'en laboratoire. Les méthodes *in-situ* de contrôle non destructif sont performantes pour la détection de dégradations en cours mais ne donnent qu'indirectement accès aux indicateurs de durabilité.

Chapitre I.4

Conclusion

Grâce au développement des nanosciences et de nanotechnologies, le génie civil a fait des progrès considérables vers la compréhension multi-échelle des matériaux qu'il emploie. Une grande variété de matériaux nouveaux, des bétons hautes performances aux bétons auto-sensibles en passant par les verres auto-nettoyants, sont déjà disponibles sur le marché. Afin de proposer une instrumentation *in-situ* plus performante pour le génie civil, différents capteurs exploitant les nanotechnologies sont également en cours de développement.

Le domaine de la durabilité des matériaux cimentaires a particulièrement profité des nouvelles possibilités offertes par les nanosciences. La durabilité est une notion essentielle en génie civil, car les matériaux cimentaires sont sujets à une grande variété de dégradations. Les nanosciences ont permis d'identifier la source de ces dégradations : elle réside dans les transports ioniques et gazeux au sein de la microstructure des matériaux. Cette compréhension nouvelle des matériaux cimentaires permet d'anticiper les dégradations des structures à partir de la mesure d'indicateurs dits « de durabilité ».

A ce jour, ces indicateurs ne sont mesurés qu'en laboratoire. Les techniques non-destructives, *in-situ*, de contrôle de l'état d'altération des structures fournissent de leur côté un tableau utile des dégradations, mais permettent difficilement de les anticiper, car elles ne réalisent pas la mesure directe des indicateurs de durabilité. La mesure non-destructive directe des indicateurs de durabilité est un enjeu essentiel pour le futur de l'instrumentation en génie civil.

Partie II

Objectif : Instrumentation *in-situ* de durabilité par des microcapteurs

Table des matières

II.1 Introduction **47**

II.2 Concept d'instrumentation proposé **49**

II.2.1 Introduction . . . 49

II.2.2 Contrôle non destructif de microporosité . . . 49

II.2.2.1 Contrôle non destructif de durabilité . . . *49*

II.2.2.2 Instrumentation directe de la microporosité . . . *49*

II.2.3 Instrumentation ultrasonique haute fréquence . . . 50

II.2.3.1 Instrumentation par propagation d'ondes de longueur d'onde micrométrique *50*

II.2.3.2 Instrumentation par ultrasons haute-fréquence . . . *50*

II.2.3.3 Grandeurs accessibles . . . *51*

II.2.4 Instrumentation par réseau de microtransducteurs ultrasoniques Gigahertz . . . 51

II.2.5 Conclusion . . . 51

II.3 Modalités d'instrumentation **53**

II.3.1 Introduction . . . 53

II.3.2 Plateformes immergées d'instrumentation . . . 53

II.3.2.1 Plateformes d'instrumentation . . . *53*

II.3.2.2 Agrégat intelligent . . . *55*

II.3.3 Conditionnement des microcapteurs . . . 55

II.3.4 Conclusion . . . 56

II.4 Nature de l'élément sensible **57**

II.4.1 Introduction . . . 57

II.4.2 Cahier des charges fonctionnel . . . 57

II.4.3 Etat de l'art des microdispositifs vibrants . . . 57

II.4.3.1 Performances des microtransducteurs ultrasoniques . . . *57*

II.4.3.2 Performances des résonateurs NEMS . . . *58*

II.4.4 Choix du dispositif . . . 60

II.4.4.1 Options technologiques envisagées . . . *60*

II.4.4.2 Dispositif retenu . . . *61*

II.4.5 Conclusion . . . 63

II.5 Démarche de preuve du concept d'instrumentation **65**

II.5.1 Introduction . . . 65

II.5.2 Démarche globale . . . 65

II.5.3 Preuve de concept à l'échelle du pore capillaire . . . 66

II.5.3.1 Généralités . . . *66*

II.5.3.2 Pertinence de la mesure. . . . *66*

II.5.3.3 Faisabilité du capteur . . . *66*

II.5.4 Conclusion . . . 66

II.6 Conclusion **69**

Chapitre II.1

Introduction

Les nanosciences permettent de démontrer que la durabilité des matériaux cimentaires est contrôlée par des phénomènes de transports ioniques et gazeux au sein de la microstructure. Les indicateurs de durabilité, liés au transport dans le matériau, sont cruciaux pour anticiper les dégradations des structures. Leur mesure n'est possible qu'en laboratoire. Les méthodes de contrôle non-destructif *in-situ*, largement développées pour évaluer l'état d'altération des structures, ne fournissent qu'une estimation indirecte de ces indicateurs.

L'objectif global de la thèse est de proposer une méthode d'instrumentation non-destructive *in-situ* qui permette la mesure directe des indicateurs de durabilité. Le lien fondamental entre ces indicateurs et la microstructure du matériau invite à employer les nanotechnologies comme moyen de mesure.

Dans la présente partie, nous proposons un concept d'instrumentation directe de la microporosité des matériaux cimentaires. Nous en déduisons différentes modalités d'instrumentation et décrivons un élément sensible approprié pour réaliser la mesure envisagé. Nous présentons les directions de recherche sélectionnées pour aborder cette étude.

Chapitre II.2

Concept d'instrumentation proposé

II.2.1 Introduction

Le chapitre qui suit propose un concept original d'instrumentation de la microporosité des matériaux cimentaires, dont l'objectif principal est de répondre à certaines limitations du contrôle non destructif de durabilité identifiées dans les chapitres précédents. Le principe de la mesure, le moyen de mesure et les grandeurs mesurables sont discutés.

II.2.2 Contrôle non destructif de microporosité

II.2.2.1 Contrôle non destructif de durabilité

Nous avons vu au chapitre précédent que la durabilité des matériaux cimentaires est déterminée par des phénomènes intervenant dans la porosité d'échelle micro- et nanométrique du matériau (*cf.* § I.3.3 page 34). Si des méthodes performantes permettent d'obtenir en laboratoire des informations quantitatives directes sur cette microporosité (*cf.* § I.2.3.1 page 26), le contrôle non destructif des matériaux cimentaires ne donne accès qu'à des grandeurs reliées indirectement à la microstructure et à la durabilité (*cf.* § I.3.4 page 36).

Or les avantages techniques et économiques du contrôle non-destructif par rapport aux évaluations en laboratoire sont nombreux [Houston 92]. Nous proposons donc de développer une méthode de contrôle non destructif qui donne accès à une/des grandeur(s) directement reliée(s) à la durabilité.

II.2.2.2 Instrumentation directe de la microporosité

L'obstacle principal pour développer une méthode directe de contrôle non-destructif de durabilité réside dans le fait que la résolution spatiale des techniques existantes de contrôle non destructif est toujours supérieure au millimètre (*cf.* § I.3.4 page 36). Les mesures obtenues fournissent des informations sur le comportement moyen du matériau qui ne peuvent être interprétées que par homogénéisation de sa microstructure [Bourdi 08, Olny 03, Coussy 98]. Les détails de la microporosité et les phénomènes de dégradation qui s'y produisent se trouvent alors masqués.

Une prise en compte détaillée de la microporosité se révèle essentielle à la détermination précise des indicateurs de durabilité [Baroghel-Bouny 09, Villain 09]. Dans le but d'obtenir une mesure directe précise de la durabilité, nous proposons d'instrumenter directement la microporosité des matériaux cimentaires sans homogénéisation *a priori*. C'est une approche originale du contrôle non destructif de matériaux cimentaires, que nous avons breveté en 2008 [Lebental 08b].

La microporosité se décompose en réalité en deux types de pores dont le comportement est différent par rapport à la durabilité (*cf.* § I.3.3 page 34). La porosité capillaire regroupe les pores de dimensions comprises entre 10 nm et 10 µm. C'est cette porosité que nous appellerons dans la suite microporosité. La porosité du gel interstitielle constitue en fait la nanoporosité, avec des dimensions inférieures à 10 nm. Les transports chimiques et gazeux nocifs à la structure, sont plus efficaces à travers la porosité capillaire qu'à travers la porosité interstitielle, mais la part volumique de la porosité capillaire varie drastiquement d'un béton à l'autre, jusqu'à être quasi-nulle dans les bétons haute-performance. L'augmentation de la proportion de pores capillaires dans les matériaux cimentaires est un marqueur de vieillissement.

En terme d'instrumentation, il est donc pertinent d'instrumenter les deux types de porosité : la nanoporosité puisque c'est la porosité principale des bétons de haute qualité, mais aussi la microporosité puisqu'elle contribue particulièrement à l'apparition de réactions de dégradation et constitue un signe de vieillissement. Prenant en considération l'absence de méthode prédéfinie pour étudier l'un ou l'autre de ces types de porosité, nous choisissons d'orienter principalement la méthode d'instrumentation proposée vers la mesure de la microporosité.

II.2.3 Instrumentation ultrasonique haute fréquence

II.2.3.1 Instrumentation par propagation d'ondes de longueur d'onde micrométrique

Dans la perspective d'instrumenter à chaque mesure un volume aussi important que possible de la microporosité, nous choisissons une méthode d'instrumentation reposant sur la propagation d'ondes plutôt que sur des mesures locales telles les mesures chimiques.

Nous considérons deux alternatives principales, la mesure par ondes mécaniques ou par ondes électromagnétiques. Différentes méthodes de contrôle non destructif très utilisées reposent déjà sur l'un ou l'autre de ces principes [Villain 09, Breysse 05], ce qui tend à indiquer leur bonne acceptabilité dans le domaine du génie civil.

Comme nous nous intéressons à l'étude d'objets dont les dimensions caractéristiques sont micrométriques, il est recommandé que les longueurs d'ondes soient micrométriques également pour respecter le critère de diffraction de Rayleigh [Shahram 04, Saxby 02, Gaskill 78].

II.2.3.2 Instrumentation par ultrasons haute-fréquence

En acoustique, des fréquences d'environ 1,5 GHz dans l'eau et de 300 MHz dans l'air suffisent pour que la longueur d'onde soit micrométrique. Les applications des ondes ultrasoniques utilisent le plus souvent les fréquences kHz ou MHz (par exemple en imagerie médicale), mais diverses études aux fréquences GHz existent : dans les solides, les ondes ultrasoniques Gigahertz constituent un moyen de caractérisation des propriétés élastiques de matériaux géologiques [Chang 09] et de métaux [Balogun 09]. Les ondes acoustiques de compression et de cisaillement ont été étudiées aux fréquences Gigahertz dans différents liquides [Klieber 10, Wright 08, Khoo 84, Takagi 82, Imai 69].

En électromagnétique, il faudrait manipuler des ondes de fréquence 300 THz dans l'air, de 230 THz dans l'eau pour que la longueur d'onde soit égale à 1 µm. Les mesures Terahertz et Petahertz sont encore très exigeantes [Foster 09, Suhr 09] et donc *a priori* peu adaptées à un emploi régulier et de grand échelle en génie civil.

L'emploi d'ondes ultrasoniques Gigahertz semble donc plus prometteur que celui des ondes électromagnétiques pour instrumenter la microporosité des matériaux cimentaires avec une résolution micrométrique.

II.2.3.3 Grandeurs accessibles

Nous nous orientons donc vers une mesure acoustique de la microporosité. L'instrumentation acoustique est un domaine très vaste. A des fréquences plus basses que celles envisagées, l'acoustique est par exemple utilisée pour l'imagerie aquatique [Lurton 02], sismique [Biondi 06] ou médicale [Bamber 04]. Elle donne des informations sur la géométrie [Ohbuchi 92, Lo 88], la nature [Orkisz 98] et les propriétés mécaniques [Li 04a, Sarvazyan 98] des matériaux traversés.

De façon analogue, l'instrumentation ultrasonique Gigahertz de la microporosité pourrait fournir des informations morphologiques et mécaniques sur la microstructure reliées aux indicateurs de durabilité, par exemple les dimensions caractéristiques de la porosité (porosité, porosimétrie [Igarashi 05]), la géométrie du réseau poreux (connectivité et tortuosité [Bentz 91]), le contenu des pores (air ou eau) ou le comportement des parois [Hesse 09, Manzano 07].

II.2.4 Instrumentation par réseau de microtransducteurs ultrasoniques Gigahertz

Pour instrumenter la microporosité selon le principe proposé, il nous faut disposer de transducteurs ultrasoniques capables d'engendrer et de recevoir des ondes ultrasoniques de fréquence Gigahertz (*cf.* § II.2.3 page précédente).

Nous souhaitons également que la méthode d'instrumentation soit sensible aux propriétés de micropores individuels (*cf.* § II.2.2.2 page 49). Si nous utilisons des récepteurs ultrasoniques dont la surface active est grande devant la taille des microporosités, la réponse acoustique des micropores se trouvera moyennée, ce que nous voulons éviter. La solution la plus naturelle consiste à employer des transducteurs dont la surface active présente une taille caractéristique comparable à celle des microporosités à observer. Nous retenons cette solution : pour instrumenter les micropores individuels, nous proposons donc l'emploi de microtransducteurs ultrasoniques.

Aux fréquences Gigahertz, l'absorption des ondes acoustiques est importante, de telle sorte qu'il ne suffit pas d'implanter les transducteurs ultrasoniques à la surface du matériau à instrumenter : ils doivent être positionnés à proximité de l'emplacement à étudier, c'est à dire immergés au cœur du matériau.

Enfin, la microstructure des matériaux cimentaires constitue un milieu aléatoire [Hu 05, Hilfer 95]. Les informations fournies par un transducteur unique ne sont donc pas représentatives. Il est nécessaire de disposer d'un grand nombre de capteurs dont les informations sont exploitées de façon statistique [Sorelli 08].

La mesure des propriétés de la microporosité est donc réalisée par un réseau de microtransducteurs ultrasoniques dispersés dans le matériau à étudier.

II.2.5 Conclusion

Nous décrivons ici un nouveau concept d'instrumentation de durabilité des matériaux cimentaires. Il repose sur l'observation directe de la microporosité des matériaux cimentaires à partir d'ondes ultrasoniques haute-fréquence. Ces ondes sont émises par un réseau de micro-transducteurs ultrasoniques dispersés dans le matériau étudié. La méthode proposée pourrait permettre de regrouper des informations morphologiques et mécaniques sur la microporosité remplie d'air et d'eau. La figure II.2.1 page suivante schématise le fonctionnement du concept d'instrumentation proposé.

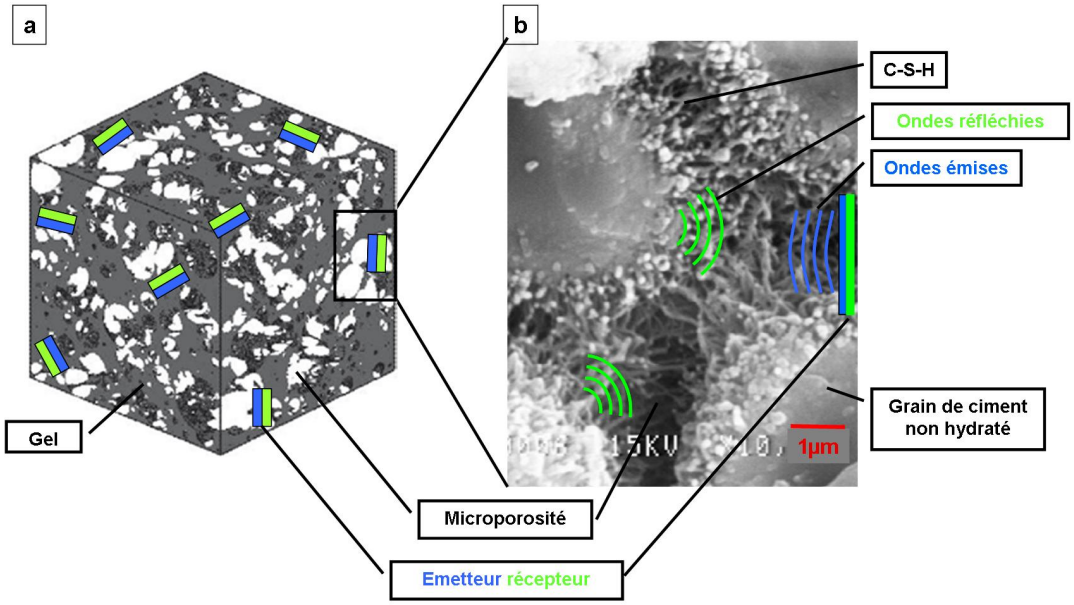


FIGURE *II.2.1* – *Instrumentation de la microporosité par des micro-transducteurs ultrasoniques immergés. a) Pâte de ciment avec capteurs dispersés (image : [Stroeven 10]) b) Zoom sur un micropore instrumenté par un micro-transducteur ultrasonique (image : [Damidot 05])*

Chapitre II.3

Modalités d'instrumentation

II.3.1 Introduction

La concept d'instrumentation proposé repose sur l'immersion de microtransducteurs ultrasoniques dans le matériau pour en étudier la microporosité. Ce principe d'instrumentation ne peut s'envisager sans un environnement adapté à l'implémentation de l'élément sensible dans les matériaux cimentaires, que nous décrivons dans les paragraphes qui suivent. Nous discutons en particulier l'intégration des microcapteurs dans des plateformes d'instrumentation spécifiques et la mise au point de conditionnements protecteurs adaptés aux petites dimensions des capteurs.

II.3.2 Plateformes immergées d'instrumentation

II.3.2.1 Plateformes d'instrumentation

Pour que les microcapteurs immergés au cœur du matériau puissent effecteur leurs mesures et pour que l'utilisateur puisse exploiter les mesures effectuées, il faut assurer l'alimentation en énergie des microcapteurs et l'échange d'informations avec l'utilisateur (fig. II.3.1 page suivante). Nous proposons que ces fonctions de support soient assurées par des plateformes d'instrumentation auxquelles sont intégrés les microcapteurs.

De telles plateformes d'instrumentation sont très répandues dans le domaine du contrôle non destructif *in-situ*. Elles sont typiquement millimétriques ou centimétriques, soit plusieurs ordres de grandeurs plus grande que le microcapteur élémentaire [Cam 09, Reichl 06, Lynch 06, Hill 02, Cain 01]. Cette différence de taille invite à organiser les capteurs en matrice pour multiplier les informations recueillies (fig. II.3.2 page suivanteb). Différents types d'éléments sensibles mesurant différentes grandeurs peuvent être assemblés sur la même plateforme [Watters 03, Wade 01]. En particulier, l'emploi de systèmes multicapteurs est privilégié quand il est nécessaire de compenser dans les mesures les variations de température du milieu [Haran 98].

Les premières plateformes étaient filaires. Aujourd'hui, les plateformes filaires coexistent avec les plateformes sans fil. Leur développement est largement encouragé par le coût élevé de l'établissement de connexions filaires dans les grands ouvrages. Dans les plateformes sans fil, l'alimentation en énergie est la difficulté principale : elle est assurée par batterie [Cam 09], par récupération d'énergie (solaire [Warneke 02], vibratoire [Ammar 05]) ou par apport extérieur (RFID [Watters 03]). Différents systèmes d'exploitation [Hill 04], protocoles de synchronisation [Elson 01] et protocoles de communication [Heinzelman 99] ont été développés pour minimiser la consommation énergétique des plateformes d'ins-

trumentation.

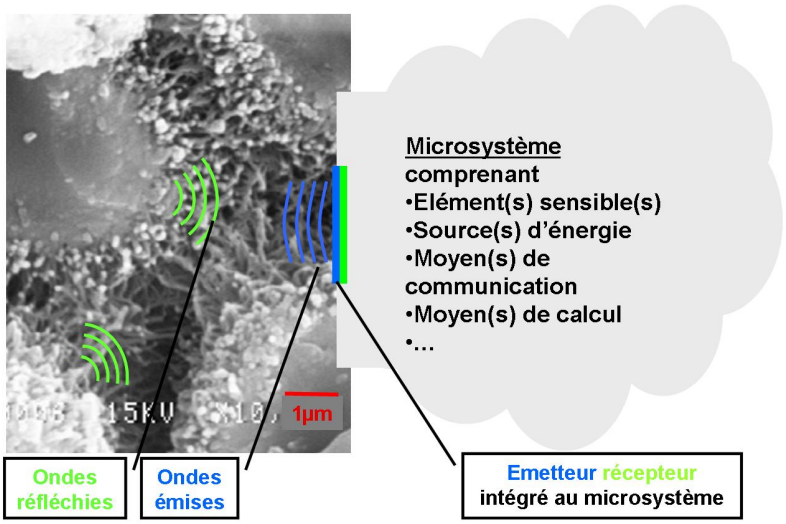


FIGURE *II.3.1* – *Instrumentation d'un micropore par un micro-transducteur ultrasonique immergé intégré à un microsystème servant de plateforme d'instrumentation (image MEB : [Damidot 05])*

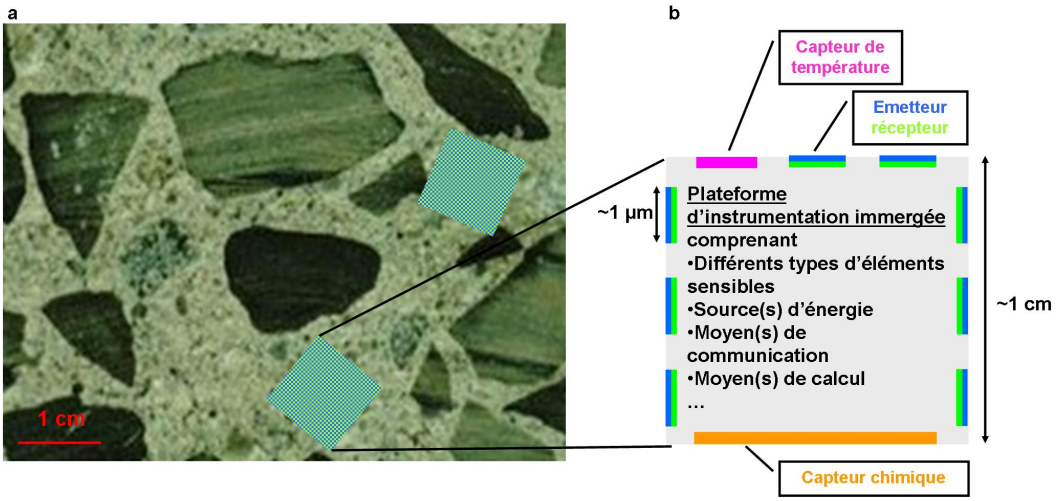


FIGURE *II.3.2* – *a) Plateformes d'instrumentation de dimension centimétrique implantées dans du béton à la place de granulats (en gris clair : mortier ; en gris foncé : granulats ; image : [Damidot 05]). b) Représentation schématique de la plateforme d'instrumentation : elle est équipée en surface d'un grand nombre de microcapteurs de nature différente*

II.3.2.2 Agrégat intelligent

Le principe d'instrumentation que nous proposons requiert l'emploi de microcapteurs immergés intégrés à des plateformes d'instrumentation. Les plateformes d'instrumentation doivent donc être elles-mêmes conçues pour être immergées. En particulier, ces plateformes d'instrumentation doivent pouvoir fonctionner sans fil.

De tels systèmes sont parfois appelés « agrégats intelligents » [Watters 03] (fig. II.3.2 page ci-contre, image a). Ils sont déjà utilisés pour la détection de corrosion. Les caractéristiques typiques de tels systèmes sont par exemple discutées dans [Sackin 00]. Les références [Andrade 09, Yamashita 05, Watters 03, Kelly 99] présentent des exemples opérationnels ou en développement de tels systèmes. Ces systèmes sont souvent positionnés à quelque centimètre de la surface seulement ou le long des armatures : l'alimentation en énergie et la communication se font de façon filaire ou par ondes électromagnétiques courte portée (RFID).

II.3.3 Conditionnement des microcapteurs

Les plateformes d'instrumentation et les microcapteurs associés doivent être spécialement protégés pour résister aux conditions environnementales exigeantes des matériaux cimentaires [Cain 01]. Elles peuvent en effet être soumises à des agressions chimiques, thermiques ou encore mécaniques, en particulier pendant le gâchage et aux premières heures de la prise. La protection des capteurs consiste généralement en un enrobage polymère d'épaisseur variable [Ansari 09, Someya 03, Greve 03, Baltes 01].

Plus la taille du capteur diminue, plus les capteurs sont fragiles donc plus un conditionnement protecteur est nécessaire. Dans le même temps, le conditionnement est aussi plus susceptible de masquer au capteur l'environnement extérieur et donc de perturber la mesure [Greve 03, Grate 91]. La protection des microcapteurs est donc une thématique particulièrement complexe.

Dans [Lebental 08a], nous décrivons théoriquement un conditionnement protecteur double couche pour des microcapteurs implantés en matériaux cimentaires : la couche externe, composée d'un matériau soluble en milieu alcalin [Ban 90], protège l'ensemble de la plateforme d'instrumentation pendant les premières heures de la prise, puis se dissout au bout d'un temps contrôlé, dénudant ainsi la couche interne. Cette couche interne, composée d'un matériau alcalin-résistant [Hammond 04], assure la protection permanente de la plateforme d'instrumentation. Cette couche peut être mise en forme si nécessaire pour exposer les microcapteurs aux milieux environnants (fig. II.3.3 page suivante).

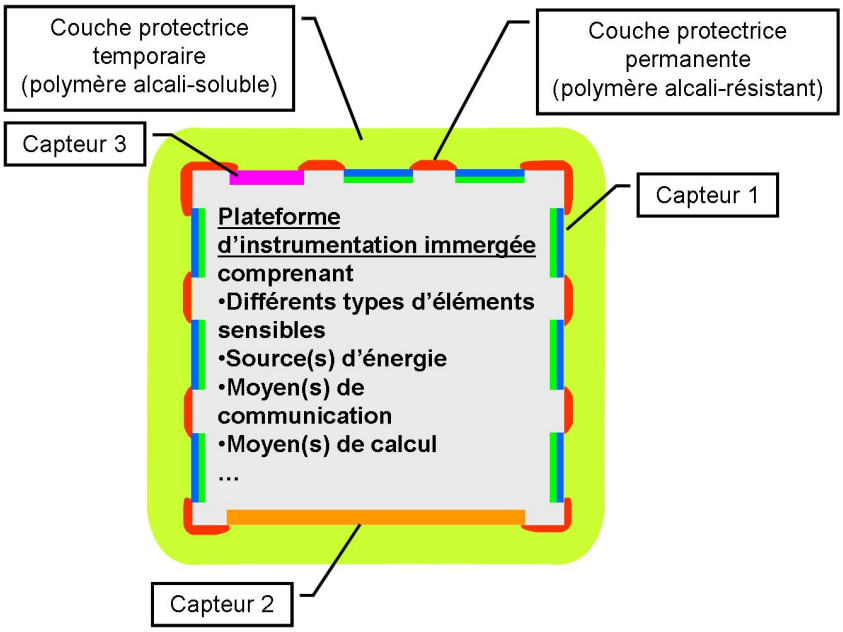


FIGURE *II.3.3* – *Principe de packaging double couche d'une plateforme d'instrumentation immergée et de ses micro-capteurs. La couche de protection externe, temporaire, se dissout progressivement sous exposition à un liquide alcalin. Les capteurs sont ainsi dénudés et peuvent effectuer leur mesure tandis que la plate forme d'instrumentation reste protégée par une couche de protection permanente.*

II.3.4 Conclusion

Le principe d'instrumentation repose sur l'immersion de microcapteurs dans les matériaux cimentaires. Pour que ce soit possible, il faut prévoir leur intégration à des plateformes d'instrumentation immergées, sans fil et autonomes. Il faut également prévoir de protéger les capteurs des agressions de l'environnement sans diminuer les performances de la mesure.

Chapitre II.4

Nature de l'élément sensible

II.4.1 Introduction

Le principe d'instrumentation repose sur la propagation dans la microporosité d'ondes ultrasoniques haute fréquence engendrées et reçues par des microtransducteurs ultrasoniques. Dans les paragraphes qui suivent, nous traduisons ce principe d'instrumentation en termes de cahier des charges fonctionnel des transducteurs ultrasoniques nécessaires. Ce cahier des charges nous permet d'identifier différents dispositifs pertinents pour l'application proposée. Nous sélectionnons le dispositif le plus pertinent et décrivons le principe de mesure finalement envisagé.

II.4.2 Cahier des charges fonctionnel

Le principe d'instrumentation proposé cible la porosité capillaire, de dimensions comprises entre 10 nm et 10 µm et remplie d'air ou d'eau. Le transducteur ultrasonique proposé doit donc engendrer et détecter des ultrasons

- en milieu fluide (air ou eau),
- de longueurs d'onde aussi petites que technologiquement possible dans la plage 10 nm-10 µm dans l'air et l'eau. Ces longueurs d'ondes correspondent à la plage 30 MHz-30 GHz dans l'air, 100 MHz-100 GHz dans l'eau.
- de taille caractéristique aussi petite que technologiquement possible dans la plage 10 nm-10 µm.

II.4.3 Etat de l'art des microdispositifs vibrants

II.4.3.1 Performances des microtransducteurs ultrasoniques

Les microtransducteurs ultrasoniques (MUT : Micromachined Ultrasonic Transducers) appartiennent à la catégorie des Systèmes Micro-Electro-Mécaniques (MEMS). Il existe deux types principaux de MUTs, les MUTs capacitifs (cMUT) et piézoélectriques (pMUT) [Hsu 08].

II.4.3.1.1 Transducteurs ultrasoniques capacitifs

Les cMUTs sont constitués d'une plaque conductrice suspendue au-dessus d'une électrode. La plaque des cMUTs consiste souvent en une couche de nitrure de silicium [Ladabaum 98] ou d'alumine [Liu 04] recouverte d'une électrode métallique (fig. II.4.1 page suivante, image a). Les cMUTs sont actionnés par

effet capacitif : en mode émission, les vibrations de la plaque se communiquent au fluide environnant. La plaque entre en vibration sous l'effet d'une variation de capacité entre la plaque et l'électrode, qui est engendrée par une différence de potentiel variable entre la plaque et l'électrode. En mode réception, le milieu environnant communique ses vibrations à la plaque. Un circuit électrique détecte les variations de capacités entre la plaque et l'électrode. Les cMUTs sont très employés en milieu fluide car leur impédance acoustique est comparable à celle de milieux fluides.

La taille typique des plaques vibrantes des cMUTs est aujourd'hui de l'ordre de 50 µm à 100 µm. Les cMUTs opèrent jusqu'à 60 MHz au plus dans l'air [Ergun 04]. Le plus petit dispositif que nous ayons identifié a une plaque vibrante de 22 µm de diamètre pour une fréquence de fonctionnement inférieure à 10 MHz [Logan 09]. A notre connaissance, il n'existe pas de dispositif cMUT dont les dimensions soient inférieures à 10 µm, ni dont les fréquences de fonctionnement soient supérieures à 100 MHz.

II.4.3.1.2 Transducteurs ultrasoniques piézoélectriques

Les pMUTs sont constitués d'une couche mince d'un matériau piézoélectrique, souvent du PZT (Plomb Zirconate Titanate) [Belgacem 07] ou du ZnO [Zhou 07], positionnée entre deux électrodes (fig. II.4.1, image b). En mode émission, la couche engendre une onde mécanique dans le milieu environnant quand elle se déforme sous l'effet d'une tension électrique variable (effet piézoélectrique) ; en mode réception, une onde mécanique cause la déformation de la couche piézoélectrique qui est convertie en signal électrique.

La plage de fréquence accessible pour les pMUTs est comprise entre 20 kHz et 2 GHz et la dimension de leur surface active, entre plusieurs millimètre et 150 µm. Les records de fréquence à 2 GHz et de miniaturisation à 150 µm ont été atteints par le même dispositif composé d'une couche active en ZnO [Ndieguene 09, Carlier 08].

La plage de fréquences des pMUTs semblent mieux adaptées à l'application proposée que celle des cMUTs. Par contre, leurs dimensions caractéristiques sont trop élevées pour l'application de plus d'un ordre de grandeur. De plus, leur impédance acoustique est beaucoup plus élevée que celle des milieux fluides, ce qui limite leur efficacité en milieu fluide ou requiert l'emploi de couches d'adaptation d'impédance dont la réalisation technologique est difficile [Carlier 08].

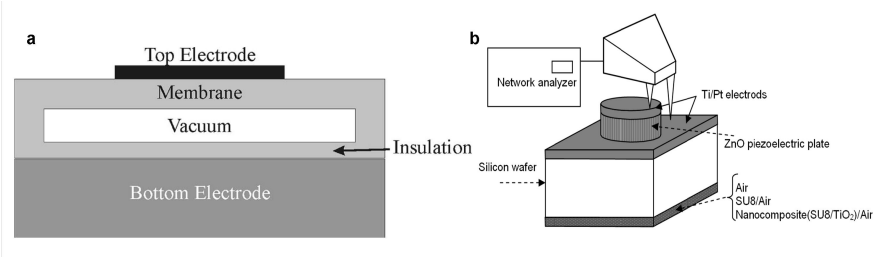


FIGURE *II.4.1* – *a)Schéma de principe d'une cellule élémentaire de cMUT [Logan 09]. b) Schéma de principe d'une cellule élémentaire de pMUT avec couche d'adaptation d'impédance quart d'onde (couche SU8-Air-Nanocomposite) [Carlier 08]*

II.4.3.2 Performances des résonateurs NEMS

II.4.3.2.1 Principes de fonctionnement

Les pMUTs et cMUTs existants ne constituent pas des dispositifs pertinents pour l'application, car ils ne vérifient pas la contrainte simultanée de taille caractéristique et de longueur d'onde micrométriques.

Les résonateurs nano-électromécaniques (résonateurs NEMS) qui vibrent en flexion hors-plan (fig. II.4.2) constituent une alternative intéressante aux dispositifs MUTs, car leurs dimensions caractéristiques sont beaucoup plus petites (typiquement inférieures à 10 µm) et leurs modes de vibrations sont similaires à ceux des cMUTs.

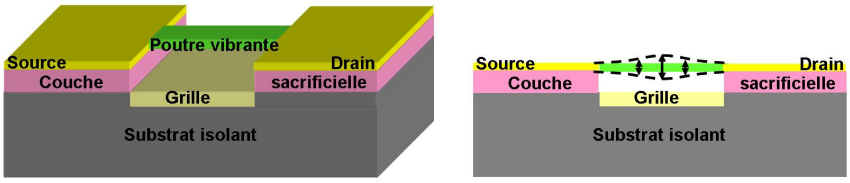


FIGURE *II.4.2* – *Schéma de principe d'un résonateur électromécanique en vibrations de flexion hors-plan. Selon le principe d'actionnement et de détection, l'électrode de grille peut être superflue.*

De façon générale, les résonateurs NEMS consistent en un objet vibrant supporté par une électrode ou suspendu entre deux électrodes (source et drain) et parfois positionné au-dessus d'une troisième électrode face arrière (grille). L'objet vibrant peut être de type poutre (objet quasi 1D) ou plaque (objet quasi 2D). Il peut être conducteur, semi-conducteur, piézoélectrique ou piézo-résistif.

Divers principes d'actionnement et de détection existent, en fonction des caractéristiques de l'objet vibrant. La mise en vibration se fait soit par effet capacitif (différence de potentiel variable entre plaque et électrode de grille), soit par effet piézoélectrique (tension variable entre source et drain). Les vibrations sont détectées soit par effet piézorésistif (mesure du courant entre source et drain), soit par effet capacitif (variations de capacité entre les électrodes de plaque et l'électrode de grille en face arrière) [Abelé 07].

II.4.3.2.2 Performances

Pour la plupart des résonateurs plaque, les modes haute-fréquence (>100 MHz) ne sont pas des modes de flexion mais des modes de contour ou de volume [Abelé 07]. A notre connaissance, seuls les résonateurs plaque à base de graphène démontrent des résonances hors-plan à haute-fréquence : la référence [Bunch 07] reporte la réalisation d'un résonateur à base d'un mono-feuillet de graphène suspendu sur 2 µm de long et vibrant jusqu'à 180 MHz (fig. II.4.3 page suivante, image a).

Parmi les résonateurs poutre, des micropoutres suspendues en SiC de 1 µm à 3 µm résonnent entre 100 MHz et 1 GHz à basse température (fig. II.4.3 page suivante, image b) [Feng 08, Huang 05]. Les technologies développées autour des nanotubes de carbone permettent de réaliser des résonateurs mécaniques de longueur submicrométriques (300-500 nm) résonant jusqu'à 4 GHz à température ambiante dans le vide et l'air (fig. II.4.3 page suivante, image c) [Peng 07, Peng 06].

Certains résonateurs NEMS en vibrations hors-plan présentent donc des combinaisons de fréquence et de dimensions qui sont compatibles avec l'application. Ces objets n'ont cependant pas été conçus pour l'actionnement de fluide.

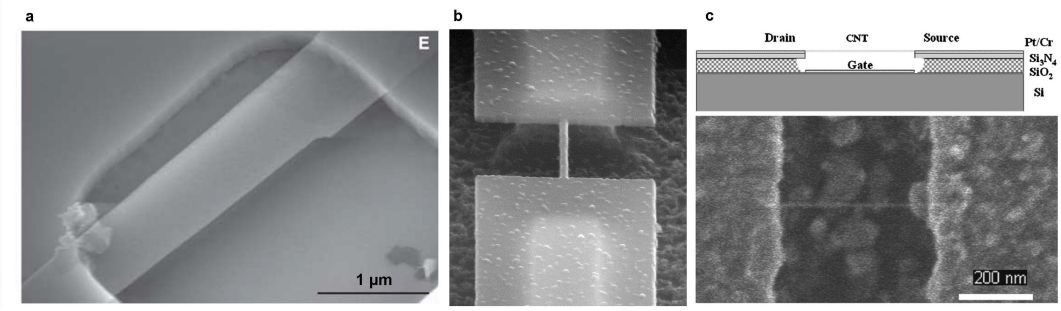


FIGURE *II.4.3 –* *Résonateurs à a) monofeuillet de graphène [Bunch 07], b) nanopoutre en SiC [Huang 05]. c) nanotube de carbone mono-paroi [Peng 06].*

II.4.4 Choix du dispositif

II.4.4.1 Options technologiques envisagées

Pour réaliser le dispositif nécessaire, l'état de l'art des MUTs ne fournit pas de point de départ pertinent, car l'écart entre les caractéristiques géométriques et fréquentielles des dispositifs existants et les exigences du cahier des charges est trop important. Par contre certains résonateurs NEMS, sans être prévus pour l'actionnement, présentent des couples dimension-fréquence qui sont tout à fait dans la plage de valeurs proposées par le cahier des charges.

Nous choisissons donc d'adapter un des résonateurs NEMS que nous avons identifiés (fig. II.4.3) pour remplir la fonction d'actionnement de fluide. Nous pouvons utiliser des résonateurs poutre (nanotubes, nanopoutres ou nanofils) ou des résonateurs en graphène (les autres types de résonateurs plaques ne présentant pas de caractéristiques satisfaisantes).

A ce jour, ce sont les résonateurs à base de matériaux à base de carbone en arrangement bidimensionnel (graphène et nanotubes de carbone mono-paroi (fig. II.4.4) qui ont démontré les meilleures performances fréquentielles. Ces matériaux présentent une combinaison originale de propriétés par rapport aux matériaux cristallins tridimensionnels : leur module d'Young très élevé (1 TPa [Lee 08, Krishnan 98]) contribue à l'obtention de fréquences de résonance élevées tandis que l'épaisseur nanométrique [Lui 09, Iijima 93] permet d'obtenir des vibrations d'amplitude importante. Par comparaison, les nanopoutres en Silicium ou composées de Silicium ont des épaisseurs typiques de 50 nm à 100 nm [Landis 06] pour un module d'Young de l'ordre de 100 MPa [Zhang 90].

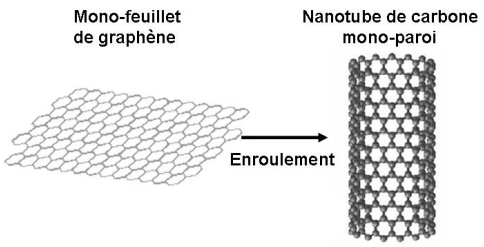


FIGURE *II.4.4 –* *Un nanotube de carbone mono-paroi vu comme un monofeuillet de graphène replié sur lui-même.*

II.4.4.2 Dispositif retenu

Les résonateurs à base de carbone, graphène ou nanotubes, semblent donc les plus pertinents pour l'application. La structure bidimensionnelle du graphène et son imperméabilité [Bunch 08] en font un candidat idéal pour l'application. Cependant les techniques de synthèse et de manipulation du graphène sous forme de monofeuillet [Vallès 08] sont très récentes et évoluent encore très vite, ce qui rend difficile l'emploi du graphène dans des dispositifs avec une application à court terme.

Nous nous reportons donc sur les nanotubes de carbone monoparoi, dont les technologies de synthèse et de manipulation sont bien connues aujourd'hui, voire pour certaines industrialisées. Pour l'application, nous proposons donc d'utiliser des nanotubes de carbone mono-paroi assemblés sous forme d'une plaque dense qui permet l'actionnement acoustique de fluide. Cette plaque est de faible épaisseur, de préférence formée d'une mono-couche ou d'un petit nombre de couches de nanotubes alignés. La figure II.4.5 propose une représentation schématique du transducteur ultrasonique à nanotubes de carbone envisagé [Lebental 08a].

Nous souhaitons que le dispositif présente les caractéristiques suivantes :

- La plaque entre en vibration et engendre des ondes acoustiques dans le milieu environnant sous l'effet d'une tension d'actionnement variable appliquée sur l'électrode face arrière (fig. II.4.6 page suivante). L'environnement est fluide (eau ou air).
- La largeur de suspension de la plaque est typiquement comprise entre 250 nm et 2.5 µm
- La fréquence de fonctionnement est comprise entre 100 MHz et 1 GHz.
- La distance entre la plaque et l'électrode est comprise entre 100 nm à 300 nm.

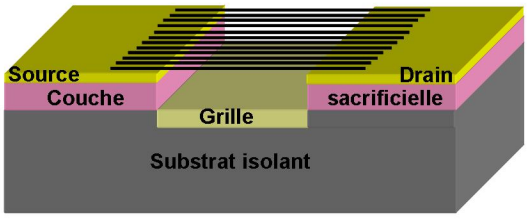


FIGURE *II.4.5* – *Schéma de principe du cMUT à nanotubes de carbone monoparoi alignés*

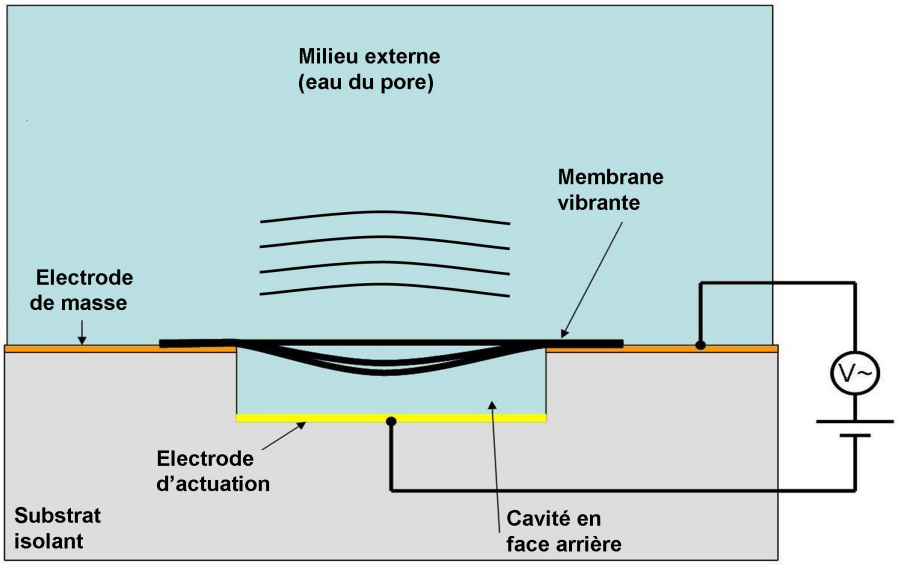


FIGURE *II.4.6* – *Principe d'actionnement du fluide*

L'amplitude des vibrations de la plaque, typiquement nanométrique, est déterminée par mesure de la variation de capacité entre la plaque et l'électrode. Pour des vibrations d'amplitude nanométriques et une plaque de 1 μm^2, la variation de capacité autour de la valeur au repos est de l'ordre de 1 attoF. Cette capacité est du même ordre de grandeur que le bruit obtenu pour les mesures de capacités variables des résonateurs NEMS [Colinet 08]. Pour pouvoir détecter électriquement les variations de capacité, il faut donc amplifier les variations de capacité. Pour cela, on place la plaque dans une configuration de transistor à grille suspendue (fig. II.4.7) [Abelé 05, Nathanson 67]. De plus, les mesures sont effectuées en régime permanent, pour augmenter le rapport signal sur bruit.

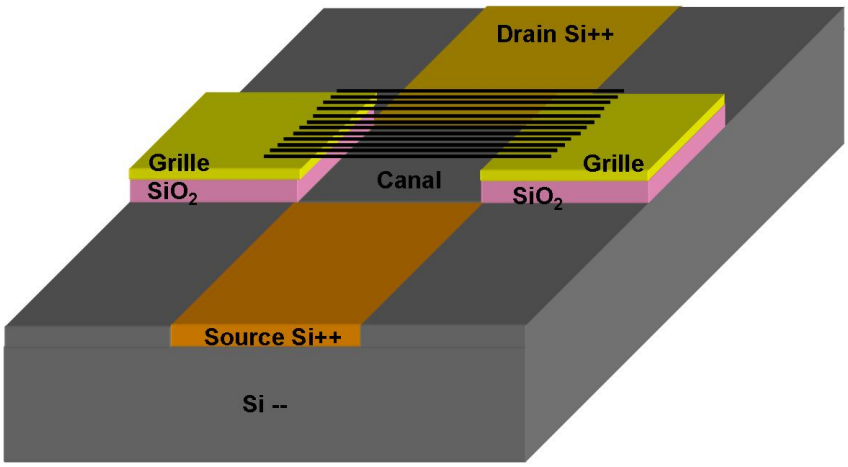


FIGURE *II.4.7* – *Principe de détection : Plaque vibrante en nanotubes de carbone positionnée dans une configuration de transistor à grille suspendue (SGFET), pour amplifier la variation de capacité entre grille et plaque.*

II.4.5 Conclusion

L'application envisagée nécessite le développement de transducteurs ultrasoniques de dimensions micrométriques adaptés à un milieu fluide et fonctionnant à haute fréquence. Les MUTs usuels, capacitifs ou piézoélectriques, ne satisfont pas la double contrainte de dimensions et de fréquence. A l'inverse, les résonateurs NEMS en vibrations hors-plan satisfont ces conditions mais ne sont pas prévus pour l'actionnement de fluide. Le dispositif proposé, inspiré des résonateurs NEMS à nanotubes de carbone, est un micro-cMUT (μ-cMUT) dont la plaque vibrante est faite d'une mono-couche de nanotubes de carbone mono-paroi densément alignés.

Chapitre II.5

Démarche de preuve du concept d'instrumentation

II.5.1 Introduction

Les chapitres précédents présentent le concept d'instrumentation étudié et identifient différents verrous théoriques et technologiques. Nous proposons ici une démarche de preuve de concept et précisons la nature des premiers verrous que nous nous proposons de résoudre.

II.5.2 Démarche globale

L'approche *bottum-up* de l'instrumentation de durabilité proposée ici est innovante par rapport aux pratiques usuelles, dans la mesure où elle propose l'instrumentation directe de la microporosité dans le but d'évaluer précisément des grandeurs macroscopiques. Elle repose sur le développement d'un microcapteur lui-même innovant et sur son implémentation en milieu réel.

La preuve de concept globale se décompose donc en deux parties, la première dédiée à l'échelle micrométrique, l'autre à l'échelle macroscopique : est-il possible de mesurer des propriétés du pore capillaire à partir du microcapteur proposé ? Si oui, est-il possible de déterminer des grandeurs d'usages macroscopiques à partir des mesures de porosité capillaire réalisées par un grand nombre de ces microcapteurs immergés ?

La thèse n'a pas pour objectif de prouver le concept global d'instrumentation : la thèse vise plutôt à établir la preuve du concept d'instrumentation à l'échelle du pore capillaire. Cette preuve de concept à l'échelle du pore capillaire se subdivise en deux parties : le dispositif envisagé est-il faisable ? Est-il sensible aux propriétés des pores capillaires ? Cette preuve de pertinence et de faisabilité constitue l'objectif principal de la thèse.

La démonstration du concept global d'instrumentation à l'échelle macroscpique, qui inclut par exemple l'implémentation des microcapteurs dans des matériaux modèles puis réels, sort du cadre des travaux entrepris.

II.5.3 Preuve de concept à l'échelle du pore capillaire

II.5.3.1 Généralités

La thèse se focalise sur la preuve du concept d'instrumentation à l'échelle du pore capillaire. Cette preuve se subdivise en deux aspects, la pertinence de la mesure ultrasonique proposée d'une part (quelles propriétés du pore capillaire peut-on envisager de mesurer ?), la faisabilité du capteur proposée d'autre part (le capteur proposé est-il réalisable ?).

Ces deux thématiques sont trop larges pour être abordées toutes deux de façon exhaustive dans le cadre des travaux présentes. Des choix se sont imposés sur le traitement de ces deux questions. Le fil directeur de ces choix repose sur la volonté d'obtenir, à partir des travaux présentés, une vue d'ensemble du potentiel pour l'instrumentation du concept proposé.

II.5.3.2 Pertinence de la mesure

Nous commençons par démontrer la pertinence de la mesure à l'échelle du pore capillaire par le biais de modélisation numérique. L'emploi d'une méthode numérique permet de façon rapide et économique de justifier le développement long et couteux d'un microcapteur. Dans la mesure où la modélisation numérique précède la réalisation du capteur, elle peut également permettre de préciser les choix technologiques.

L'approche que nous utilisons pour modéliser la pertinence de la mesure passe par la résolution d'un problème direct d'interaction fluide-structure : nous positionnons une plaque vibrante dans un pore rempli de fluide et nous calculons l'amplitude moyenne de vibration de la plaque en fonction des propriétés du pore. Nous étudions alors quelles sont les propriétés du pore auxquelles l'amplitude de vibration de la plaque est sensible, et si ces propriétés sont en lien avec la durabilité.

Pour démontrer complètement la pertinence de la mesure à l'échelle du pore capillaire, il faudrait traiter également le problème inverse : connaissant les amplitudes de vibrations de la plaque, quelle information peut-on en déduire sur le pore ? Cette question complexe d'observabilité des paramètres du pore n'est pas abordée ici. La question du lien rigoureux entre indicateurs de durabilité macroscopique et propriétés micrométriques du pore capillaire est également hors du cadre des travaux présentés.

II.5.3.3 Faisabilité du capteur

La démonstration numérique de la sensibilité du capteur aux paramètres du pore pourra déclencher la réalisation du microtransducteur ultrasonique en nanotubes de carbone proposé pour l'application. L'originalité principale du dispositif est d'utiliser un assemblage de nanotubes de carbone comme plaque vibrante. Nous nous fixons comme objectif principal de démontrer le comportement vibratoire de l'assemblage de nanotubes de carbone.

Nous nous concentrons sur ce verrou technologique précis et repoussons à des études ultérieures la démonstration de l'actionnement de fluide en milieu confiné et la détection des vibrations.

II.5.4 Conclusion

Le principe d'instrumentation proposé repose sur l'investigation directe des pores capillaires par des microtransducteurs ultrasoniques spécifiques. L'objectif principal de la thèse consiste à prouver ce concept à l'échelle du pore capillaire, rendant ainsi ultérieurement possible la preuve du concept global.

A l'échelle du pore capillaire, la thèse se propose de montrer numériquement la pertinence du concept d'instrumentation par la résolution du problème direct, puis d'aborder la question de la faisabilité du dispositif proposé en réalisant une plaque vibrante en nanotubes de carbone.

Différentes questions (l'étude d'observabilité, la détection électrique des vibrations) sont reportées à des études ultérieures.

Chapitre II.6

Conclusion

Nous proposons de réaliser du contrôle non destructif de durabilité des matériaux cimentaires en instrumentant directement leur microporosité. La mesure repose sur l'émission d'ondes ultrasoniques à haute fréquence dans les pores individuels du matériau par le biais d'un grand nombre de transducteurs ultrasoniques de dimension micrométrique immergés. Nous attendons de la mesure qu'elle fournisse des informations sur la morphologie et les propriétés physiques du réseau microporeux, informations dont nous souhaitons déduire des indicateurs de durabilité du matériau. Il s'agit d'une approche *bottum-up* originale du contrôle non destructif de durabilité dans la mesure où la pratique usuelle *top-down* consiste à homogénéiser le comportement de la microstructure.

L'implémentation de microcapteurs immergés dans des matériaux doit s'envisager dans le cadre de leur intégration à des « agrégats intelligents », plateformes d'instrumentation qui assurent les fonctions d'alimentation énergétique, de communication et de calcul nécessaires au bon fonctionnement de l'élément sensible. Les conditions environnementales exigeantes qui règnent dans les matériaux cimentaires invitent à la mise en point de conditionnements protecteurs adaptés à la petite taille des capteurs proposés.

Le cahier des charges des capteurs inclut la génération et réception d'ultrasons à haute fréquence en milieu fluide, ainsi que les dimensions micrométriques de la zone active. Les transducteurs ultrasoniques usuels ne satisfont pas l'ensemble des conditions. Dans le domaine des résonateurs NEMS, différents dispositifs répondent à la double condition de fréquence et de dimension, mais ces dispositifs ne sont pas prévus pour engendrer ni recevoir des ultrasons. Nous nous inspirons du design des résonateurs NEMS à nanotubes de carbone pour proposer un dispositif innovant potentiellement adapté à l'application. Il s'agit d'un microtransducteur ultrasonique dont la plaque vibrante consiste en un assemble dense et mono-couche de nanotubes de carbone mono-paroi alignés.

La preuve de ce concept global d'instrumentation doit être multi-échelle, d'abord à l'échelle de la microstructure (Mesure-t-on des propriétés pertinentes des pores capillaires ?), puis à l'échelle macroscopique (Mesure-t-on des indicateurs de durabilité ?). La thèse se fixe comme objectif de prouver ce concept d'instrumentation à l'échelle du pore capillaire. Les travaux proposent en premier lieu une étude numérique de pertinence par résolution du problème direct d'interaction fluide structure d'une plaque vibrante avec un pore capillaire. Ensuite la faisabilité d'une plaque vibrante de nanotubes de carbone est étudiée.

Sans fournir une preuve de concept exhaustive du concept d'instrumentation innovant proposé, les travaux présentés ici visent à en explorer les verrous les plus fondamentaux par une approche à la fois numérique et technologique.

Partie III

Pertinence de la méthode d'instrumentation proposée

Table des matières

III.1 Introduction **75**
III.2 Bibliographie et choix de modélisation **77**
III.2.1 Introduction 77
III.2.2 Elasto-acoustique en microfluidique 77
III.2.2.1 Introduction *77*
III.2.2.2 Cadre de l'élasto-acoustique *77*
III.2.2.3 Acoustique linéaire microfluidique *77*
III.2.2.4 Elasto-acoustique microfluidique avec termes dissipatifs *78*
III.2.2.5 Rupture de continuité en microfluidique *79*
III.2.2.6 Conclusion *79*
III.2.3 Modéle élastique de la plaque en nanotubes de carbone 80
III.2.3.1 Comportement mécanique de nanotubes individuels *80*
III.2.3.2 Pertinence d'une modélisation élastique de la plaque en nanotubes *80*
III.2.4 Couplage fluide-structure avec des nanotubes de carbone. 81
III.2.5 Conclusion 81
III.3 Méthode numérique pour l'élasto-acoustique microfluidique **83**
III.3.1 Introduction 83
III.3.2 Géométrie du problème. 83
III.3.3 Equations du problème couplé élasto-acoustique. 84
III.3.3.1 Introduction *84*
III.3.3.2 Equations du fluide *84*
III.3.3.3 Equations de la structure *88*
III.3.3.4 Equations fluide-structure *90*
III.3.3.5 Conclusion *90*
III.3.4 Formulation variationnelle. 90
III.3.4.1 Cas général *91*
III.3.4.2 Réponse forcée sous chargement harmonique *92*
III.3.5 Problème approché 92
III.3.5.1 Introduction *92*
III.3.5.2 Condensation du problème fluide exact sur la structure *92*
III.3.5.3 Problème approché *93*
III.3.5.4 Conclusion *95*
III.3.6 Etude numérique de la convergence du problème approché 95
III.3.6.1 Introduction *95*
III.3.6.2 Convergence numérique du calcul fluidique *95*
III.3.6.3 Convergence du calcul élasto-acoustique *99*
III.3.6.4 Conclusion *101*

III.3.7 Conclusion . . . 101
III.4 Etude des spécificités de l'acoustique microfluidique 103
III.4.1 Introduction . . . 103
III.4.2 Etude du comportement résonant . . . 103
III.4.2.1 Rappels sur l'acoustique non visqueuse . . . 103
III.4.2.2 Résonances en acoustique visqueuse . . . 104
III.4.3 Etude de la couche limite . . . 109
III.4.3.1 Profils de vitesse . . . 109
III.4.3.2 Epaisseur de la couche limite dans l'eau . . . 111
III.4.4 Conclusion . . . 112
III.5 Etude de l'élasto-acoustique microfluidique 115
III.5.1 Introduction . . . 115
III.5.2 Elasto-acoustique dans un domaine rectangulaire . . . 115
III.5.2.1 Introduction . . . 115
III.5.2.2 Cas de l'air . . . 115
III.5.2.3 Cas de l'eau . . . 117
III.5.2.4 Conclusion . . . 122
III.5.3 Etude des résonances de la plaque dans l'eau pour différentes géométries . . . 122
III.5.3.1 Introduction . . . 122
III.5.3.2 Domaine fluide de profondeur variable . . . 122
III.5.3.3 Domaine fluide de largeur variable . . . 124
III.5.3.4 Domaine fluide de forme ellipsoïdale . . . 132
III.5.3.5 Rugosité des parois . . . 134
III.5.3.6 Conclusion . . . 136
III.5.4 Conclusion . . . 136
III.6 Synthèse sur la pertinence applicative 137
III.6.1 Introduction . . . 137
III.6.2 Lien avec les propriétés macroscopiques de durabilité . . . 137
III.6.2.1 Introduction . . . 137
III.6.2.2 Analyse de contenu . . . 137
III.6.2.3 Analyse de signature de la porosité aqueuse . . . 138
III.6.2.4 Distribution de tailles de pores de la porosité aqueuse. . . . 138
III.6.2.5 Conclusion . . . 139
III.6.3 Remarques sur l'instrumentation . . . 139
III.6.3.1 Variabilités des propriétés des μ-cMUT . . . 139
III.6.3.2 Bande passante de l'électronique intégrée . . . 140
III.6.3.3 Mesures aux temps courts et aux temps longs . . . 140
III.6.4 Observabilité des propriétés des pores . . . 140
III.6.5 Conclusion . . . 141
III.7 Conclusion 143

Chapitre III.1

Introduction

La méthode d'instrumentation vise à étudier *in-situ* la porosité capillaire remplie d'air ou d'eau des matériaux cimentaires au moyen d'ondes ultrasoniques haute-fréquence. Ces ondes sont engendrées et reçues par transducteur ultrasonique capacitif dont la plaque vibrante, de taille micrométrique, est faite d'un petit nombre de couches de nanotubes de carbone mono-paroi alignés.

C'est l'interaction entre la plaque vibrante et le milieu fluide confiné du pore qui doit permettre au transducteur ultrasonique de fournir des informations utiles sur le milieu. Ce principe d'exploration non destructif de l'environnement est couramment utilisé à d'autres échelles de dimensions ou de fréquences, par exemple en imagerie aquatique [Lurton 02], sismique [Biondi 06] ou médicale [Bamber 04], pour fournir des informations sur la géométrie et les propriétés physiques du milieu étudié.

Dans les chapitres qui suivent, nous abordons la question de la pertinence de la méthode d'instrumentation en étudiant numériquement les relations entre les vibrations du transducteur ultrasonique proposé et les propriétés du pore. Il s'agit de déterminer quelles grandeurs relatives à la microporosité des matériaux cimentaires pourraient être accessibles au moyen du transducteur ultrasonique proposé. En retour, une spécification plus précise des grandeurs mesurables conduira à l'optimisation du design du dispositif.

Par une étude bibliographique, nous positionnons ce travail par rapport à l'état de l'art des modélisations de dispositifs cMUT en interaction avec des fluides. Nous nous attachons à développer une méthode numérique qui intègre les spécificités du problème liées au contexte microfluidique. Dans un premier temps, nous utilisons cette méthode pour mettre à jour les convergences et divergences de l'acoustique microfluidique avec l'acoustique usuelle. Ensuite, nous abordons le problème d'élasto-acoustique microfluidique en étudiant le comportement vibratoire de la plaque en fonction de la géométrie du milieu fluide. Ces travaux permettent de conclure sur la pertinence applicative de la méthode d'instrumentation proposée.

Chapitre III.2

Bibliographie et choix de modélisation

III.2.1 Introduction

L'étude de la pertinence est fondée sur la modélisation numérique de l'interaction entre la plaque vibrante en nanotubes de carbone d'un µ-cMUT et le fluide contenu dans un pore de dimension micrométrique. Dans le présent chapitre, nous définissons la stratégie de modélisation grâce à une étude bibliographique. Nous nous attachons à souligner les spécificités de la modélisation qui sont liées au contexte microfluide et à l'emploi de nanotubes de carbone.

III.2.2 Elasto-acoustique en microfluidique

III.2.2.1 Introduction

Dans ce paragraphe, nous tentons de cerner les spécificités des problèmes d'interaction fluide-structure quand le domaine fluide présente une taille micrométrique. Nous nous intéressons tout particulièrement au rôle des termes dissipatifs dans les équations de Navier Stokes et à l'éventualité d'une rupture de continuité du milieu fluide.

III.2.2.2 Cadre de l'élasto-acoustique

Quand un dispositif cMUT est modélisé en interaction avec un fluide, la plaque vibrante du cMUT est quasi-systématiquement décrite par un modèle élastique [Yamaner 06, Roh 00]. La modélisation du milieu fluide est le plus souvent fondée sur l'acoustique ondulatoire [Wilm 05]. La modélisation d'un cMUT en interaction avec un fluide se fait donc en général dans le cadre de l'élasto-acoustique. C'est la stratégie que nous employons nous aussi.

III.2.2.3 Acoustique linéaire microfluidique

En général, les calculs sont effectués dans le cadre de l'acoustique linéaire et non dissipative [Wilm 05]. Dans ce cas, la pression du fluide p vérifie l'équation des ondes de d'Alembert $\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} - \Delta p = 0$ sur le domaine fluide et sa dérivée normale $\frac{\partial p}{\partial n}$ s'annule sur la frontière du domaine (condition de Neumann). La condition de continuité sur la frontière de fluide formée par la plaque du cMUT s'écrit $\boldsymbol{\sigma}.\boldsymbol{n} = -p\boldsymbol{n}$, avec $\boldsymbol{\sigma}$ le tenseur linéarisé des contraintes de la plaque et $\boldsymbol{n}$ le vecteur normal extérieur à la frontière fluide.

Pour notre étude de pertinence, nous nous intéressons à l'interaction d'une plaque vibrante avec des domaines remplis de fluide de taille L micrométrique (10 nm<L<10 μm). Nous sommes donc dans le cadre de la microfluidique. L'adjectif « microfluidique » qualifie les systèmes fluidiques dont une au moins des dimensions caractéristiques est inférieure au millimètre. Dans de tels systèmes, le nombre de Reynolds, qui représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses et qui est proportionnel à la taille caractéristique L du domaine fluide, est considérablement plus petit qu'à l'échelle macroscopique.

La théorie prédit dans ce cas une importance accrue des termes dissipatifs par rapport à l'échelle macroscopique. Peut-on donc encore négliger les termes dissipatifs en élasto-acoustique microfluidique comme on le fait à l'échelle macroscopique ?

III.2.2.4 Elasto-acoustique microfluidique avec termes dissipatifs

III.2.2.4.1 Prise en compte de la dissipation

Les résultats des expériences acoustiques sur de l'eau dans des micro-canaux plus larges que 100 μm [Hagsäter 07] n'indiquent pas de perturbation des résonances acoustiques qui soit attribuable à une augmentation de la dissipation visqueuse. Toutefois, les plus petits canaux pour lesquels des mesures aient été publiées restent grands, avec une taille caractéristique supérieure à 100 μm.

Pour les canaux de taille comprise entre 2 μm et 100 μm, les résultats disponibles concernent les écoulements fluides et non pas l'acoustique. Les expériences indiquent qu'à cette échelle l'épaisseur de la couche limite, qui est pilotée par les termes dissipatifs, devient comparable à la largeur du canal [Xu 07, Papautsky 01] : la dissipation joue un rôle prépondérant.

Même si le comportement en écoulement ne peut être extrapolé directement à l'acoustique, il ne semble pas souhaitable de négliger *a priori* la dissipation en acoustique microfluidique. Nous choisissons d'intégrer les termes dissipatifs aux équations de modélisation élasto-acoustique, en décalage avec la pratique courante de modélisation des cMUTs.

III.2.2.4.2 Choix des équations

Pour intégrer les termes dissipatifs, nous adoptons la stratégie usuelle qui consiste à employer les équations de Navier-Stokes avec conditions aux limites de Dirichlet (pas de glissement aux frontières) [Landau 59]. Nous ne simplifions bien sûr pas les termes visqueux. A partir du jeu complet d'équations, le cadre de l'acoustique linéaire (petites variations autour des valeurs moyennes des paramètres) permet de négliger les termes convectifs et de linéariser au premier ordre les équations de Navier Stokes avec termes dissipatifs.

W. M. Beltman discute de façon détaillée les équations acoustiques résultantes dans le cas de micro-canaux remplis d'air [Beltman 99a, Beltman 99b]. Elles sont étudiées au moyen de différentes simplifications adaptées aux plages de paramètres physiques. Il s'agit par exemple des méthodes à basse fréquence réduite ou à petit nombre de Reynolds. Il existe des techniques pour résoudre les problèmes élasto-acoustiques dérivés de ces équations simplifiées [Beltman 98, Karra 99]. Cependant notre géométrie et la plupart des paramètres physiques associés à nos dimensions caractéristiques ne permettent pas l'emploi de ces méthodes simplifiées.

Il est donc nécessaire de développer une méthode élasto-acoustique spécifique pour la prise en compte des termes dissipatifs des équations de Navier Stokes en microfluidique.

III.2.2.5 Rupture de continuité en microfluidique

Pour utiliser les équations de Navier-Stokes, le fluide étudié doit être un milieu continu. Or, expériences et théories sur l'acoustique et les écoulements d'air et d'eau dans les micro-canaux [Xu 07, Solovchuk 05, Kozlov 05, Koo 03] montrent qu'une violation partielle des hypothèses de continuité du fluide doit être envisagée quand la taille du canal est micrométrique ou submicrométrique, en particulier à proximité des parois. L'adsorption des molécules sur les parois, les forces électrostatiques ou encore l'exclusion stérique doivent être intégrées aux modèles [Sparreboom 09, Kirby 04, Gaudioso 02]. La modélisation précise de ces phénomènes se fait usuellement par dynamique moléculaire [Daiguji 10, Nie 04, Mi 03]. Des conditions aux limites *ad-hoc* [Barber 02] ou l'emploi de coefficients de viscosité variables [Qu 00] intégrant ces comportements discrets du fluide peuvent aussi être implémentés pour continuer à utiliser les modèles continus numériquement moins coûteux.

Notons L la dimension caractéristique du milieu et l_{mfp} le libre parcours moyen pour un gaz ou la distance moyenne entre deux molécules d'un fluide. La valeur que prend le nombre de Knudsen $Kn = \frac{l_{mfp}}{L}$ du milieu indique si le passage à un modèle continu adapté ou à un modèle entièrement discret est nécessaire [Barber 02].

En acoustique des gaz raréfiés, si $Kn < 0.01$ les méthodes continues suffisent. Pour $Kn > 0.01$, les modèles continus doivent être adaptés ou remplacés par des modèles discrets. L'utilisation d'un modèle continu à la place d'un modèle discret conduit à une surestimation faible (<10 %) de la vitesse de phase et une surestimation prononcée (>30 %) de l'atténuation [Solovchuk 05]. Dans l'air à pression et température ambiantes, le libre parcours moyen l_{mfp} est de l'ordre de 70 nm. Pour un domaine de taille caractéristique $L = 1\mu m$, le nombre de Knudsen est de l'ordre de 0.07, ce qui invite à utiliser un modèle semi-discret ou discret.

Pour l'eau liquide à pression et température ambiante, la distance moyenne entre particules d'eau est de l'ordre de 2 Å, soit près de trois ordres de grandeur inférieure à la dimension caractéristique $L \approx 1\ \mu m$ des domaines fluides étudiés. Les effets non continus ont donc théoriquement un impact limité. Expérimentalement, Steinke [Steinke 06] montre par une analyse globale de l'ensemble des résultats disponibles que la description en milieu continu suffit dans les micro-canaux, malgré certaines ambiguïtés [Koo 03].

En résumé, la rupture de continuité pourra surtout avoir un effet important sur les résultats dans le cas de l'air. Dans la suite, nous choisissons de ne pas intégrer au modèle développé la rupture de continuité, afin de ne pas alourdir la démarche préliminaire de pertinence qui est entreprise.

III.2.2.6 Conclusion

En nous fondant sur une étude bibliographique, nous avons sélectionné une approche adaptée à la modélisation de la plaque vibrante du cMUT en interaction avec le fluide contenu dans un milieu confiné de taille micrométrique. L'approche retenue pourrait être qualifiée de « mésoscopique » : même si le nombre du Knudsen du milieu est élevé en raison de la petite taille du domaine fluide, le milieu est considéré comme continu et décrit par les équations de Navier Stokes. Par contre, le milieu est trop petit pour négliger les termes dissipatifs dans les équations de Navier Stokes. L'intégration des termes dissipatifs à la modélisation élasto-acoustique motive le développement d'une méthode numérique spécifique par rapport à l'état de l'art.

III.2.3 Modéle élastique de la plaque en nanotubes de carbone

Dans les paragraphes précédents, nous nous somme placés dans le cadre de l'élasto-acoustique et avons discuté le comportement acoustique du fluide. Nous discutons ici le comportement élastique de la plaque vibrante du cMUT. C'est un aspect important car la plaque vibrante est faite dans notre cas d'un assemblage de nanotubes de carbone. C'est différent du cas usuel où l'actionneur est composé d'un matériau massif. Nous cherchons donc à déterminer dans quelle mesure les équations usuelles de la mécanique des plaques minces élastiques peuvent s'appliquer à cette plaque.

III.2.3.1 Comportement mécanique de nanotubes individuels

La modélisation des nanotubes de carbone dans le cadre de la mécanique des milieux continus fait l'objet d'une littérature fournie. Comme leurs dimensions caractéristiques [Thess 96] sont du même ordre de grandeur que la distance interatomique, leur description mécanique relève en tout premier lieu de la simulation atomistique, qui emploie des méthodes de dynamique moléculaire [Hernandez 98, Yakobson 96, Brenner 90] ou des méthodes *ab-initio* (théorie de la fonctionnelle de la densité) [Mirfakhrai 08, Lier 00]. L'inconvénient principal des simulations atomistiques réside dans leur coût calculatoire extrêmement élevé pour la description des nanotubes de carbone qui sont de grosses molécules : les nanotubes étudiés sont en général courts et de petit diamètre ; les durées explorées sont courtes.

Pour limiter les temps de calcul tout en considérant des nanotubes de taille réaliste, différents auteurs préfèrent appliquer aux nanotubes la théorie des coques minces en utilisant comme paramètre des modèles les paramètres issus des simulations atomistiques [Pantano 04, Yakobson 96]. Cette méthodologie réduit drastiquement les coûts calculatoires par rapport aux techniques atomistiques tout en proposant une prédiction précise des déformations des nanotubes mono- et multiparois, y compris de leur comportement non linéaire ou après flambage.

Pour supprimer l'étape d'ajustement des paramètres, il est également possible d'intégrer directement le potentiel interatomique non linéaire multi-corps du carbone dans la densité d'énergie de déformation utilisée en mécanique des milieux continus [Arroyo 04, Zhang 02].

Une approche simplificatrice consiste à employer la mécanique des poutres pour modéliser le comportement mécanique des nanotubes de carbone. Cette approche est très souvent employée pour analyser les résultats d'expériences liées à la mécanique des nanotubes [Biedermann 09, Peng 06, Witkamp 06, Lefèvre 05, Tombler 00, Krishnan 98]. Cette méthode conduit à des modules d'Young de l'ordre de 1 TPa, comme les modélisations atomistiques. Différents arguments théoriques indiquent que le modèle de poutre linéaire n'est applicable qu'à des nanotubes minces ou à facteur de forme élevé soumis à un faible allongement relatif [Harik 02]. C'est le cas des nanotubes qui seront utilisés au cours de l'étude de faisabilité (rayon moyen de 0,7 nm pour une longueur de 1 à 2 μm).

Il semble donc théoriquement et expérimentalement pertinent d'appliquer la mécanique des milieux continus et la théorie de l'élasticité aux nanotubes de carbone, sous différentes hypothèses et avec des précautions méthodologiques.

III.2.3.2 Pertinence d'une modélisation élastique de la plaque en nanotubes

Que se passe-t-il quand on assemble ces nanotubes pour former une surface cohérente ? Les faisceaux de nanotubes de carbone constituent un cas particulier de tels assemblages : il s'agit d'assemblages grossièrement cylindriques de nanotubes disposés selon un maillage triangulaire [Thess 96]. Leur cohésion est assurée par une interaction de Van der Waals forte entre nanotubes parallèles [Sun 05].

Les études mécaniques sur ces objets tendent à montrer que ceux-ci peuvent être assimilés à un matériau massif anisotrope, pour lesquels il est possible de définir des propriétés mécaniques équivalentes [Liu 05, Salvetat 99]. Ces résultats incitent à penser qu'il est également possible de définir des propriétés mécaniques équivalentes pour un assemblage de nanotubes de forme générale, en l'occurrence dans notre cas une surface cohérente de nanotubes de carbone alignés.

La modélisation de l'assemblage de nanotubes dans le cadre de la théorie de l'élasticité est donc envisageable. Pour établir l'existence d'un tel modèle, il faudrait mettre en œuvre de techniques aussi variées que la dynamique moléculaire, la théorie des coques et l'homogénéisation multi-échelle. Un tel développement semble trop complexe pour trouver sa place dans l'étude de pertinence que nous proposons.

Nous préférons supposer dans un premier temps que le système fluide-structure est régi par des équations structurales génériques. La détermination de la sensibilité du système aux variations de propriétés de la structure pourra ensuite indiquer s'il est nécessaire d'affiner la description de la structure. De plus, en employant un modèle structural générique, nous garantissons à la méthode une certaine flexibilité qui peut se révéler particulièrement utile si le design du dispositif évolue, par exemple si les nanotubes sont remplacés par un feuillet de graphène.

Dans cette optique simplificatrice, nous adoptons pour l'assemblage de nanotubes un modèle de plaque mince élastique isotrope. Cette approche est analogue à la méthode expérimentalement validée qui consiste à employer la théorie des poutres pour la modélisation des nanotubes de carbone mono-paroi.

III.2.4 Couplage fluide-structure avec des nanotubes de carbone

Dans le cas d'un problème élasto-acoustique usuel, le couplage entre la plaque vibrante et le fluide est assuré par la continuité du vecteur vitesse à l'interface fluide-solide et par la loi d'action réciproque. Qu'en est-il à l'échelle micrométrique avec une plaque en nanotubes de carbone ?

Même si le domaine fluide est de taille micrométrique, la portée caractéristique des phénomènes d'interface entre plaque vibrante en nanotubes de carbone et fluide est nanométrique. A cette échelle, nous avons vu [Barber 02] qu'une rupture de continuité du fluide était possible. Le comportement dynamique du fluide à l'interface dépendra en particulier de la mouillabilité des nanotubes par rapport au fluide considéré [Dujardin 94].

De plus, on sait que les nanotubes perturbent les écoulements d'air [Hu 07] et d'eau [Walther 04]. Des transitions de phases très rapides (de temps caractéristique inférieur à 1 ns) interviennent également lorsque des molécules d'eau sont transportées à l'intérieur de nanotubes de carbone hydrophobes [Hummer 01].

Ces considérations indiquent la possibilité de comportements acoustiques complexes à l'interface nanotubes-fluide, qui pourraient requérir une modélisation par des méthodes atomistiques. Dans la même optique de simplification qu'aux paragraphes précédents, nous considérons ici que les équations de couplage gardent leur forme usuelle.

III.2.5 Conclusion

L'originalité de l'étude réside donc dans la prise en compte du comportement dissipatif du fluide dans la modélisation élasto-acoustique du milieu. La dissipation est usuellement négligée dans la modélisation des cMUTs en milieu fluide. Dans un premier temps, les phénomènes relevant de l'échelle nanométrique ne sont pas intégrés au modèle.

Chapitre III.3

Méthode numérique pour l'élasto-acoustique microfluidique

III.3.1 Introduction

Nous décrivons ici une méthode numérique développée spécifiquement pour la modélisation élasto-acoustique d'une plaque vibrante de dimension micrométrique en interaction avec le fluide dissipatif contenu dans un domaine de dimension également micrométrique. C'est cette méthode numérique nous permettra ensuite de déterminer à quels paramètres les vibrations de la plaque du μ-cMUT à nanotubes de carbone pourraient être sensibles.

Dans un premier temps, le problème couplé est exprimé sous une forme linéarisée et adimensionnelle. Sa formulation variationnelle est donnée dans le cas d'une excitation quelconque et dans le cas d'une excitation sinusoïdale. Nous démontrons l'existence et l'unicité des solutions de la formulation variationnelle. Il est proposé une approximation du problème couplé, dont nous montrons numériquement la convergence.

Notations utilisées : si f est une fonction à valeur réelle ou complexe sur le domaine Ω, on note $< f >= \frac{1}{Vol(\Omega)} \int_\Omega f(M)dM$ sa valeur moyenne sur Ω, $\delta f = f - < f >$ les variations autour de la moyenne, $\tilde{f}$ l'expression adimensionnelle de δf et F la transformée de Fourier de $\tilde{f}$. Si z est un nombre complexe, on note $\bar{z}$ son complexe conjugué et $|f|$ son module. Vecteurs, gradients, tenseurs et matrices sont notés en caractères **gras**. On note également $i = \sqrt{-1}$.

III.3.2 Géométrie du problème

Nous considérons une plaque mince rectangulaire encastrée sur deux côtés opposés et libre sur les deux autres. Une des deux faces est libre. L'autre est en contact avec de l'air sec ou de l'eau distillée remplissant un domaine fermé, qui représente un pore du matériau poreux étudié. Le pore est non connecté avec le réseau poreux. La matrice du matériau poreux (composante solide) est supposée infiniment rigide.

Par simplicité, nous étudions le système dans un plan qui coupe perpendiculairement les deux côtés dans laquelle la plaque est encastrée. Le pore est alors vu comme un domaine fermé plan dont une des frontières, de longueur L, est une section de la plaque. Ω désigne le domaine fluide, $\partial\Omega$ sa frontière, Γ^s la section de la plaque en contact avec le fluide et $\Gamma^f = \partial\Omega - \Gamma^s$. Pour mettre en place la méthode et vérifier sa convergence, nous supposons le domaine fluide rectangulaire de longueur l et de largeur L (fig. III.3.1 page suivante). Nous étudierons au chapitre § III.5.3 page 122 des formes de domaine plus complexes.

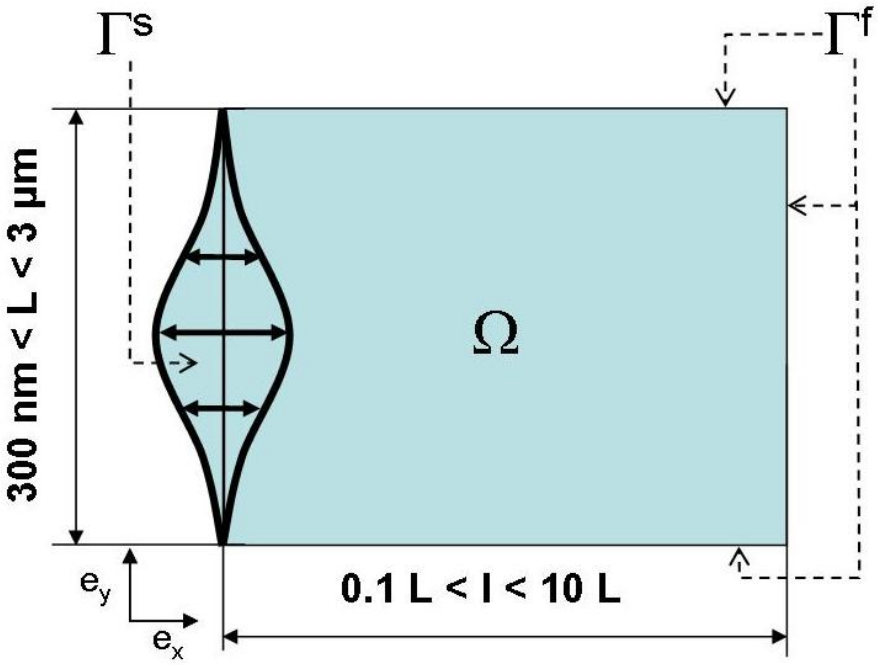


FIGURE *III.3.1* – *Géométrie rectangulaire*

Il n'y a pas de difficulté méthodologique à se placer dans un cadre tridimensionnel plutôt que bidimensionnel. Toutefois, l'objectif de l'étude n'est pas de calculer des solutions exactes, mais d'estimer la capacité d'actionnement du dispositif et de proposer des pistes pour le design et l'instrumentation fondées sur la prise en compte d'un grand nombre de paramètres. Il a donc semblé préférable de choisir un cadre bidimensionnel pour lequel les temps de calcul sont plus courts.

III.3.3 Equations du problème couplé élasto-acoustique

III.3.3.1 Introduction

L'objectif de ce paragraphe est de proposer un problème couplé élasto-acoustique linéaire simplifié qui décrive le comportement de la plaque en interaction avec le fluide dissipatif contenu dans un domaine fermé. Nous précisons les équations qui sont retenues pour le fluide, la plaque et pour le couplage entre la plaque et le fluide, en indiquant sous quelles hypothèses ces équations peuvent être utilisées.

III.3.3.2 Equations du fluide

Nous exprimons sur le domaine fluide un problème aux limites acoustique simplifié à partir du problème aux limites usuel de la mécanique des fluides newtoniens compressibles.

III.3.3.2.1 Lois de conservation et relations constitutives

Nous supposons que le fluide contenu dans le domaine, de l'eau distillée ou de l'air sec, se comporte comme un fluide newtonien compressible. Conformément à la littérature sur ce sujet (par exemple

[Landau 59]), son comportement est gouverné par les lois suivantes sur le domaine Ω :

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho div\ \boldsymbol{u}^f = 0 \tag{III.3.1}$$

$$\rho\frac{d\boldsymbol{u}^f}{dt} = \rho\boldsymbol{f} + div\ \boldsymbol{\sigma} = \rho\boldsymbol{f} - \boldsymbol{grad}\ p + \boldsymbol{grad}(\lambda div\ \boldsymbol{u}^f) + 2div(\mu\boldsymbol{e}(\boldsymbol{u}^f)) \tag{III.3.2}$$

$$\rho\frac{dh}{dt} = \frac{dp}{dt} + pdiv\ \boldsymbol{u}^f + \boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{grad}\ \boldsymbol{u}^f + div(K\boldsymbol{grad}\ \theta) \tag{III.3.3}$$

$$p = p(\rho,\theta), \quad h = h(p,\theta), \quad \mu = cte \geq 0, \quad \lambda = cte, \quad K = K(\rho,\theta) \geq 0 \tag{III.3.4}$$

Les trois premières équations traduisent respectivement la conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Dans ces équations, ρ désigne la masse volumique, p la pression, $\boldsymbol{u}^f = (u_x^f, u_y^f)$ le vecteur vitesse à deux composantes, θ la température, $\boldsymbol{e}(\boldsymbol{u}^f) = \frac{1}{2}(\boldsymbol{grad}\,\boldsymbol{u}^f + \boldsymbol{grad}^t\ \boldsymbol{u}^f)$ le tenseur de déformation linéarisé associé à $\boldsymbol{u}^f$, $\boldsymbol{\sigma} = (-p + \lambda div\ \boldsymbol{u}^f)\boldsymbol{Id} + 2\mu\boldsymbol{e}(\boldsymbol{u}^f)$ le tenseur de contrainte linéarisé, avec $\boldsymbol{Id}$ le tenseur identité 2×2, $\boldsymbol{f}$ la force volumique appliquée au fluide, h l'enthalpie massique, μ la viscosité dynamique, λ le second coefficient de viscosité, K la conductivité thermique. Dans la suite, nous utiliserons également la compressibilité isotherme κ_T, la capacité calorifique isobare C_p et le coefficient d'expansion thermique isobare α.

Le second principe de la thermodynamique impose seulement la condition $3\lambda + 2\mu \geq 0$. La loi de Stokes $3\lambda + 2\mu = 0$ est d'emploi commun dans la littérature sur les écoulements subsoniques à température et pression ambiantes, bien que des écarts importants avec cette loi de Stokes aient été mesurés dans l'eau et d'autres fluides [Liebermann 49]. Nous l'utilisons dans la suite.

Le tableau III.3.1 fournit des valeurs typiques des coefficients précédents dans l'eau distillée et dans l'air sec à température et pression ambiantes ($\theta_0 = 20°C$ et $p_0 = 1\ atm$). Nous supposons ces coefficients constants sur l'ensemble du domaine fluide Ω^f.

Coefficients	Air	Eau
$\rho_0\ (kg.m^{-3})$	1.2	1000
$c\ (m.s^{-1})$	340	1500
$\mu\ (kg.m^{-1}.s^{-1})$	1.8×10^{-5}	1.0×10^{-3}
$\lambda\ (kg.m^{-1}.s^{-1})$	-1.2×10^{-5}	-6.7×10^{-4}
$K\ (W.m^{-1}.K^{-1})$	2.6×10^{-2}	0.62
$C_p\ (J.kg^{-1}.K^{-1})$	$1.0\times10-3$	4.2×10^{3}
$\alpha\ (K^{-1})$	3.4×10^{-3}	2.1×10^{-4}
$\kappa\ (Pa^{-1})$	1.0×10^{-5}	4.6×10^{-10}

TABLE *III.3.1* – *Valeur typique des coefficients des équations fluides à θ_0=20°C sous une pression p_0=1 atm*

Soient $f_x(t)$ la densité surfacique de force compressive appliquée sur la frontière Γ^s, $\boldsymbol{n}$ (resp. $\boldsymbol{t}$) le vecteur unitaire normal extérieur (resp. le vecteur unitaire tangentiel) à la surface Γ^s. La composante tangentielle de la vitesse du fluide s'annule sur Γ^s. Le fluide vérifie la condition de non-glissement sur Γ^f. La température est fixée à θ_0 sur la frontière.

Les conditions aux limites s'énoncent :

$$\begin{cases} \theta = \theta_0 & & & on\ \partial\Omega \\ \boldsymbol{u}^f.\boldsymbol{t} = 0 & et & \boldsymbol{n}.\boldsymbol{\sigma}.\boldsymbol{n} = -f_x(t) & sur\ \Gamma^s \\ \boldsymbol{u}^f = 0 & & & sur\ \Gamma^f \end{cases} \tag{III.3.5}$$

III.3.3.2.2 Système non convectif

Supposons un chargement harmonique de pulsation ω et notons δ la plus petite dimension caractéristique du domaine fluide (*i.e.* pour le domaine rectangulaire $\delta = min(l,L)$). La dérivée totale d'un paramètre b quelconque s'écrit $\frac{db}{dt} = \frac{\partial b}{\partial t} + \boldsymbol{grad}\ b.\boldsymbol{u}^f$. Dans cette équation, $\boldsymbol{grad}\ b.\boldsymbol{u}^f$ est le terme convectif. Dans le but de linéariser les équations du fluide, nous étudions dans quel cas ce terme peut être négligé.

Nous supposons que la norme du vecteur vitesse du fluide $\|\boldsymbol{u}^f\|$ est du même ordre de grandeur ou inférieure à la vitesse maximale de la microplaque $Y_{max}\omega$, avec Y_{max} l'amplitude de vibration maximale de la plaque. En raisonnant à partir d'ordres de grandeur, nous avons les relations suivantes :

$$\|\boldsymbol{u}^f\| \leq Y_{max}\omega, \quad \|\frac{\partial b}{\partial t}\| \approx \omega\|b\|, \quad \|\boldsymbol{grad}\ b\| \approx \frac{\|b\|}{\delta} \tag{III.3.6}$$

Les termes convectifs peuvent être négligés si l'on vérifie :

$$|\frac{\partial b}{\partial t}| >> |\boldsymbol{grad}\ b.\boldsymbol{u}^f| \tag{III.3.7}$$

En raison de l'équation (III.3.6) et de l'inéquation de Schwarz, la condition (III.3.7) sera satisfaite si

$$1 >> \frac{Y_{max}}{\delta} \tag{III.3.8}$$

Pour les vibrations d'amplitude nanométrique d'une plaque de taille caractéristique micrométrique, cette dernière condition est vérifiée. Nous pouvons donc négliger les termes convectifs.

III.3.3.2.3 Equations linéarisées

Dans la suite, nous supposons que toutes les forces volumiques, gravité incluse, sont négligeables : $\boldsymbol{f} = 0$. En l'absence d'écoulement et pour des variations suffisamment petites des paramètres δp, $\delta\rho$, $\delta\theta$ et $\delta\boldsymbol{u}^f$ (e.g. $\delta p << p_0$, $\delta\rho << \rho_0$, $\delta\theta << \theta_0$ et $|\delta\boldsymbol{u}^f| << c$), nous obtenons le système d'équations acoustiques :

$$\partial_t\delta\rho + \rho_0 div\ \delta\boldsymbol{u}^f = 0 \tag{III.3.9}$$

$$\rho_0\partial_t\delta\boldsymbol{u}^f = -\boldsymbol{grad}\ \delta p + \lambda\boldsymbol{grad}(div\ \delta\boldsymbol{u}^f) + 2\mu div\ \boldsymbol{e}(\delta\boldsymbol{u}^f) \tag{III.3.10}$$

$$C_p\rho_0\partial_t\delta\theta = \theta_0\alpha\partial_t\delta p + K\Delta\delta\theta \tag{III.3.11}$$

$$\delta p = \frac{\delta\rho}{\rho_0\kappa_T} + \frac{\alpha\delta\theta}{\kappa_T} \tag{III.3.12}$$

L'équation (III.3.12) est la forme linéarisée de l'équation d'état du fluide (III.3.4 page précédente). L'équation (III.3.11) résulte de la combinaison d'équation d'énergie (III.3.3 page précédente) avec la forme linéarisée $\delta h = C_p\delta\theta + \frac{1-\theta_0\alpha}{\rho_0}\delta p$ de l'équation d'enthalpie (III.3.4 page précédente).

Notons à présent $\delta g_x(t) = g_x(t) - p_0$ et $\delta\sigma = (-\delta p + \lambda div\ \delta\boldsymbol{u}^f)\boldsymbol{Id} + 2\mu\boldsymbol{e}(\delta\boldsymbol{u}^f)$. Sur Γ^s, nous avons $\boldsymbol{n}.\boldsymbol{\sigma}.\boldsymbol{n} = -p_0 + \boldsymbol{n}.\delta\boldsymbol{\sigma}.\boldsymbol{n} = g_x(t)$. Ainsi, $\delta\boldsymbol{\sigma}$ vérifie $\boldsymbol{n}.\delta\boldsymbol{\sigma}.\boldsymbol{n} = \delta g_x(t)$.

Les conditions aux limites linéarisées s'écrivent donc :

$$\begin{cases} \delta\theta = 0 & & sur\ \partial\Omega \\ \delta\boldsymbol{u}^f.\boldsymbol{t} = 0 & et \quad \boldsymbol{n}.\delta\boldsymbol{\sigma}.\boldsymbol{n} = -\delta g_x(t) & sur\ \Gamma^s \\ \delta\boldsymbol{u}^f = 0 & & sur\ \Gamma^f \end{cases} \tag{III.3.13}$$

III.3.3.2.4 Transformation adimensionnelle

Soient $\tilde{p} = \frac{\delta p}{p_0}$, $\tilde{\rho} = \frac{\delta \rho}{\rho_0}$, $\tilde{\theta} = \frac{\delta \theta}{\theta_0}$, $\tilde{t} = \frac{tc}{L}$, $\tilde{\boldsymbol{u}}^f = \frac{\delta \boldsymbol{u}^f}{c}$, $\tilde{x} = \frac{x}{L}$, $\tilde{y} = \frac{y}{L}$, $\tilde{\boldsymbol{grad}} = \partial_{\tilde{x}}\boldsymbol{e}_x + \partial_{\tilde{y}}\boldsymbol{e}_y$, $\tilde{div} = \boldsymbol{Id} : \tilde{grad}$, $\tilde{\Delta} = \tilde{div}\,\tilde{\boldsymbol{grad}}$ et $\tilde{\boldsymbol{e}} = \frac{1}{2}(\tilde{\boldsymbol{grad}} + \tilde{\boldsymbol{grad}}^t)$. Le tenseur de contrainte adimensionnel est défini par la relation $\tilde{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{\delta \boldsymbol{\sigma}}{\rho_0 c^2}$. Il vérifie $\partial_{\tilde{t}}\tilde{\boldsymbol{u}}^f = \tilde{div}\,\tilde{\boldsymbol{\sigma}}$. Le domaine adimensionnel $\tilde{\Omega}$ est défini par $\tilde{\Omega} = \{(\tilde{x},\tilde{x}) \in \mathbb{R}^2 | (x,y) \in \Omega\}$. Les frontières adimensionnelles $\tilde{\Gamma}^s$ et $\tilde{\Gamma}^f$ sont définies de façon analogue.

Les équations adimensionnelles sont les suivantes :

$$\begin{cases} \partial_{\tilde{t}}\tilde{\rho} + \tilde{div}\,\tilde{\boldsymbol{u}}^f = 0 & sur\ \tilde{\Omega} \\ \partial_{\tilde{t}}\tilde{\boldsymbol{u}}^f = -\frac{1}{M^2}\tilde{\boldsymbol{grad}}\,\tilde{p} + \frac{1}{Re_2}\tilde{\boldsymbol{grad}}(\tilde{div}\,\tilde{\boldsymbol{u}}^f) + \frac{2}{Re}\tilde{div}\,\tilde{\boldsymbol{e}}(\tilde{\boldsymbol{u}}^f) & sur\ \tilde{\Omega} \\ \partial_{\tilde{t}}\tilde{\theta} = \frac{1}{C}\partial_{\tilde{t}}\tilde{p} + \frac{1}{Pe}\tilde{\Delta}\tilde{\theta} & sur\ \tilde{\Omega} \\ \tilde{p} = A\tilde{\rho} + B\tilde{\theta} & sur\ \tilde{\Omega} \\ \tilde{\theta} = 0 & sur\ \partial\tilde{\Omega} \\ \tilde{\boldsymbol{u}}^f.\boldsymbol{t} = 0 \quad et \quad \boldsymbol{n}.\tilde{\boldsymbol{\sigma}}.\boldsymbol{n} = -\tilde{g}_x(t) = -\frac{\delta g_x(t)}{\rho_0 c^2} & sur\ \tilde{\Gamma}^s \\ \tilde{\boldsymbol{u}}^f = 0 & sur\ \tilde{\Gamma}^f \end{cases} \tag{III.3.14}$$

Ce jeu d'équations est complété par des conditions initiales.

Les définitions et valeurs typiques des coefficients utilisés sont données dans le tableau III.3.2. Notons que *Re* n'est pas le nombre de Reynolds usuel car il ne dépend pas de la vitesse effective du fluide, mais seulement d'une vitesse de référence c. Notons Re_u le nombre de Reynolds usuel : on a la relation $Re_u = \frac{ReY_{max}\omega}{c}$, avec Y_{max} l'amplitude maximale de déplacement de la microplaque vibrante et ω la pulsation. Pour des vibrations d'amplitude $Y_{max} = 1$ *nm* entre 10 MHz et 2 GHz, Re_u vérifie $0.06 < Re_u < 12$ dans l'eau et $0.004 < Re_u < 0.8$ dans l'air. Re_u est suffisamment faible pour ne pas considérer le cas d'écoulements turbulents. Les effets visqueux sont plus importants à basses fréquences, car Re_u diminue quand la pulsation diminue.

Coefficients	Air	Eau
$Re = \frac{cL\rho_0}{\mu}$	23	1500
$Re_2 = \frac{cL\rho_0}{\lambda} \approx \frac{-3Re}{2}$	-34	-2200
$M = c\sqrt{(\frac{\rho 0}{p_0})}$	1.2	150
$Pe = \frac{LcC_p\rho_0}{K}$	1.6×10^{-5}	1.0×10^4
$A = \frac{1}{p_0\kappa_T}$	1.0	2.2×10^4
$B = A * \alpha T_0$	1.0	1.3×10^3
$C = \frac{C_p\rho_0}{\alpha p_0}$	3.5×10^{-6}	2.0×10^5

TABLE *III.3.2* – *Valeurs typiques des coefficients adimensionel des équations fluidiques pour* θ_0*=20°C,* p_0*=1 atm et* $L = 1$ µm.

III.3.3.2.5 Dépendance en température et en masse volumique

Dans la suite, par un souci de simplification et limitation du temps de calcul, nous supposons les petites variations $\tilde{t}$ de température négligeables dans le cas de l'air et de l'eau.

Dans l'eau, ce choix se justifie qualitativement, car nous avons $C >> Pe$. L'équation d'énergie dépend donc principalement de $\tilde{\theta}$ et peut donc être résolue indépendamment des autres paramètres. Ainsi, si nous posons $C^{-1} = 0$, $\tilde{\theta} = 0$ sur $\partial\tilde{\Omega}$ et $\tilde{\theta}(t = 0) = 0$ sur $\tilde{\Omega}$, la résolution de l'équation d'énergie conduit à $\theta = 0$

sur $\tilde{\Omega}$ pour tout temps $t > 0$. Dans l'air, le même raisonnement ne tient pas, car *Pe* et *C* sont du même ordre de grandeur.

Posons $\tilde{\theta} = 0$ sur $\tilde{\Omega}$. $\tilde{p}$ est alors proportionnel à $\tilde{\rho}$. Nous remplaçons donc $\tilde{\rho}$ dans les équations par $\tilde{p}$.

Après substitution de $\tilde{\rho}$ par $\frac{\tilde{p}}{A}$, le problème aux limites final s'exprime en fonction des variables $\tilde{p}$ et $\tilde{\boldsymbol{u}}^f$ de la façon suivante :

$$\left\{\begin{array}{ll} \frac{1}{A}\partial_{\tilde{t}}\tilde{p} + \tilde{div}\ \tilde{\boldsymbol{u}}^f = 0 & sur\ \tilde{\Omega} \\ \partial_{\tilde{t}}\tilde{\boldsymbol{u}}^f + \frac{1}{M^2}\tilde{\boldsymbol{grad}}\ \tilde{p} - \frac{1}{Re_2}\tilde{\boldsymbol{grad}}(\tilde{div}\ \tilde{\boldsymbol{u}}) - \frac{2}{Re}\tilde{div}\ \tilde{\boldsymbol{e}}(\tilde{\boldsymbol{u}}^f) = 0 & sur\ \tilde{\Omega} \\ \tilde{u}_t^f = 0 \quad et \quad \boldsymbol{n}.\tilde{\boldsymbol{\sigma}}(\tilde{p}, \tilde{\boldsymbol{u}}^f).\boldsymbol{n} = -\tilde{g}_x(t) & sur\ \tilde{\Gamma}^s \\ \tilde{\boldsymbol{u}}^f = 0 & sur\ \tilde{\Gamma}^f \\ + \ conditions\ initiales & \end{array}\right. \tag{III.3.15}$$

Conclusion sur les équations du fluide

Nous avons linéarisé et adimensionalisé le problème aux limites usuel de la mécanique des fluides newtoniens compressibles en négligeant les termes convectifs et les variations de température du fluide. Le problème aux limites « acoustique » linéaire auquel nous aboutissons (eq. III.3.15) relie les petites variations adimensionnelles de pression et de vitesse du fluide aux petites variations adimensionnelles de la densité surfacique de force appliquée sur la frontière Γ^s.

III.3.3.3 Equations de la structure

Nous exprimons pour la plaque un problème aux limites simplifié à partir du problème aux limites usuel de la mécanique des plaques isotropes minces. Il est également proposé une expression de la force d'excitation qui s'applique sur la plaque.

III.3.3.3.1 Problème aux limites tridimensionnel

Supposons que la plaque soit isotrope, suffisamment mince et encastrée le long de ses bords $\{y = 0\}$ et $\{y = L\}$ [Dautray 00]. Sur Γ^s, l'équation dimensionnelle de son mouvement s'écrit :

$$\left\{\begin{array}{l} \rho h \partial_{tt} d^s + \Delta(D\Delta d^s) = g \\ d^s(y=0) = d^s(y=1) = \partial_y d^s(y=0) = \partial_y d^s(y=1) = 0 \\ + \ conditions\ initiales \end{array}\right. \tag{III.3.16}$$

avec $\Delta = \partial_{yy} + \partial_{zz}$ l'opérateur de Laplace, d^s le champ de déplacement transverse de la plaque dans la direction x, $D = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)}$ son coefficient de rigidité de flexion scalaire de la plaque, E son module d'Young, h son épaisseur, ρ sa masse volumique, ν son coefficient de Poisson, et g la densité surfacique de force appliquée sur la plaque.

III.3.3.3.2 Réduction à un problème bi-dimensionnel

Le système est invariant par translation selon la direction z (§ III.3.2 page 83) : la grandeur d^s est donc supposé ne dépendre que de y et t. Nous réécrivons l'équation dimensionnelle III.3.16 sous la forme :

$$\left\{\begin{array}{l} \rho h \partial_{tt} d^s + D\partial_{yyyy} d^s = g \quad sur \quad \Gamma^s \\ d^s(0) = d^s(1) = \partial_y d^s(0) = \partial_y d^s(1) = 0 \\ + \ conditions\ initiales \end{array}\right. \tag{III.3.17}$$

Notons que, bien que l'équation III.3.17 page précédente soit de forme identique à l'équation d'une poutre en flexion, elle prend en compte le coefficient de Poisson comme requis pour une plaque.

Dans le dispositif visé, la plaque est faite d'un assemblage dense de quelques couches de nanotubes de carbone mono-paroi alignés. Nous travaillons dans la suite à partir de valeurs typiques des paramètres de cette plaque en nanotubes. Nous posons $E = 1\ TPa$, puisque c'est une estimation expérimentale reconnue du module d'Young des nanotubes de carbone monoparoi [Krishnan 98, Salvetat 99] ; $h = 1\ nm$, puisque c'est l'épaisseur approximative d'une mono-couche de nanotubes monoparoi, et $\rho = 2000\ kg.m^{-3}$; et enfin ν=0.3.

III.3.3.3.3 A propos de la force électrique

L'actionnement de la plaque résulte de la force électrostatique entre la plaque métallique et l'électrode face arrière sous l'effet d'une tension variable (§ II.4.3.1.1 page 57). La densité surfacique de force f est théoriquement proportionnelle à $V(t)^2 \frac{\partial C}{\partial d^s}$ [Landau 60], où $V(t)$ désigne le voltage dépendant du temps qui est appliqué sur l'électrode et $C(d^s, R) \propto \frac{1}{R+d^s}$ désigne la capacité entre la plaque et l'électrode, qui dépend du déplacement de la plaque d^s et de la distance entre la plaque et l'électrode R.

Dans une optique simplificatrice, nous linéarisons la force électrique au premier ordre en $\frac{d^s}{R}$. La densité surfacique de force s'écrit alors $g = g_0(t) + g_1 d^s(t) = G_0 cos(\omega t) + g_1 d^s(t)$, avec ω la pulsation et $|d^s| << R$. D'après l'expression du développement de Taylor au premier ordre du terme $\frac{\partial C}{\partial d^s}$ pour $|d^s| << R$, g_1 et G_0 ont des signes opposés. Nous posons G_0=-8000 Pa et g_1=0.16 $TPa.m^{-1}$: c'est l'ordre de grandeur de la densité surfacique de force appliquée par une électrode située 100 nm sous la plaque et portée au potentiel (pic-à-pic) de 2.5 V.

III.3.3.3.4 Transformation adimensionnelle

Pour adimensionnaliser l'équation III.3.17 page précédente, nous prenons comme paramètres de référence c, ρ_0 et L. Nous obtenons le problème aux limites adimensionnel suivant sur $\tilde{\Gamma}^s$:

$$\boxed{\begin{cases} a_p \partial_{\tilde{t}\tilde{t}} \tilde{d}^s - \tilde{g}_1 \tilde{d}^s + r_p \partial_{\tilde{y}\tilde{y}\tilde{y}\tilde{y}} \tilde{d}^s = \tilde{g}_0 \\ \tilde{d}^s(0) = \tilde{d}^s(1) = \partial_{\tilde{y}} \tilde{d}^s(0) = \partial_{\tilde{y}} \tilde{d}^s(1) = 0 \\ + \ conditions\ initiales \end{cases}} \qquad \text{(III.3.18)}$$

où nous avons posé $\tilde{d}^s = \frac{d^s}{L}$, $\tilde{y} = \frac{y}{L}$, $\tilde{t} = \frac{t c_{eau}}{L}$, $\tilde{g}_0 = \frac{g_0}{\rho_0 c^2}$, $\tilde{g}_1 = \frac{g_1 L}{\rho_0 c^2}$, $a_p = \frac{h\rho}{L\rho_0}$ et $r_p = \frac{D}{L^3} = \frac{E}{\rho_0 c^2} \frac{h^3}{12L^3(1-\nu^2)}$. En raccourci, les conditions de validité principales sont $\frac{h}{L} << 1$ et $\tilde{d}^s << 1$.

Les paramètres adimensionnels prennent les valeurs typiques $r_p = 4.1 \times 10^{-8}$, $a_p = 2.0 \times 10^{-3}$, $\tilde{g}_1 = 7.3 \times 10^{-5}$ et $\tilde{g}_0 = (3.6 \times 10^{-6}) cos(\omega t)$.

Dans la suite de ce chapitre, nous travaillons uniquement avec des quantités adimensionnelles, sauf si le contraire est spécifiquement mentionné. Pour simplifier les notations, nous supprimons les caractères ˜ des équations suivantes.

III.3.3.3.5 Reformulation du problème de structure comme un problème du premier ordre

Pour écrire la formulation variationnelle du problème couplé, il est pratique de reformuler la dynamique de la structure comme un problème du premier ordre en utilisant déplacement et vitesse comme inconnus.

Dans ce but, notons u^s le champ de vitesse transverse dans le solide. La dynamique s'écrit alors :

$$\begin{cases} \partial_t d^s - u^s = 0 & sur\ \Gamma^s \\ -g_1 d^s + a_p \partial_t u^s + r_p \partial_{xxxx} d^s - \sigma(p, \boldsymbol{u}^f).\boldsymbol{n} = g_0 & sur\ \Gamma^s \end{cases} \qquad \text{(III.3.19)}$$

Remarquons que cette dernière équation se réécrit [Dautray 00] :

$$a_p \partial_t u^s + r_p \partial_{xxxx} \left(\int_0^t u^s \right) - g_1 \int_0^t u^s - \sigma(p, u^f).\boldsymbol{n} = g_0 \quad sur \quad \Gamma^s \tag{III.3.20}$$

Une fois que la vitesse est déterminée, le déplacement s'en déduit à partir de la relation $d^s = \int_0^t u^s$.

Conclusion

En supposant que la plaque est élastique, linéaire, mince et isotrope, nous proposons un problème aux limites tridimensionnel puis bidimensionnel pour la dynamique de la plaque. Ce problème linéaire, qui relie les déplacements de la plaque à la densité de force appliquée, est ensuite adimensionnalisé (eq. III.3.18 page précédente). Une expression de la force électrique est proposée.

III.3.3.4 Equations fluide-structure

A partir des équations de couplage fluide structure et des problèmes aux limites établis précédemment pour le fluide et la structure, nous écrivons ici le problème couplé fluide-structure.

Sur Γ^s, nous supposons que les deux équations suivantes, qui expriment la continuité du vecteur vitesse et le principe de l'action et de la réaction, sont vérifiées :

$$u_x^f = \partial_t d^s \tag{III.3.21}$$

$$f_{x,plaque \to fluide} = -f_{x,fluide \to plaque} \tag{III.3.22}$$

Le problème fluide-structure s'écrit donc de la façon suivante :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{A}\partial_t p + div\ \boldsymbol{u}^f = 0 & sur\ \Omega \\ \partial_t \boldsymbol{u}^f = -\frac{1}{M^2}\boldsymbol{grad}\ p + \frac{1}{Re_2}\boldsymbol{grad}\ div\ \boldsymbol{u}^f + \frac{2}{Re} div\ \boldsymbol{e}(\boldsymbol{u}^f) & sur\ \Omega \\ \boldsymbol{u}^f = 0 & sur\ \Gamma^f \\ u_y^f = 0 \quad et \quad u_x^f = \partial_t d^s & sur\ \Gamma^s \\ -g_1 d^s + a_p \partial_{tt} d^s + r_p \partial_{yyyy} d^s = g_0 + \boldsymbol{n}.((-p + \lambda div\ \boldsymbol{u}^f)\boldsymbol{Id} + 2\mu \boldsymbol{e}(\boldsymbol{u}^f)).\boldsymbol{n} & sur\ \Gamma^s \\ d^s(0) = d^s(1) = \partial_y d^s(0) = \partial_y d^s(1) = 0 & \\ + \ conditions\ initiales & \end{array} \right. \tag{III.3.23}$$

III.3.3.5 Conclusion sur les équations du problème couplé élasto-acoustique

Nous avons exprimé le problème acoustique linéaire que vérifie le fluide newtonien dissipatif et le problème élastique vérifié par la plaque vibrante. Nous en déduisons le problème élasto-acoustique microfluidique simplifié qui relie les champs de pression, de vitesse du fluide et de déplacement (ou de vitesse) de la plaque au chargement surfacique de la plaque.

III.3.4 Formulation variationnelle

L'objectif de ce paragraphe est de proposer une formulation variationnelle du problème élasto-acoustique exact III.3.23 qui permet de vérifier son caractère bien posé. Le cas de chargements quelconques et harmoniques sont étudiés.

III.3.4.1 Cas général

Soit $u = \left\{u^f, p, u^s\right\}$ le triplet formé par les champs adimensionnels de vitesse et pression du fluide et le champ de vitesse du solide.

D'après [Dautray 00], l'espace naturel des solutions s'écrit :

$$\mathbb{V} = \left\{v = \left\{v^f, r, v^s\right\} \in (H^1(\Omega_f))^2 \times L^2(\Omega_f) \times H_0^2(\Gamma_s); v^f.\boldsymbol{n} = v^s \; et \; v^f.\boldsymbol{t} = 0 \; sur \; \Gamma^s; v^f = 0 \; sur \; \Gamma^f\right\} \tag{III.3.24}$$

avec

$$H_0^2(\Gamma^s) = \{v \in H^2(\Gamma^s) | v(0) = v(1) = \partial_y v(0) = \partial_y v(1) = 0\} \tag{III.3.25}$$

C'est un espace bien défini parce que la trace du champ de vitesse sur Γ^s est une fonction de carré sommable. D'autre part, l'espace associé à l'inertie s'écrit $H = L^2(\Omega^f)^2 \times L^2(\Gamma^s)$.

Introduisons la forme bilinéaire qui correspond au travail virtuel des efforts intérieurs.

$$a(u,v) = \int_{\Omega^f} \frac{M^2}{Re_2}(div\, u^f)(div\, v^f) + \frac{2M^2}{Re}\boldsymbol{e}(u^f) : \boldsymbol{e}(v^f) + \int_{\Omega^f}(div\, u^f)r - p div\, v^f$$
$$+\frac{r_p}{a_p}\int_{\Gamma^s}\partial_{xx}\left(\int_0^t u^s\right)\partial_{xx}v^s - \frac{G_1}{a_p}\int_{\Gamma^s}\left(\int_0^t u^s\right)v^s \qquad \forall (u = \left\{u^f, p, u^s\right\}, v = \left\{v^f, r, v^s\right\}) \in \mathbb{V}^2 \tag{III.3.26}$$

Définissons également la forme bilinéaire associée à l'accélération :

$$b(u,v) = \int_{\Omega^f}(M^2 u^f v^f + \frac{1}{A}pr) + \int_{\Gamma^s} u^s v^s \qquad \forall (u = \left\{u^f, p, u^s\right\}, v = \left\{v^f, r, v^s\right\}) \in H^2 \tag{III.3.27}$$

La plaque est soumise à une unique force externe distribuée g_0. Notons $L(v) = \int_{\Gamma^s} g_0 v^s \qquad \forall v = \left\{v^f, r, v^s\right\} \in \mathbb{V}$.

Il s'agit d'un problème numérique standard de montrer que le problème couplé fluide structure s'écrit

$$\boxed{\begin{cases} chercher \quad u \in L^2(0,T;V) \quad tel \quad que \\ b(\partial_t u, v) + a(u,v) = L(v) \qquad\qquad \forall v \in \mathbb{V} \end{cases}} \tag{III.3.28}$$

Il est possible de montrer que ce problème est bien posé en utilisant une variante de la méthode énergétique décrite dans [Dautray 00] (vol 5, chapter 18, pages 670-675). Plus précisément, on peut établir le résultat d'existence et d'unicité suivant :

Existence and unicité de solutions : Supposons la rigidité de ressort G_1 plus petite que la première valeur propre de la micro-plaque encastrée. Il existe une unique solution $u = \left\{u^f, p, u^s\right\} \in L^\infty(0,T;H)$ à l'équation (III.3.28) telle que $\left\{u^f, p, \int_0^t u^s\right\} \in \mathbb{V}$.

En particulier, $u^f \in L^2(0,T;H^1(\Omega^f))$, $p \in L^2(0,T;L^2(\Omega^f))$ et $\int_0^t u^s \in L^\infty(0,T;H_0^2(\Gamma^s))$. En conséquence, le déplacement de la structure $d^s = \int_0^t u^s \in L^\infty(0,T;H_0^2(\Gamma^s))$ est borné en temps et en espace et la condition de continuité du champ de vitesse est vérifiée presque partout sur l'interface fluide structure Γ^s.

III.3.4.2 Réponse forcée sous chargement harmonique

Les niveaux de bruit envisageables à ce jour ne semblent pas permettre de mesurer des amplitudes de vibration de la plaque en régime transitoire. Pour garantir la détection des vibrations de la plaque du μ-cMUT, il est nécessaire de réaliser les mesures en régime permanent.

Dans la suite, nous supposons donc le chargement externe harmonique : $g_0 = G_0 cos(\Omega t)$ avec $\Omega = \omega \frac{L}{c}$ la pulsation réduite (adimensionnelle). Si f est un champ de vecteur scalaire ou vectoriel, nous notons F sa transformée de Fourier. En écrivant $q = i\Omega$ et $U = \left\{U^f, P, U^s\right\}$, le système d'équations à résoudre est le suivant :

$$\left\{\begin{array}{ll} \frac{q}{A}P + div\, \boldsymbol{U}^f = 0 & sur\ \Omega \\ q\boldsymbol{U}^f = -\frac{1}{M^2}\boldsymbol{grad}\, P + \frac{1}{Re_2}\boldsymbol{grad}\, div\, \boldsymbol{U}^f + \frac{2}{Re} div\, \boldsymbol{e}(\boldsymbol{U}^f) & sur\ \Omega \\ \boldsymbol{U}^f = 0 & sur\ \Gamma^f \\ U_y^f = 0 \quad et \quad U_x^f = qD^s & sur\ \Gamma^s \\ G_0 + \boldsymbol{n}.((-P + \frac{1}{Re_2} div\boldsymbol{U}^f)\boldsymbol{Id} + \frac{2}{Re}\mu \boldsymbol{e}(\boldsymbol{U}^f)).\boldsymbol{n} = -g_1 D^s + a_p q^2 D^s + r_p \partial_{yyyy} D^s & sur\ \Gamma^s \\ D^s(0) = D^s(1) = \partial_y D^s(0) = \partial_y D^s(1) = 0 & \end{array}\right. \tag{III.3.29}$$

Une formulation variationnelle du système d'équations précédentes s'écrit alors :

$$\boxed{\left\{\begin{array}{l} chercher \quad U \in \mathbb{V} \quad tel \quad que \\ qb(U,\overline{V}) + a(U,\overline{V}) = \displaystyle\int_{\Gamma^s} G_0 \overline{U}^s \quad \forall V \in \mathbb{V} \end{array}\right.} \tag{III.3.30}$$

où les intégrales temporelles ont été remplacées par le facteur multiplicatif $\frac{1}{i\Omega}$. Il est facile de prouver qu'aucune valeur de q nombre complexe imaginaire pur n'est valeur propre de ce problème, *i.e.* que toute solution de ce problème s'annule si la force appliquée disparaît. En effet, une solution obtenue pour $G_0 = 0$ vérifie la formulation variationnelle précédente avec $V = U$, de telle sorte qu'on a

$$b(U,U) - \frac{r_p}{a_p}\int_{\Gamma^s} \partial_{xx}U^s \partial_{xx}\overline{U}^s = 0 \qquad \int_{\Omega^f} \frac{M^2}{Re_2}(divU^f)(div\overline{U}^f) + \frac{2M^2}{Re}\boldsymbol{e}(U^f) : \boldsymbol{e}(\overline{U}^f) = 0 \tag{III.3.31}$$

L'inégalité de Korn associée à la condition aux limites de Dirichlet homogène sur Γ^f conduit ensuite à $U^f = 0$ sur Ω. D'après la loi de continuité des vitesses sur Γ^s (condition de transmission cinématique), il s'ensuit $U^s = 0$ sur Γ^s. La première partie de l'équation précédente conduit également à $P = 0$ sur Ω.

Le même argument coercif permet d'établir le caractère bien posé du problème III.3.30.

III.3.5 Problème approché

III.3.5.1 Introduction

Nous savons que le problème harmonique exact admet une solution unique. Pour pouvoir le résoudre, nous écrivons à présent ce problème sous une forme approchée, grâce à la condensation du problème fluide sur la structure. Nous en déduisons une méthode de résolution numérique du problème approché.

III.3.5.2 Condensation du problème fluide exact sur la structure

Condenser le problème fluide sur la structure consiste à écrire le problème exact fluide-structure sous la forme d'un problème restreint uniquement à la structure et dans lequel un des termes est un opérateur

qui décrit le comportement du fluide. Nous employons cette technique pour dissocier la résolution de la composante fluidique de la résolution de la composante structurale.

Soit $\mathcal{N}$ l'opérateur de Neumann de prolongement de $L^2(\Gamma^s)$ dans $L^2(\Omega)\times H^1(\Omega)^2$ défini par

$$\begin{array}{lll} \mathcal{N} : & L^2(\Gamma^s)\longrightarrow L^2(\Omega)\times H^1(\Omega)^2 & \\ & G \longrightarrow (P,U_x^f,U_y^f) & \\ tel\ que & \frac{q}{A}P+div\,\boldsymbol{U}^f=0 & sur\ \Omega \\ & q\boldsymbol{U}^f=-\frac{1}{M^2}\boldsymbol{grad}\,P+\frac{1}{Re_2}\boldsymbol{grad}\,div\,\boldsymbol{U}^f+\frac{2}{Re}div\,\boldsymbol{e}(\boldsymbol{U}^f) & sur\ \Omega \\ & \boldsymbol{U}^f=0 & sur\ \Gamma^f \\ & U_y^f=0 & sur\ \Gamma^s \\ & \boldsymbol{n}.((-P+\frac{1}{Re_2}div\,\boldsymbol{U}^f)\boldsymbol{Id}+\frac{2}{Re}\mu\boldsymbol{e}(\boldsymbol{U}^f)).\boldsymbol{n}=-G & sur\ \Gamma^s \end{array} \tag{III.3.32}$$

Soient $\mathcal{T}r$ la trace sur Γ^s de U_x^f et $\mathcal{S}$ l'opérateur défini par la relation $\mathcal{S}=\mathcal{T}r\circ\mathcal{N}$. Soit $\mathcal{P}$ l'opérateur non borné suivant (défini pour $q\neq 0$) :

$$\begin{array}{lccc} \mathcal{P} : & H_0^2(\Gamma^s) & \longrightarrow & L^2(\Gamma^s) \\ & U^s & \longrightarrow & \frac{a_p q^2-g_1}{q}U^s+\frac{r_p}{q}\partial_y^4 U^s \end{array} \tag{III.3.33}$$

Soit $G\in L^2(\Gamma^s)$ la transformée de Fourier du chargement adimensionnel appliqué sur la plaque par le fluide. En combinant la définition de $\mathcal{S}$ avec les équations (III.3.29 page ci-contre), (III.3.32) et (III.3.33), le système couplé se réécrit sous la forme condensée :

$$\mathcal{P}(U^s)+(\mathcal{S}^{-1})(U^s)=G_0 \tag{III.3.34}$$

En notant $\mathcal{T}=\mathcal{S}^{-1}$, une formulation variationnelle du problème (III.3.34) s'écrit :

$$\left\{\begin{array}{l} chercher\ U^s\in H_0^2(\Gamma^s)\ tel\ que \\ \int_{\Gamma^s} ds(\mathcal{P}(U^s)\overline{Z}+\mathcal{T}(U^s)\overline{Z})=\int_{\Gamma^s} dsG_0\overline{Z} \quad \forall\, Z\in H_0^2(\Gamma^s) \end{array}\right. \tag{III.3.35}$$

où les intégrales utilisées doivent être comprises comme le produit de dualité $_{H^{-2}}<>_{H_0^2}$.

Un des intérêts de condenser le problème fluide sur la structure consiste en la possibilité d'étudier spécifiquement le comportement de l'actionneur. La formulation proposée permet également d'utiliser des solveurs spécifiques et indépendants pour le fluide et pour la structure. Cela peut être particulièrement utile dans une configuration tri-dimensionnelle quand la microplaque est en régime non linéaire.

III.3.5.3 Problème approché

Le paragraphe précédent a abouti à une formulation variationnelle exacte du problème couplé condensé sur la structure. Dans ce paragraphe, nous approchons le problème exact par un problème approché par discrétisation du problème de structure sur des espaces de fonctions *ad-hoc*. Nous traduisons le problème approché en termes matriciels pour en faire la résolution numérique.

III.3.5.3.1 Espaces d'approximation et définitions des projecteurs

Soit $(f_i)_{0\leq i\leq 2N}$ une base orthonormale de $L^2(\Gamma^s)$, par exemple la base de Fourier

$$f_0(y)=1,\quad \forall\, n>0,\quad f_{2n}(y)=\sqrt{2}cos(2\pi ny)\quad et\quad f_{2n+1}(y)=\sqrt{2}sin(2\pi ny) \tag{III.3.36}$$

Soit Φ_N l'opérateur de projection orthogonale de L_2 dans $\mathbb{W}_N=Span\{(f_i)_{0\leq i\leq 2N}\}$,
i.e. $\Phi_N(v)=\sum_{i=0}^N <v,f_i>f_i$.

Notons $\tau_0(y) = y^2(1-y)^2$. L'ensemble de fonctions $\{y^i\tau_0(y)\}_{0\leq i\leq+\infty}$ constitue une famille génératrice de $H_2^0(\Gamma^s)$ car τ_0 divise tout polynôme v qui vérifie $v(0) = v(1) = \partial_y v(0) = \partial_y v(1)$. Comme $(f_i)_{0\leq i\leq\infty}$ est une famille génératrice de $L_2(\Gamma^s)$, c'est aussi une famille génératrice de $Span\{y^i\}_{0\leq i\leq+\infty}$, de telle sorte que l'ensemble de fonctions $\{cos(2\pi iy)\tau_0(y)\}_{0\leq i\leq+\infty} \oplus \{sin(2\pi iy)\tau_0(y)\}_{1\leq i\leq+\infty}$ est une famille génératrice de $H_0^2(\Gamma^s)$.

Nosu choisissons $\mathbb{V}_N = Span\ \{cos(2\pi iy)\tau_0(y)\}_{0\leq i\leq N} \oplus \{sin(2\pi iy)\tau_0(y)\}_{1\leq i\leq N}$ comme espace d'approximation de $H_0^2(\Gamma^s)$. Nous utilisons $\mathbb{V}_N$ plutôt que $Span\{y^i\tau_0(y)\}_{0\leq i\leq+\infty}$ pour des raisons numériques (instabilité du calcul numérique de puissances élevées).

Définissons comme base d'approximation de $\mathbb{V}_N$ l'ensemble de fonctions $(\tau_i)_{0\leq i\leq 2N}$ tel que :

$$\tau_0(y) = y^2(1-y)^2 \tag{III.3.37}$$

$$\forall\, n>0,\ \tau_{2n}(y) = (\sum_{i=0}^{n} a_{ni}cos(2\pi iy))\tau_0(y) \quad et \quad \tau_{2n+1}(y) = (\sum_{i=1}^{n} b_{ni}sin(2\pi iy))\tau_0(y) \tag{III.3.38}$$

$$\forall\, n>0, <\tau_n,\tau_n>=1 \quad et \quad \forall j<n\ <\tau_j,\tau_n>=0 \tag{III.3.39}$$

La projection orthogonale de L_2 dans $\mathbb{V}_N$ est notée Π_N, *i.e.* $\Pi_N(v) = \sum_{i=0}^{N} < v,\tau_i > \tau_i$.

III.3.5.3.2 Approximation des opérateurs et résolution approchée

L'approximation du problème couplé (III.3.35 page précédente) sur l'espace approché $\mathbb{V}_N$ s'écrit :

$$\begin{cases} chercher\ U^s\ \in\ \mathbb{V}_N\ tel\ que \\ \int_{\Gamma^s} ds(\mathcal{P}(U^s)\overline{Z} + \mathcal{T}(U^s)\overline{Z}) = \int_{\Gamma^s} dsG_0\overline{Z} \quad \forall Z\in\mathbb{V}_N \end{cases} \tag{III.3.40}$$

Cette approximation correspond aux approximations suivantes $\mathcal{P}_N$, $\mathcal{T}_N$, $G_{0,N}$ de $\mathcal{P}$, $\mathcal{T}$ et G_0 :

$$\mathcal{P}_N = \Pi_N\mathcal{P}\Pi_N, \quad \mathcal{T}_N = \Pi_N\mathcal{T}\Pi_N, \quad G_{0,N} = \Pi_N G_0 \tag{III.3.41}$$

Rappelons que

$$\mathcal{P}_N(v) = \sum_{i=0,j=0}^{i=N,j=N} <\tau_j,\mathcal{P}(\tau_i)><\tau_i,v>\tau_j, \quad <\tau_j,\mathcal{P}(\tau_i)> = (f_1 - a\omega^2)<\tau_i,\tau_j> + d<\partial_y^2\tau_i\partial_y^2\tau_j> \tag{III.3.42}$$

Par commodité, nous utilisons une approximation différente de $\mathcal{T}$, notée $\mathcal{T}_{NN}$ et définie par

$$\mathcal{T}_{NN} = \Pi_N\Phi_N(\mathcal{S}_N)^{-1}\Phi_N\Pi_N, \quad \mathcal{S}_N = \Phi_N\mathcal{S}\Phi_N \tag{III.3.43}$$

L'emploi de $\mathcal{T}_{NN}$ à la place de $\mathcal{T}_N$ défini dans l'équation III.3.41 est possible car pour $N\ \to\ +\infty$, on a $\Phi_N\mathcal{T} \sim \mathcal{T}_{|\mathbb{W}_N}$ donc $\Phi_N\mathcal{T}\Phi_N \sim (\mathcal{S}_N)^{-1} = (\Phi_N\mathcal{S}\Phi_N)^{-1}$.

Le problème approché exprimé à partir de ces opérateurs approchés s'écrit à présent :

$$\begin{gathered} chercher\ U^s \in \mathbb{V}_N\ tel\ que \\ \mathcal{P}_N(U^s) + \mathcal{T}_{NN}(U^s) = G_{0,N} \end{gathered} \tag{III.3.44}$$

III.3.5.3.3 Expressions matricielles

Notons

$$U^s = \sum_{i=0}^{N} u_i^s\tau_i, \quad U_e^s = (u_i^s)_{0\leq i\leq N}, \quad G_e = (<\tau_i,G_0>)_{0\leq i\leq N} \tag{III.3.45}$$

$$P_e = (<\tau_i,\mathcal{P}(\tau_j)>)_{0\leq i,j\leq N}, \quad C_{ef} = (<f_i,\tau_j>)_{0\leq i,j\leq N}, \quad S_f = (<f_i,\mathcal{S}(f_j)>)_{0\leq i,j\leq N} \tag{III.3.46}$$

La forme matricielle du problème (III.3.44 page ci-contre) s'écrit :

$$(P_e + C_{ef}^{-1} S_f^{-1} C_{ef}) U_e^s = G_e \tag{III.3.47}$$

D'après le paragraphe III.3.4.2 page 92, la matrice $P_e + C_{ef}^{-1} S_f^{-1} C_{ef}$ est inversible. L'équation matricielle III.3.47 admet donc une unique solution U_e^s, qui définit l'unique solution $U^s \in \mathbb{V}_N$ du problème approché III.3.44 page précédente.

Nous utilisons l'équation III.3.47 pour résoudre numériquement le problème couplée. Les algorithmes employés sont fournis en annexe § B page 247. Précisions que l'opérateur $\mathcal{N}$ est calculé par éléments finis au moyen du logiciel FreeFem++ (version 2.19) [Hecht]. Les éléments finis utilisés pour approcher le champ de pression P sont P1-Lagrange (éléments finis continus et linéaire par morceaux) ; ceux utilisés pour approcher le champ de vitesse $\boldsymbol{u}^f$ sont P1b (P1+bulle) tels que définis dans [Arnold 85].

III.3.5.4 Conclusion sur le problème approché

Le problème fluide sous chargement harmonique est condensé sur la surface vibrante Γ_s, de telle sorte que le problème fluide-structure est réduit à un problème sur la surface vibrante uniquement. Cette technique permet de focaliser l'étude sur le comportement de la plaque vibrante et de dissocier la résolution numérique des problèmes fluide et élastique.

La forme condensée du problème fluide structure est exploitée pour proposer une résolution approchée du problème élasto-acoustique par méthode de Galerkin.

III.3.6 Etude numérique de la convergence du problème approché

III.3.6.1 Introduction

L'objectif des paragraphes qui suivent est de vérifier la convergence numérique du problème approché III.3.44 page précédente. Dans un premier temps, nous vérifions la convergence des approximations des opérateurs associés au fluide, puis des opérateurs associés au couplage fluide-structure. Nous vérifions uniquement la convergence pour les paramètres associés à l'eau.

Pour ces deux types d'opérateurs, nous procédons de la même manière :

- dans un premier temps, nous incluons un chargement surfacique et volumique au problème approché de telle sorte qu'il admette une solution polynomiale simple. Nous résolvons ce problème approché modifié puis nous calculons l'écart entre la solution calculée et la solution polynômiale connue.
- dans un second temps, nous calculons une solution du problème approché avec la précision maximale permise par les outils de calculs utilisés. Nous calculons ensuite les solutions de problème approché avec une précision inférieure et nous vérifions que la suite des solutions obtenues converge bien vers la solution de précision maximale quand la précision augmente.

III.3.6.2 Convergence numérique du calcul fluidique

Nous étudions ici la précision de la méthode utilisée pour le calcul des opérateurs $\mathcal{N}$ et $\mathcal{S}$ qui permettent de calculer les champs de vitesse $\boldsymbol{u}^f$ et de pression p du fluide (§ III.3.5.2 page 92).

III.3.6.2.1 Principe du calcul

Les paramètres utilisés sont ceux de l'eau :

$$\Omega = 0.90,\ A = 22000,\ M = 150,\ Re = 1500,\ Re_2 = -2200,\ L = 1.0\ and\ l = 1.3 \tag{III.3.48}$$

L'opérateur $\mathcal{N}$ est calculé par éléments finis. De son calcul nous déduisons directement $\mathcal{S}$. Nous évaluons l'opérateur $\mathcal{S}_N$ en calculant tous les termes $(\mathcal{S}(f_i))_{0\geq i\geq N}$.

Nous utilisons le logiciel FreeFem++ (version 2.19) [Hecht]. Les maillages utilisés, réguliers, sont composés de triangles. Nous notons n le nombre de nœuds du maillage sur l'axe $\{x = 0,\ 0 < y < L\}$. Le nombre de nœuds le long du bord $\{y = 0,\ 0 < x < l\}$ est le plus souvent choisi égal à $\frac{l}{L}n$, de telle sorte que le nombre de nœuds dans le domaine varie comme n^2. Le nombre n détermine donc le nombre de nœds du maillage : nous appelons ce paramètre « résolution du maillage ». Le logiciel utilisé impose la limitation $n \leq 200$.

III.3.6.2.2 Convergence vers une solution polynomiale connue

Définissons les fonctions suivantes

$$U^f_{0,x} = (l^2 - x^2)y(L-y), \quad U^f_{0,y} = (l-x)xy(L-y)(\frac{L}{2} - y), \quad P_0 = -\frac{A}{q} div\, \boldsymbol{U}^f_0 \tag{III.3.49}$$

$$f_{0,x} = qU^f_{0,x} + \frac{1}{M^2}\partial_x P_0 - \frac{1}{Re_2}(\partial_{xx}U^f_{0,x} + \partial_x\partial_y U^f_{0,y}) - \frac{1}{Re}(2\partial_{xx}U^f_{0,x} + \partial_{yy}U^f_{0,x} + \partial_x\partial_y U^f_{0,y}) \tag{III.3.50}$$

$$f_{0,y} = qU^f_{0,y} + \frac{1}{M^2}\partial_y P_0 - \frac{1}{Re_2}(\partial_{yy}U^f_{0,y} + \partial_x\partial_y U^f_{0,x}) - \frac{1}{Re}(2\partial_{yy}U^f_{0,y} + \partial_{xx}U^f_{0,y} + \partial_x\partial_y U^f_{0,x}) \tag{III.3.51}$$

$$\boldsymbol{f}_0 = f_{0,x}\boldsymbol{e}_x + f_{0,y}\boldsymbol{e}_y, \quad G_{0,x} = \frac{1}{M^2}P_0 - \frac{1}{Re_2}(\partial_x U^f_{0,x} - \partial_y U^f_{0,y}) - \frac{2}{Re}\partial_x U^f_{0,x} \tag{III.3.52}$$

Définissons également l'opérateur affine de prolongement de Neumann $\mathcal{N}_{\boldsymbol{f}_0}$:

$$\begin{array}{lll}
\mathcal{N}_{\boldsymbol{f}_0} : & L^2(\Gamma^s) \longrightarrow L^2(\Omega)\times H^1(\Omega)^2 & \\
& G \longrightarrow (P, U^f_x, U^f_y) & \\
tel\ que & \frac{q}{A}P + div\, \boldsymbol{U}^f = 0 & sur\ \Omega \\
& q\boldsymbol{U}^f + \frac{1}{M^2}\boldsymbol{grad}\, P - \frac{1}{Re_2}\boldsymbol{grad}(div\, \boldsymbol{U}^f) - \frac{2}{Re} div\, \boldsymbol{e}(\boldsymbol{U}^f) = \boldsymbol{f}_0 & sur\ \Omega \\
& \boldsymbol{U}^f = 0 & sur\ \Gamma^f \\
& U^f_y = 0 & sur\ \Gamma^s \\
& \boldsymbol{n}.((-P + \lambda div\, \boldsymbol{U}^f)\boldsymbol{Id} + 2\mu \boldsymbol{e}(\boldsymbol{U}^f)).\boldsymbol{n} = -G & sur\ \Gamma^s
\end{array} \tag{III.3.53}$$

Nous vérifions que

$$\mathcal{N}_{\boldsymbol{f}_0}(G_{0,x}) = (P_0, U^f_{0,x}, U^f_{0,y}) \tag{III.3.54}$$

Notons $\mathcal{N}_{\boldsymbol{f}_0,n}$ l'approximation par éléments finis de l'opérateur $\mathcal{N}_{\boldsymbol{f}_0}$ avec une résolution du maillage n. Notons $\|X\| = (\int_\Omega dv|X|^2)^{1/2}$ la norme $L^2(\Omega)$ usuelle et définissons :

$$(P_n, U^f_{x,n}, U^f_{y,n}) = \mathcal{N}_{\boldsymbol{f}_0,n}(G_{0,x}) \tag{III.3.55}$$

$$\varepsilon_p = \frac{\|P_n - P_0\|}{\|P_0\|}, \quad \varepsilon_x = \frac{\|U^f_{n,x} - U^f_{0,x}\|}{\|U^f_{0,x}\|}, \quad \varepsilon_y = \frac{\|U^f_{n,y} - U^f_{0,y}\|}{\|U^f_{0,y}\|} \tag{III.3.56}$$

La figure III.3.2 page suivante présente les erreurs relatives ε_p, ε_x et ε_y en fonction de n. Elle montre la convergence de la suite $(P_n, U^f_{n,x}, U^f_{n,y})$ vers $(P_0, U^f_{0,x}, U^f_{0,y})$.

Les trois courbes d'erreur peuvent être approchées avec une bonne approximation par des loi de puissance. Ces lois confirment une convergence de second ordre du problème fluidique approché. C'est le résultat attendu puisque nous considérons la norme L^2 de l'erreur et que nous utilisons des éléments finis P1-Lagrange pour une équation elliptique du second ordre.

Remarquons également la convergence au second ordre du champ de pression, qui est plus rapide que ce que nous anticipions. Cette convergence rapide pourrait signifier que la pression est en fait solution d'une équation de Helmholtz : la propagation acoustique joue donc un rôle important dans les équations fluides, malgré la dissipation.

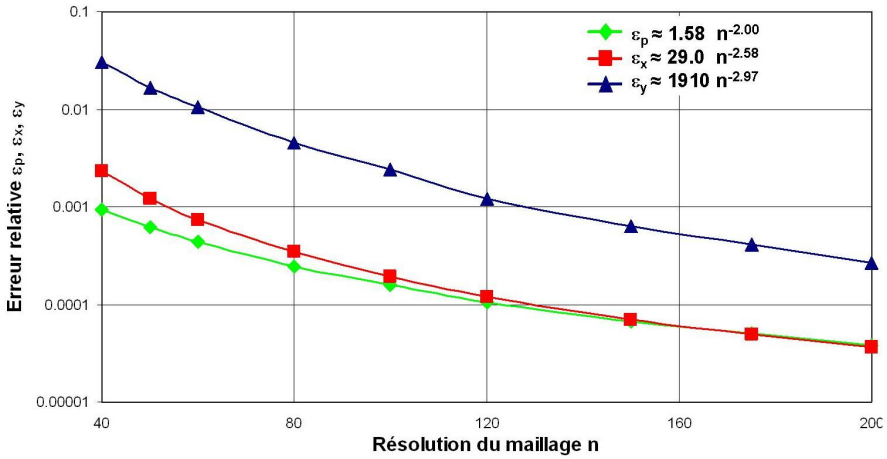


FIGURE *III.3.2* – *Convergence de la solution calculée vers la solution polynômiale exacte : erreurs relatives ε_p, ε_x et ε_y en fonction de la résolution du maillage n.*

III.3.6.2.3 Convergence vers la solution calculée de précision maximale

Soit $\mathcal{N}_n$ l'approximation par éléments finis de l'opérateur $\mathcal{N}$ sur un maillage de résolution n. Nous définissons les erreurs relatives suivantes :

$$(P_n, U^f_{x,n}, U^f_{y,n}) = \mathcal{N}_n(1) \tag{III.3.57}$$

$$\eta_p = \frac{\|P_n - P_{200}\|}{\|P_{200}\|}, \quad \eta_x = \frac{\|U^f_{n,x} - U^f_{200,x}\|}{\|U^f_{200,x}\|}, \quad \eta_y = \frac{\|U^f_{n,y} - U^f_{200,y}\|}{\|U^f_{200,y}\|} \tag{III.3.58}$$

La solution de précision maximale calculée est le triplet $(P_{200}, U^f_{x,200}, U^f_{y,200}) = \mathcal{N}_{200}(1)$. Il est calculé pour $n = 200$ sur la géométrie de référence ($L = 1$, $l = 1.3$). Le maillage comporte environ 50000 nœuds. La figure III.3.3 page suivante montre la convergence de second ordre de la suite $(P_n, U^f_{n,x}, U^f_{n,y})$ vers $(P_{200}, U^f_{200,x}, U^f_{200,y})$.

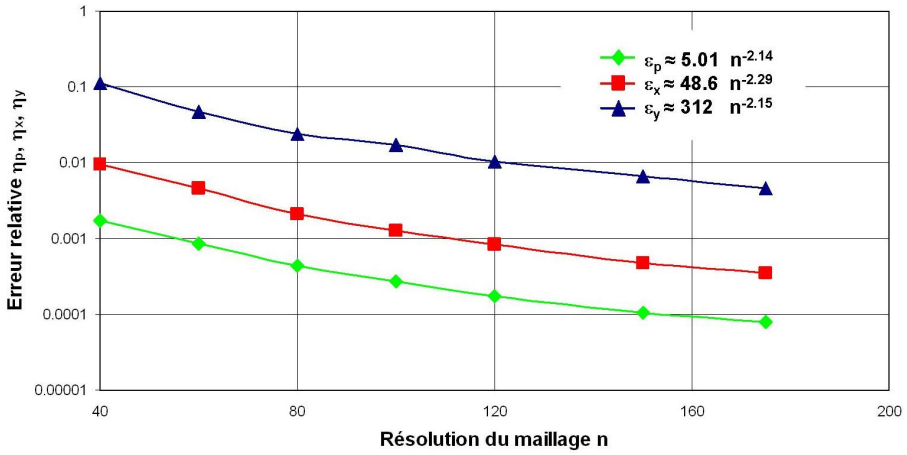


FIGURE *III.3.3* – *Convergence des solutions calculées vers la solution de précision maximale, obtenue pour une résolution de maillage $n = 200$) : Erreurs relatives η_p, η_x et η_y en fonction de la résolution du maillage n.*

Nous vérifions également (fig. III.3.4) que P_n et $U^f_{x,n}$ sont symétriques et $U^f_{y,n}$ est antisymétrique par rapport à la droite $\{y = \frac{1}{2}\}$ en étudiant les erreurs d(')e (anti)symétries en fonction de la résolution du maillage n :

$$\delta_p = \frac{\|P_n(x,y) - P_n(x,\frac{1}{2}-y)\|}{\|P_n(x,y)\|}, \quad \delta_x = \frac{\|U^f_{x,n}(x,y) - U^f_{x,n}(x,\frac{1}{2}-y)\|}{\|U^f_{x,n}(x,y)\|}, \quad \delta_y = \frac{\|U^f_{y,n}(x,y) + U^f_{y,n}(x,\frac{1}{2}-y)\|}{\|U^f_{y,n}(x,y)\|} \tag{III.3.59}$$

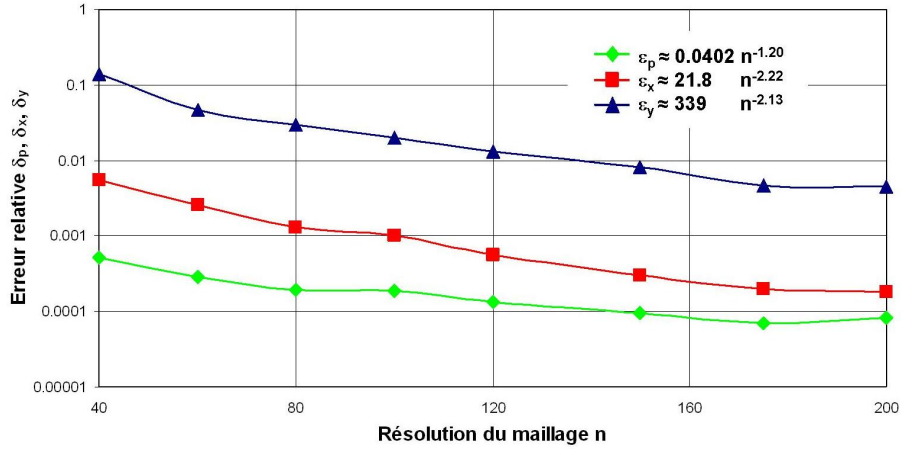


FIGURE *III.3.4* – *Erreurs d(') (anti)symétrie de la solution calculée : erreurs relatives δ_p, δ_x et δ_y en fonction de la résolution du maillage n*

Précisons que pour de faibles valeurs de la fréquence réduite (inférieure 0.05), la résolution maximale du maillage telle que définie par la logiciel est très inférieure à $n_{max} = 200$, car les méthodes numériques usuelles pour les problèmes fluidiques compressibles convergent difficilement. C'est lié à la quasi-incompressibilité du fluide à basse fréquence. Dans cette situation, nous pourrions envisager d'utiliser des méthodes de résolution de type Stokes, qui sont spécialement adaptées aux fluides incompressibles.

III.3.6.3 Convergence du calcul élasto-acoustique

Dans cette section, nous étudions la précision de la méthode utilisée pour le calcul de la solution $U^s \in \mathbb{V}_N$ du problème approché, telle que définie dans l'équation (III.3.44 page 94). Nous étudions la convergence en fonction de N la dimension de l'espace d'appoximation $\mathbb{V}_N$ et de n la résolution du maillage.

Les paramètres utilisés dans les équations fluides sont les mêmes qu'au paragraphe précédent (eq. III.3.48 page 96). Les paramètres utilisés pour l'équation de plaque sont les suivants :

$$r_p = 4.1\times10^{-8},\ a_p = 2.0\times10^{-3},\ G_0 = 3.6\times10^{-6}\ et\ g_1 = 7.3\times10^{-5} \tag{III.3.60}$$

III.3.6.3.1 Convergence vers une solution connue

Définissons

$$U^f_{0,x} = (l-x)^2y^2(L-y)^2(L/2-y)^2,\quad U^f_{0,y} = (l-x)xy(L-y)(\frac{L}{2}-y),\quad P_0 = -\frac{A}{q}div\ \boldsymbol{U}^f_0 \tag{III.3.61}$$

$$f_{0,x} = qU^f_{0,x} + \frac{1}{M^2}\partial_x P_0 - \frac{1}{Re_2}(\partial_{xx}U^f_{0,x} + \partial_x\partial_y U^f_{0,y}) - \frac{1}{Re}(2\partial_{xx}U^f_{0,x} + \partial_{yy}U^f_{0,x} + \partial_x\partial_y U^f_{0,y}) \tag{III.3.62}$$

$$f_{0,y} = qU^f_{0,y} + \frac{1}{M^2}\partial_y P_0 - \frac{1}{Re_2}(\partial_{yy}U^f_{0,y} + \partial_x\partial_y U^f_{0,x}) - \frac{1}{Re}(2\partial_{yy}U^f_{0,y} + \partial_{xx}U^f_{0,y} + \partial_x\partial_y U^f_{0,x}) \tag{III.3.63}$$

$$G_{0,x} = \frac{1}{M^2}P_0 - \frac{1}{Re_2}(\partial_x U^f_{0,x} - \partial_y U^f_{0,y}) - \frac{2}{Re}\partial_x U^f_{0,x} \tag{III.3.64}$$

$$\boldsymbol{f}_0 = f_{0,x}\boldsymbol{e}_x + f_{0,y}\boldsymbol{e}_y,\quad G_0 \equiv G_{0,x}(x=0,y),\quad U^s_0 \equiv U^f_{0,x}(x=0,y) \tag{III.3.65}$$

$$G_{ext,0} = \frac{g_1 + a_p q^2}{q}U^s_0 + \frac{r_p}{q}\partial_{y^4}U^s_0 + G_0 \tag{III.3.66}$$

L'opérateur $\mathcal{N}_{\boldsymbol{f}_0}$ est défini comme dans l'équation (III.3.53 page 96) et $\mathcal{S}_{\boldsymbol{f}_0}$ est défini par la relation $\mathcal{S}_{\boldsymbol{f}_0} = \mathcal{T}r \circ \mathcal{N}_{\boldsymbol{f}_0}$. Nous vérifions que

$$\mathcal{P}(U^s_0) + (\mathcal{S}_{\boldsymbol{f}_0})^{-1}(U^s_0) = G_{ext,0} \tag{III.3.67}$$

L'objectif de ce paragraphe est de résoudre l'équation

$$\mathcal{P}(U^s) + (\mathcal{S}_{\boldsymbol{f}_0})^{-1}(U^s) = G_{ext,0} \tag{III.3.68}$$

par la méthode approchée décrite au paragraphe § III.3.5.3 page 93.

Notons que, dans ce cas $\mathcal{S} = \mathcal{S}_{\boldsymbol{f}_0=0}$ et $\mathcal{S}_{\boldsymbol{f}_0}$ est un opérateur affine. Pour $G \in L^2(\Gamma^s)$, $\mathcal{S}_{\boldsymbol{f}_0}(G) = \mathcal{S}_{\boldsymbol{f}_0}(0) + \mathcal{S}(G)$. Ainsi, $(\mathcal{S}_{\boldsymbol{f}_0})^{-1}(U^s) = \mathcal{S}^{-1}(U^s - \mathcal{S}_{\boldsymbol{f}_0}(0))$.

L'équation (III.3.68) se réécrit

$$\mathcal{P}(U^s) + \mathcal{S}^{-1}(U^s) = G_{ext,0} + \mathcal{S}^{-1}(\mathcal{S}_{\boldsymbol{f}_0}(0)) \tag{III.3.69}$$

Définissons comme au paragraphe § III.3.5.3 page 93 les fonctions approchées

$$G_{ext,0,N} = \Pi_N G_0,\quad S_{0,N} = \Pi_N \mathcal{S}_{\boldsymbol{f}_0}(0) \tag{III.3.70}$$

L'équation approchée associée à l'équation (III.3.69) s'écrit

$$\mathcal{P}_N(U^s) + (\mathcal{S}_N)^{-1}(U^s) = G_{ext,0,N} + (\mathcal{S}_N)^{-1}(S_{0,N}) \tag{III.3.71}$$

Les opérateurs $\mathcal{S}_N$ et $S_{0,N}$ dépendent tous deux de n et N. Notons donc $U^s_{n,N}$ la solution obtenue sur l'espace $\mathbb{V}_N$ du problème approchée (III.3.71 page précédente). Nous calculons le paramètre $\varepsilon_{n,N}$ tel que

$$\varepsilon_{n,N} = \frac{\|U^s_{n,N} - U^s_0\|}{\|U^s_0\|} \tag{III.3.72}$$

Nous vérifions bien (figs. III.3.5 et III.3.6) que $U^s_{n,N} \to U^s_0$ quand $(n,N) \to (+\infty,+\infty)$. Puisque $U^s_{n,N}$ est obtenu par un double processus d'approximation, la précision est limitée par la plus grande des deux erreurs d'approximation, ce qui explique le comportement asymptotique des erreurs obtenues. L'erreur semble également augmenter quand le nombre de modes augmente au-delà d'une valeur maximale qui dépend de la résolution du maillage. Il s'agit d'un phénomène de *lock-in* standard en analyse numérique.

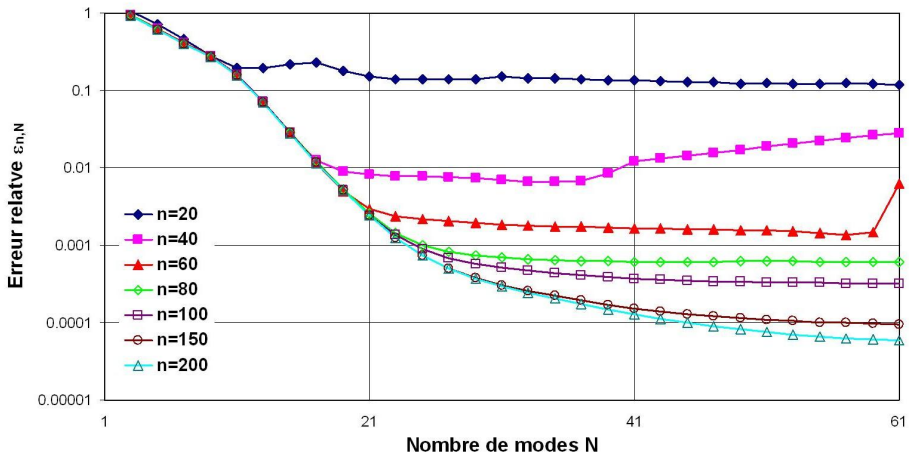


FIGURE *III.3.5* – *Convergence de la solution calculée vers la solution polynômiale exacte : erreur relative $\varepsilon_{n,N}$ en fonction du nombre de modes N pour différentes résolutions de maillage n*

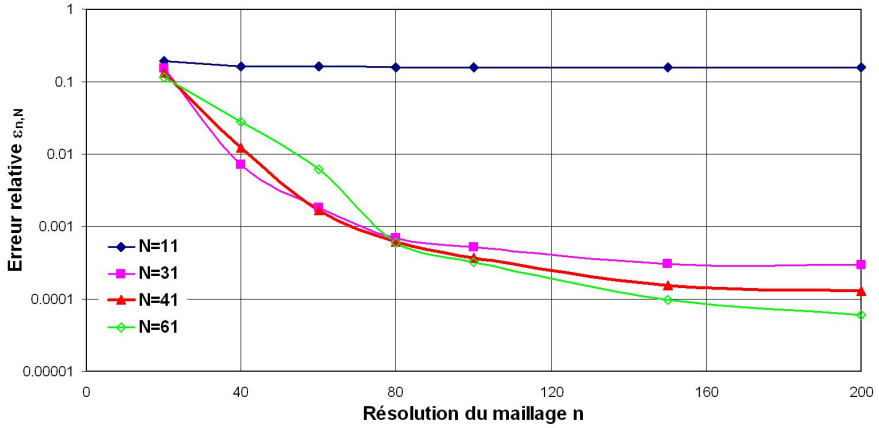


FIGURE *III.3.6* – *Convergence de la solution calculée vers la solution polynômiale exacte : erreur relative $\varepsilon_{n,N}$ en fonction de la résolution du maillage n pour différents nombres de modes N.*

III.3.6.3.2 Convergence la solution calculée de précision maximale

Résolvons à présent l'équation approchée III.3.44 page 94 pour différentes valeurs de N et n. La solution approchée est notée $U^s_{n,N}$. La solution calculée de précision maximale est $U^s_{n=200,N=61}$. L'erreur relative, définie par

$$\delta_{n,N} = \frac{\|U^s_{n,N} - U^s_{n=200,N=61}\|}{\|U^s_{n=200,N=61}\|} \tag{III.3.73}$$

présente les mêmes caractéristiques que $\varepsilon_{n,N}$ (fig. III.3.7).

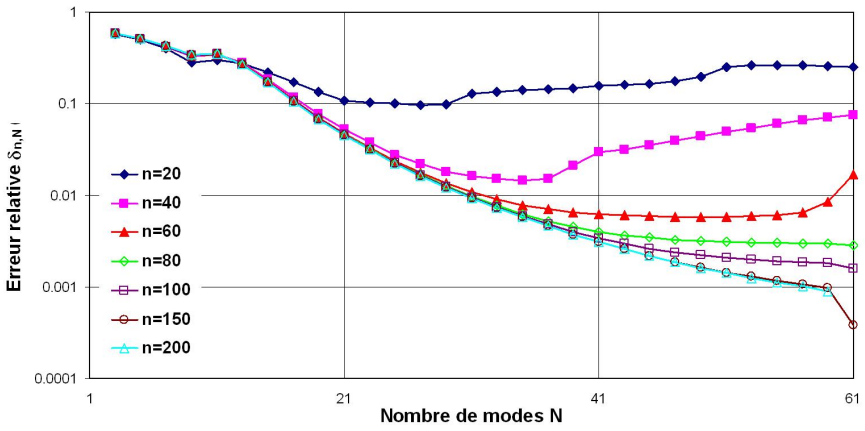


FIGURE *III.3.7* – *Convergence de la solution calculée vers la solution de précision maximale calculée, obtenue pour $n = 200$ et $N = 61$: erreurs relatives $\delta_{n,N}$ en fonction du nombre de modes N pour différentes résolution de maillage n.*

III.3.6.4 Conclusion sur l'étude numérique de convergence

Les résultats précédents montrent la convergence numérique de la méthode développée, à la fois pour le fluide seul et pour le problème couplé. Malgré la dissipation, la convergence du calcul de pression dans l'eau est aussi rapide que dans le cas où la pression vérifie une équation de Helmholtz, ce qui pourrait indiquer que l'eau conserve un comportement propagatif en acoustique microfluidique.

III.3.7 Conclusion sur la méthode numérique développée

Nous avons présenté le problème élasto-acoustique avec termes dissipatifs que nous utilisons pour modéliser le comportement du système plaque vibrante-fluide dans un contexte microfluidique. Le problème n'intègre pas de lois de comportement du fluide ou de la structure spécifiques des échelles nanométriques.

Le problème élasto-acoustique obtenu relie les champs de pression du fluide et de vitesse du fluide et de la plaque au chargement externe de la plaque, quelconque ou harmonique. Dans les deux cas, nous montrons qu'il s'agit d'un problème bien posé, pour lequel nous proposons un problème approché. Ce problème repose sur une discrétisation de type Galerkin du problème exact condensé sur la structure. La condensation permet de dissocier les méthodes de résolution sur la structure et sur le fluide. Nous démontrons la convergence numérique du problème fluidique seul, résolu par éléments finis, et du problème approché élasto-acoustique.

Nous disposons donc d'une méthode numérique opérationnelle pour l'étude de la pertinence applicative de la méthode par une approche directe. Nous exploitons cette méthode pour souligner le rôle de la dissipation en acoustique microfluidique, puis pour étudier la sensibilité des vibrations de la plaque élastique aux propriétés du domaine fluide.

Chapitre III.4

Etude des spécificités de l'acoustique microfluidique

III.4.1 Introduction

La méthode décrite précédemment présente la spécificité d'intégrer la viscosité du fluide à un problème d'interaction fluide-structure en acoustique. Le développement de cette méthode semble pertinent par rapport aux techniques existantes de modélisation des transducteurs ultrasoniques car la viscosité du fluide prend une place importante en acoustique microfluidique.

Nous cherchons dans le paragraphe qui suit à déterminer plus précisément l'influence de la viscosité sur le comportement du fluide seul. Pour cela, nous évaluons l'admittance acoustique du domaine fluide seul sous chargement homogène en fonction des propriétés du fluide et de la géométrie du domaine.

Dans cet objectif, nous posons $G_x = 1$ (chargement harmonique homogène sur Γ^s) et calculons numériquement les champs de pression et vitesse $(P, U_x^f, U_y^f) = \mathcal{N}(G_x)$ (*cf.* § III.3.5.2 page 92). Nous notons $Y(x)$ la moyenne de $U_x^f(x,y)$ en norme L_2 sur chaque section de la cavité parallèle à Γ^s (section $\{x = constant\}$), c'est à dire

$$Y(x) = \sqrt{\int_0^1 |U_x^f(x,y)|^2 dy} \tag{III.4.1}$$

Comme le chargement est unitaire, $Y(0)$, la vitesse moyenne du fluide sur le bord Γ_s, est égale à l'admittance acoustique de la cavité.

III.4.2 Etude du comportement résonant

III.4.2.1 Rappels sur l'acoustique non visqueuse

En acoustique non visqueuse, nous avons $\mu = \lambda = 0$. Le champ de pression du fluide vérifie donc l'équation de Helmholtz et sous excitation harmonique, le champ de vitesse complexe est proportionnel au gradient de la pression. La vitesse normale du fluide $(\boldsymbol{U}^f.\boldsymbol{n})$ est continue aux frontières du domaine et il n'y a pas de condition aux limites sur la vitesse tangentielle $(\boldsymbol{U}^f.\boldsymbol{t})$.

Si ϕ est la fréquence de l'excitation, on a les relations suivantes sur le domaine fluide sous chargement harmonique homogène :

$$U_x^f(x,y) \propto cos(2\pi\phi x) \quad U_y^f \equiv 0 \tag{III.4.2}$$

Comme la vitesse normale du fluide doit s'annuler sur Γ^f, la cavité rectangulaire de longueur l remplie d'un fluide de vitesse du son c admet des modes propres aux fréquences f_k suivantes (longueur du domaine égale à un nombre impair de demi-longueurs d'onde) :

$$f_k = \frac{c}{\lambda_k} \quad \lambda_k = \frac{4l}{1+2k}, \quad k \in \mathbb{N} \tag{III.4.3}$$

La vitesse du fluide U_x^f s'annule sur Γ^s pour toutes les fréquences f_k^a telles que la longueur du domaine est égale à un nombre pair de demi-longueurs d'onde (à la fréquence moitié de deux résonances successives) :

$$f_k^a = \frac{c}{\lambda_k} \quad \lambda_k^a = \frac{2l}{k}, \quad k \in \mathbb{N} \tag{III.4.4}$$

Dans la suite nous nommons ces fréquences les « anti-résonances »du domaine fluide.

Les résonances (resp « anti-résonances ») correspondent « physiquement » à des interférences constructives (resp. destructives) entre l'onde émise et l'onde réfléchie par le fond de la cavité.

III.4.2.2 Résonances en acoustique visqueuse

III.4.2.2.1 Convergences avec l'acoustique non visqueuse

Les figures III.4.1 et III.4.2 page ci-contre présentent l'admittance acoustique $Y(0)$ de la cavité remplie d'eau ou d'air sec en fonction de la fréquence f pour deux domaines de même largeur $L = 1$ μm et de différentes longueurs. Les résultats suivants soulignent les analogies avec l'acoustique non visqueuse :

- Il y a des résonances et des anti-résonances dans l'air comme dans l'eau.
- La fréquence de résonance fondamentale est inversement proportionnelle à la longueur du domaine (eq. III.4.3).
- Les fréquences de résonances des pics 2 et 3 sont approximativement des multiples impairs de la fréquence du premier pic (eq. III.4.3).
- Les anti-résonances (vitesse minimale sur Γ^s) ont une fréquence égale à la moitié des fréquences de deux résonances successives (eq. III.4.4).

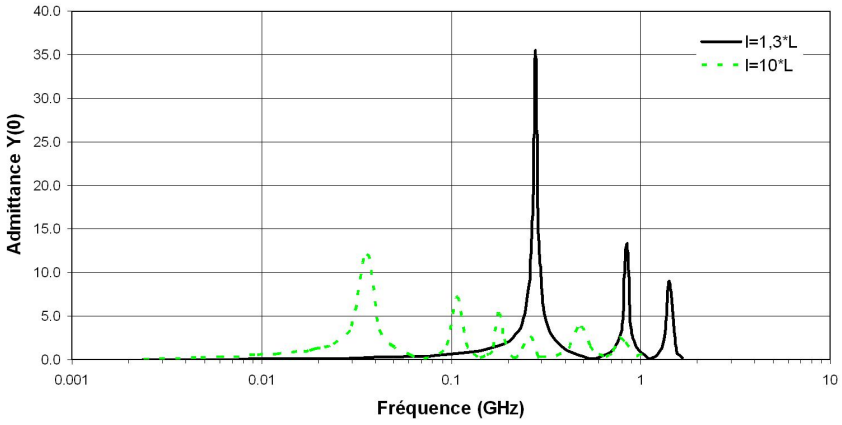


FIGURE *III.4.1* – *Cas de l'eau : Admittance acoustique $Y(0)$ en fonction de la fréquence pour deux domaines remplis d'eau de même largeur 1* µm *et de longueurs 1,3* µm *et 10* µm.

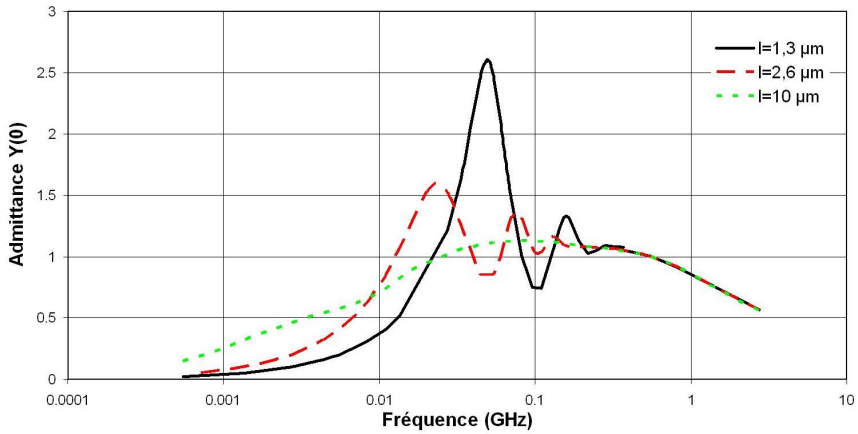


FIGURE *III.4.2* – *Cas de l'air : Admittance acoustique $Y(0)$ en fonction de la fréquence pour trois domaines remplis d'air sec de même largeur 1* µm *et de longueurs 1,3* µm*, 2,6* µm *et 10* µm.

Les figures III.4.3 page suivante et III.4.4 page 107 montrent les profils de vitesse $|U_x^f|$ et $|U_y^f|$ des premiers modes propres dans l'eau et dans l'air. Comme en acoustique non visqueuse, les profils $|U_x^f|$ et $|U_y^f|$ de i^{e}mode ont respectivement $i-1$ et i nœuds.

III.4.2.2.2 Ecarts à l'acoustique non visqueuse

Les résultats numériques obtenus montre que le comportement du fluide visqueux présente de nombreuses analogies avec celui du fluide non visqueux. Certaines différences restent significatives :

- Les fréquences de résonances sont inférieures aux fréquences de résonance dans le cas non visqueux.
- Les résonances ont des facteurs de qualité faibles.

Par exemple, pour les paramètres de référence dans l'eau (eq. III.3.48 page 96), le premier pic est décalé de $-3.1\% \pm 0.5\%$ par rapport à la fréquence théorique du premier pic en acoustique non visqueuse, pour un pic de facteur de qualité de 26 ± 6. Dans l'air, le décalage du premier pic en fréquence est de $-13\% \pm 1\%$. Le facteur de qualité, égale à $1,8 \pm 0,1$, est très faible.

Une étude plus précise de la première résonance (fig. III.4.5 page 108 et III.4.6 page 109 ; tab. III.4.1 page 108) montre que, dans l'air comme dans l'eau, le décalage en fréquence augmente et le facteur de qualité diminue quand le paramètre $Re = \frac{cL\rho_0}{\mu}$, qui caractérise le rapport entre force inertielle et force visqueuse, diminue.

Ce résultat indique que c'est bien la viscosité du milieu qui est à l'origine des divergences observées avec l'acoustique non visqueuse. Ces divergences sont plus importantes dans l'air que dans l'eau car le paramètre *Re* y est plus faible pour les paramètres de référence.

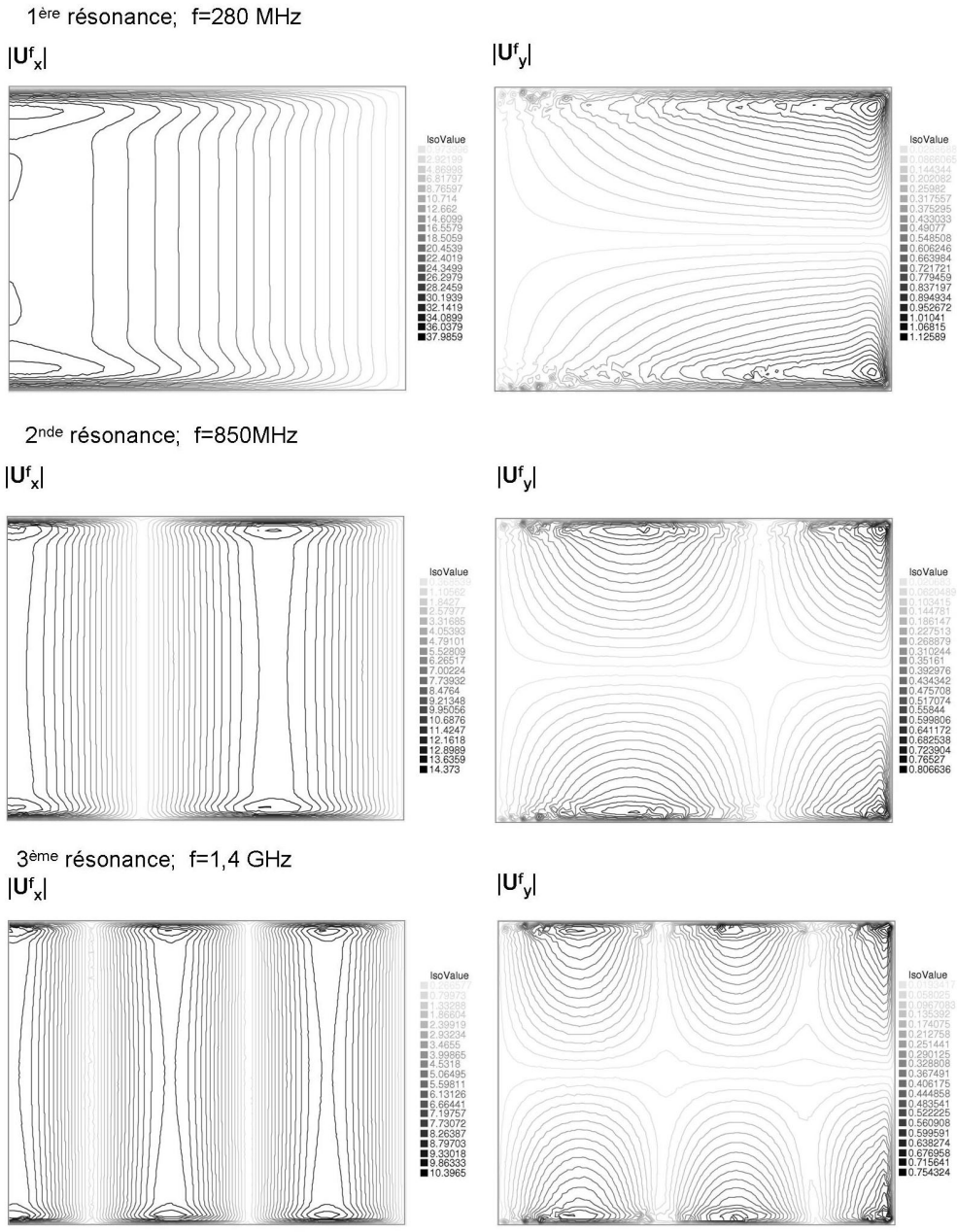


FIGURE *III.4.3* – *Trois premiers modes propres : isovaleurs des champs de vitesse adimensionnels* $|U_x^f|$ *et* $|U_y^f|$ *pour un domaine de largeur 1* µm *et de longueur 1,3* µm.

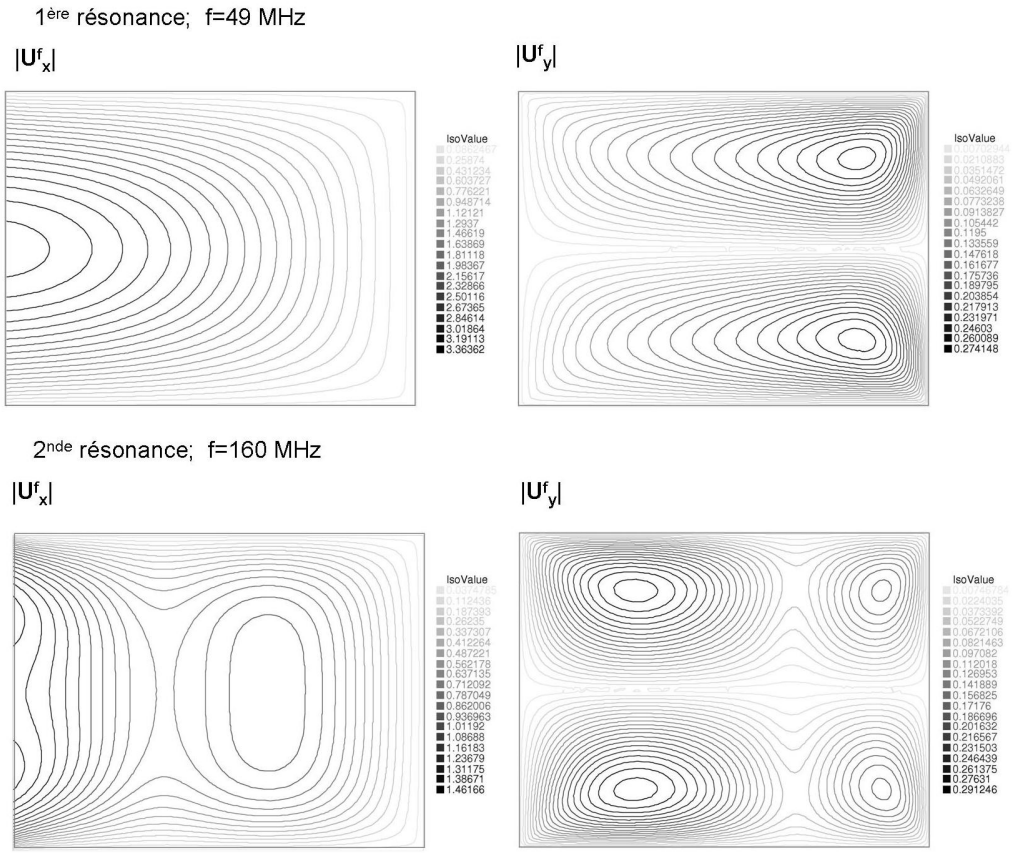


FIGURE *III.4.4* – *Deux premiers modes propres dans l'air : isovaleurs des champs de vitesse adimensionnels* $|U_x^f|$ *et* $|U_y^f|$ *pour un domaine de largeur 1* µm *et de longueur 1,3* µm.

$\frac{L}{L_0}$	$\frac{\rho}{\rho_0}$	$\frac{p}{p_0}$	$\frac{\kappa_T}{\kappa_{T,0}}$	$\frac{\mu}{\mu_0}$	$\frac{Re}{Re_0}$	Décalage en fréquence $(\%)$	Facteur de qualité
5	1	1	1	1	5	1.6 ± 0.2	$130 \pm 22\%$
1	10	1	1	1	$\sqrt{(10)}$	2.7 ± 0.5	$47 \pm 20\%$
1	1	1	1	1	1	3.1 ± 0.5	$26 \pm 23\%$
1	1	10	1	1	1	3.1 ± 0.5	$26 \pm 23\%$
1	1	1	10	1	$\frac{1}{\sqrt{10}}$	4.4 ± 0.5	$13 \pm 10\%$
1	1	1	1	10	$\frac{1}{10}$	6.4 ± 1.0	$7 \pm 26\%$

TABLE *III.4.1* – *Décalage en fréquence et facteur de qualité de la première résonance dans l'eau pour différents paramètres. Pour X le paramètre considéré, on note X_0 sa valeur de référence telle que précisée dans le tableau III.3.1 page 85.*

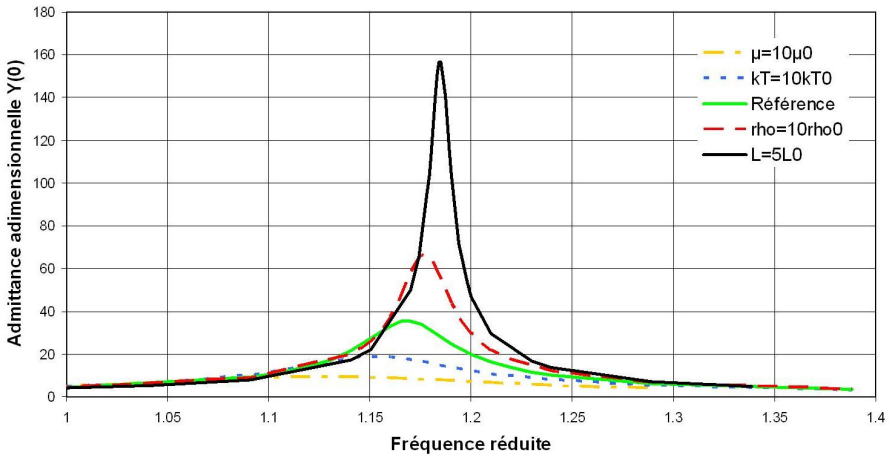


FIGURE *III.4.5* – *Admittance acoustique adimensionnelle $Y(0)$ dans l'eau pour des fréquences proches de la première résonance, pour différents paramètres. La longueur du domaine est 1,3* μm.

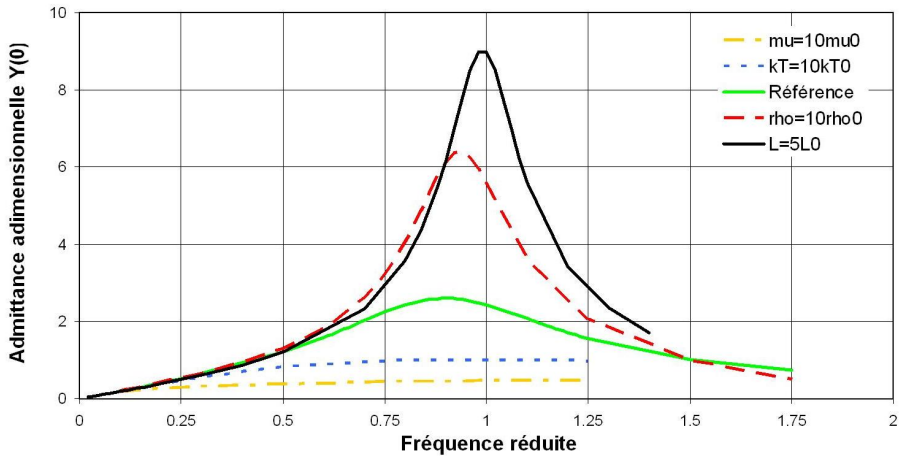


FIGURE *III.4.6* – *Admittance acoustique adimensionnelle $Y(0)$ dans l'air sec pour des fréquences proches de la première résonance, pour différents paramètres. La longueur du domaine est 1,3* µm.

III.4.3 Etude de la couche limite

III.4.3.1 Profils de vitesse

La vitesse $|U_x^f|$ présente deux types de profil le long de l'axe x (fig. III.4.7 page suivante et III.4.8 page 111) :

- Aux fréquences très petites devant la fréquence de la première résonance ($f << \frac{c}{4l}$), les effets visqueux dominent sur les effets inertiels. Le profil de vitesse $|U_x^f(x=k,y)|$ est alors parabolique.
- Au delà d'une fréquence limite f_l, les effets inertiels dominent sur les effets visqueux : la vitesse $|U_x^f(x=k,y)|$ est quasi-constante en dehors d'une couche limite. Ce type de profil présente une analogie forte avec ceux de l'acoustique non visqueuse (vitesse $|U_x^f(x=k,y)|$ indépendante de y), mais la présence d'une couche limite est caractéristique d'un fluide visqueux.

Remarquons que dans l'eau, la couche limite est délimitée par des pics de part et d'autre du domaine. Dans l'air, ces pics n'apparaissent pas.

Pour un domaine rectangulaire de $1\ \mu m \times 1.3\ \mu m$ la fréquence de transition entre le régime visqueux et le régime inertiel se situe 15 et 20 MHz dans l'eau, entre 5 et 10 MHz dans l'air sec, soit à environ 5% de la fréquence de la première résonance.

L'existence de ces deux types de profils a été montrée par Beltman dans [Beltman 99a] au moyen d'un modèle à basse fréquence réduite. A température et pression ambiante, un tel modèle ne peut être employé que pour des fréquences très inférieures à 250 MHz dans l'eau et 50 MHz dans l'air. La méthode proposée ici permet de montrer que ce comportement est vrai sur une plage de fréquence beaucoup plus large.

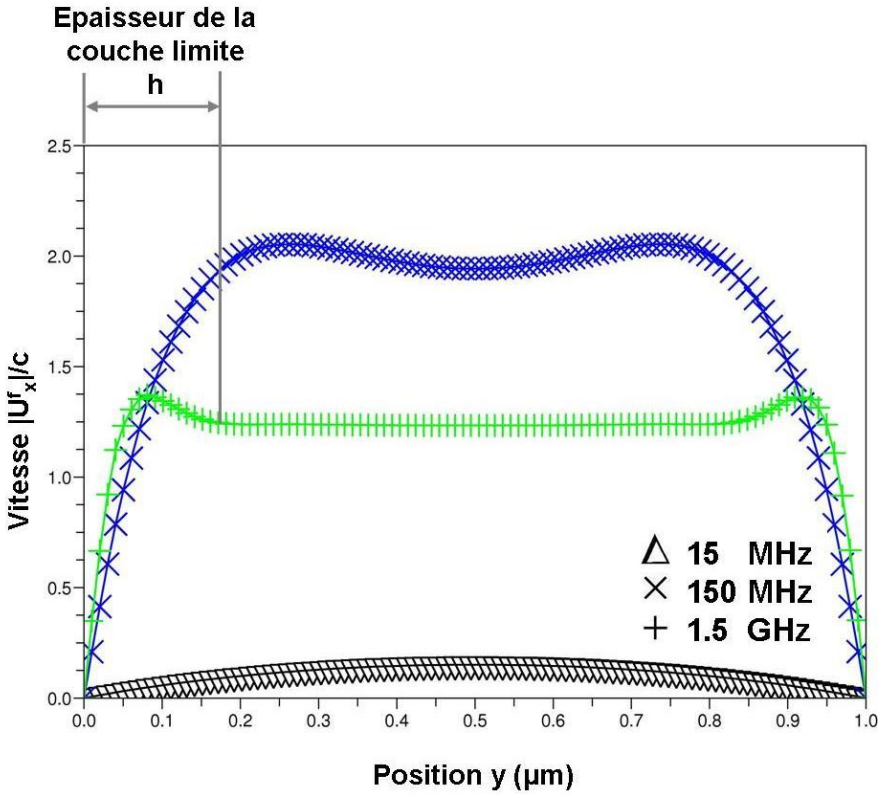


FIGURE *III.4.7* – *Profils de vitesse adimensionnelle dans l'eau en $x = 0$ pour différentes fréquences, pour un domaine de largeur 1 µm et de longueur 1.3 µm.*

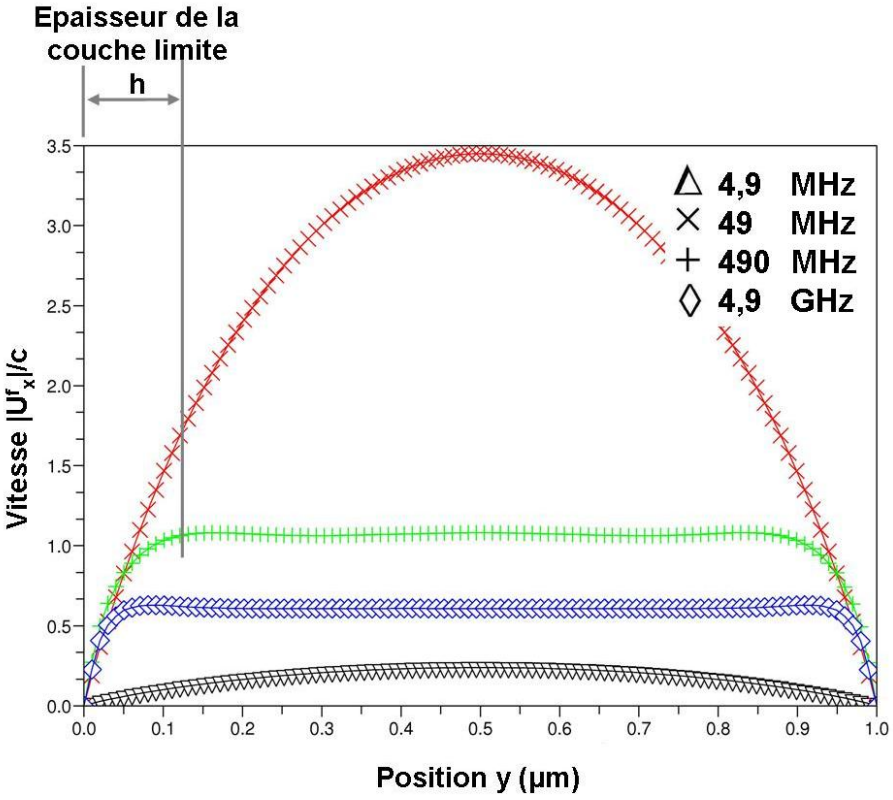


FIGURE *III.4.8* – *Profils de vitesse adimensionnelle dans l'air sec en $x = 0$ pour différentes fréquences, pour un domaine de largeur 1 µm et de longueur 1.3 µm*

III.4.3.2 Epaisseur de la couche limite dans l'eau

Nous définissons l'épaisseur de la couche limite adimensionnelle h par la relation $h = \frac{1}{2}(L - \int_0^L dy\chi(y))$, où χ est la fonction indicatrice du domaine D tel que

$$D = \left\{ y \in [0,L] \quad tels \quad que ||U_x^f(x=0,y)| - |U_x^f(x=0,y=\frac{L}{2})|| \leq 0.05|U_x^f(x=0,y=\frac{L}{2})| \right\} \quad \text{(III.4.5)}$$

Le domaine D est l'intervalle de valeurs y pour lesquelles la vitesse $|U_x^f(x=0,y)|$ est constante à 5% près. Avec cette définition, le paramètre h fournit une estimation de l'espacement entre les deux pics qui apparaissent sur le profil de vitesse dans l'eau en régime inertiel. Pour h est élevée, plus les effets visqueux sont importants.

La figure III.4.10 page suivante représente l'épaisseur h de la couche limite en fonction de la fréquence f dans l'eau. La courbe présente des pics très marqués situés approximativement aux fréquences des anti-résonances : c'est aux anti-résonances que la viscosité a le plus d'effets sur le comportement du fluide. Entre deux « anti-résonances » successives, quand la fréquence augmente, h diminue jusqu'à la fréquence de résonance suivante, puis est stationnaire jusqu'à l' « anti-résonance » suivante.

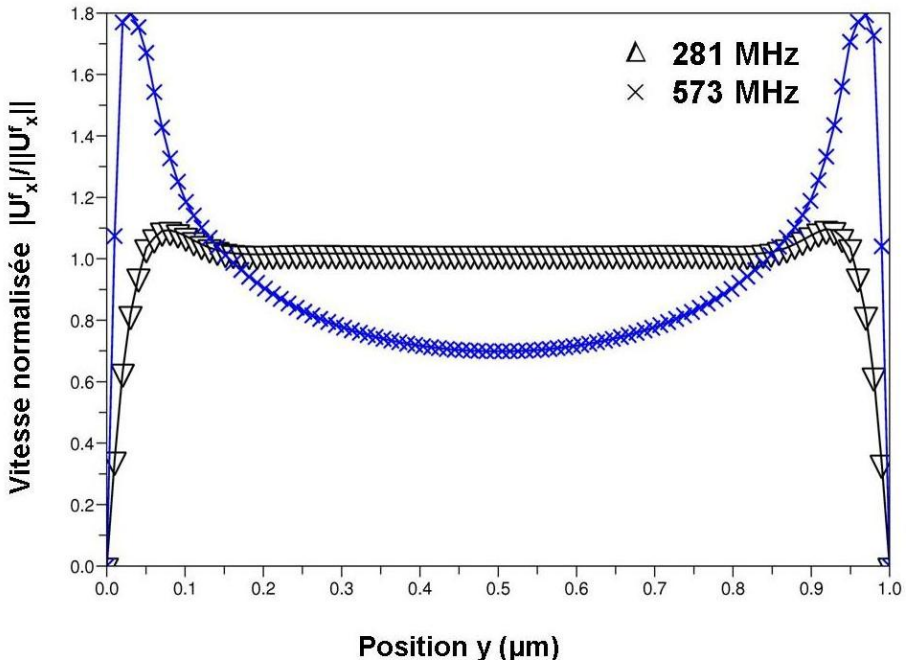


FIGURE *III.4.9* – *Profils de vitesse normalisé dans l'eau en $x = 0$ à la première résonance (281 MHz) and à la première « anti-résonance » (573 MHz) pour un domaine de largeur 1 µm et de longueur 1.3 µm*

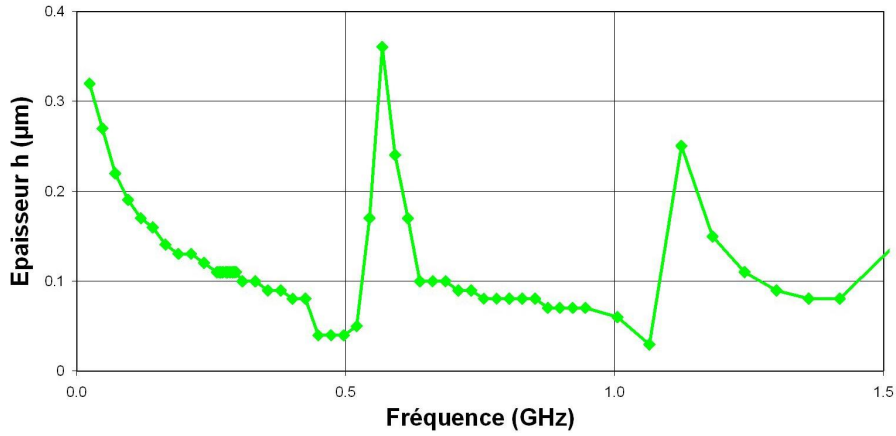


FIGURE *III.4.10* – *Epaisseur de la couche limite dans l'eau en fonction de la fréquence pour un domaine de largeur 1 µm et de longueur 10 µm*

III.4.4 Conclusion sur les spécificités de l'acoustique microfluidique

Le domaine rectangulaire rempli d'eau ou d'air sec manifeste un comportement résonant analogue à celui observé en acoustique non visqueuse. Le comportement résonant est cependant modifié par la viscosité du fluide. Les écarts à l'acoustique non visqueuse sont plus marqués dans l'air que dans l'eau.

Les effets principaux de la viscosité sont les suivantes :

- Les fréquences de résonances sont inférieures aux fréquences de résonance de l'acoustique non visqueuse,
- Le facteur de qualité des résonances est faible.
- Les profils de vitesse présentent une couche limite d'épaisseur non négligeable devant la largeur du domaine.

Ces effets justifient la prise en compte de la viscosité dans la méthode d'interaction fluide-structure développée.

Chapitre III.5

Etude de l'élasto-acoustique microfluidique

III.5.1 Introduction

Les effets de la viscosité sur le comportement acoustique du fluide ont été étudiés au paragraphe précédent. Nous étudions à présent le système élasto-acoustique complet, dans le cas de l'air sec et de l'eau. Nous identifions des comportements généraux sur la géométrie rectangulaire initiale (fig. III.3.1 page 84), puis nous étendons l'étude à des géométries plus complexes, en particulier au cas de domaines aux parois non rectilignes ou rugueuses. Cette étude a deux objectifs principaux : comprendre le comportement vibratoire de la plaque en interaction avec le fluide et identifier des paramètres géométriques ou physiques auxquels les amplitudes de vibration de la plaque sont particulièrement sensibles.

Nous considérons le système plaque-fluide sous un chargement harmonique, avec $G_0 = -8000Pa$ (*cf.* § III.3.3.3.3 page 89). Nous étudions le déplacement de la plaque $D^s = \frac{1}{q}U^s \in H_0^2(\Gamma^s)$, solution de l'équation III.3.34 page 93. Pour chaque configuration et jeu de paramètres étudiés, nous calculons la norme L^2 du déplacement D^s, notée $\|D^s\| = (\int_0^1 dy|D^s(y)|^2)^{\frac{1}{2}}$.

III.5.2 Elasto-acoustique dans un domaine rectangulaire

III.5.2.1 Introduction

Dans cette partie, nous étudions le comportement élasto-acoustique dans le cas de la géométrie idéale rectangulaire présentée fig. III.3.1 page 84. Cette configuration présente un seul paramètre variable, le paramètre l, que nous appelons par la suite « profondeur » du domaine fluide.

Nous calculons l'amplitude de vibration de la plaque vibrante en fonction de la fréquence de l'excitation et de la profondeur du domaine, dans le cas d'un domaine rempli d'air sec ou d'eau.

III.5.2.2 Cas de l'air

III.5.2.2.1 Résonance de la plaque

Le système plaque-air constitue un passe-bas dont la fréquence de coupure augmente quand la profondeur de la cavité diminue (fig. III.5.1 page suivante). Sur la plage de fréquence étudiée, le système présente des résonances que nous attribuons à la plaque vibrante. Les fréquences des trois premières résonances sont décalées respectivement de 1,0 %, 1,7 % et 2,6 % par rapport à leur valeur dans le

vide [1] [Timoshenko 51, Han 99]. Ces erreurs sont du même ordre grandeur que la résolution fréquentielle du spectre calculé. Le facteur de qualité des pics augmente quand l'épaisseur, la densité ou le module d'Young de la plaque augmentent.

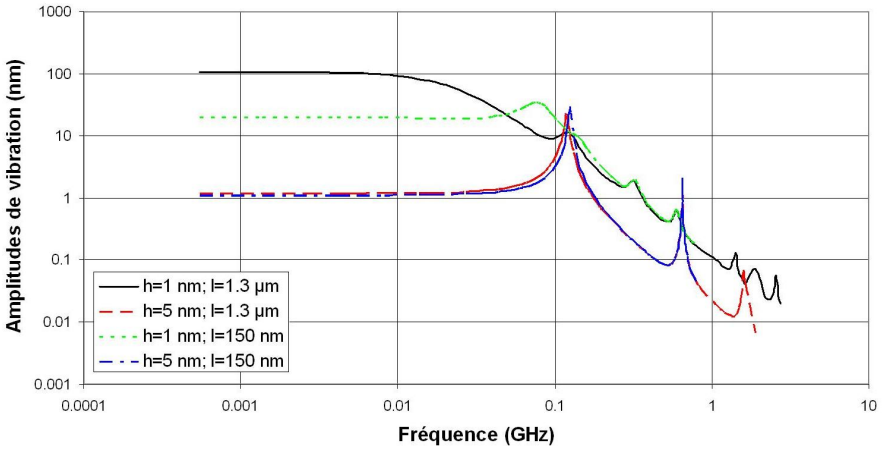


FIGURE *III.5.1* – *Amplitudes de vibration dans l'air de plaques de h=1 nm et h=5 nm d'épaisseur en fonction de la fréquence, pour deux domaines de largeur L=1* µm *et de profondeurs l=0.150* µm *et l=1.3* µm.

III.5.2.2.2 Sensibilité à la géométrie du domaine fluide

Quand la profondeur du domaine diminue, la fréquence du premier pic de résonance diminue fortement si la plaque est mince (h=1 nm), faiblement si la plaque est épaisse (h=5 nm).

A fréquence fixée, les amplitudes de vibration sont faiblement sensibles aux variations de géométrie du domaine et fortement sensibles aux variations des paramètres de la plaque (fig. III.5.2).

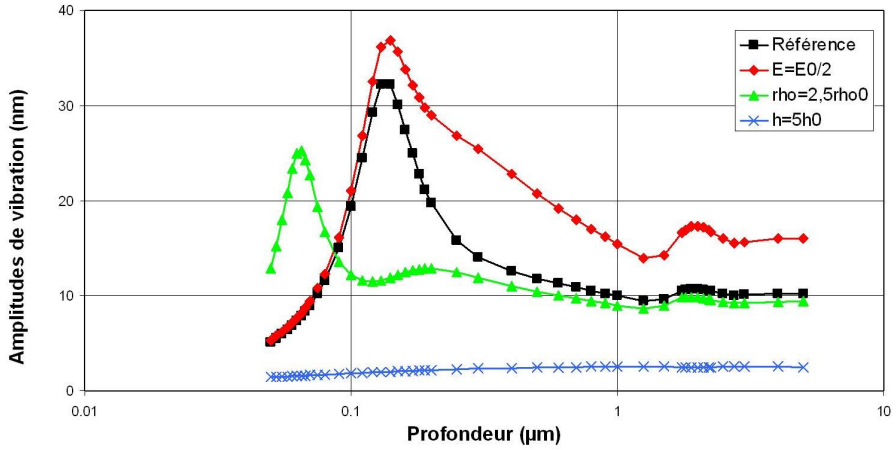


FIGURE *III.5.2* – *Amplitudes de vibration dans l'air de différentes plaques en fonction de la profondeur à 86 MHz.*

1. Nous ne prenons en compte ici que les modes de résonance pairs, les modes impairs étant interdits par la symétrie du domaine.

III.5.2.3 Cas de l'eau

III.5.2.3.1 Résonances du fluide

Généralités Les amplitudes de vibration sont bien plus faibles dans l'eau que dans l'air (fig. III.5.3), car la compressibilité isotherme de l'eau est plus faible que celle de l'air.

La réponse fréquentielle de la plaque présente plusieurs résonances. Les deux résonances de plus haut facteur de qualité sont attribuées au domaine fluide. En effet, elles sont exactement à la même fréquence que les résonances du fluide seul (*cf.* § III.4.2.2 page 104 et fig. III.4.1 page 104). De plus, leur fréquence et facteur de qualité sont indépendants des caractéristiques de la plaque (module d'Young, épaisseur, densité).

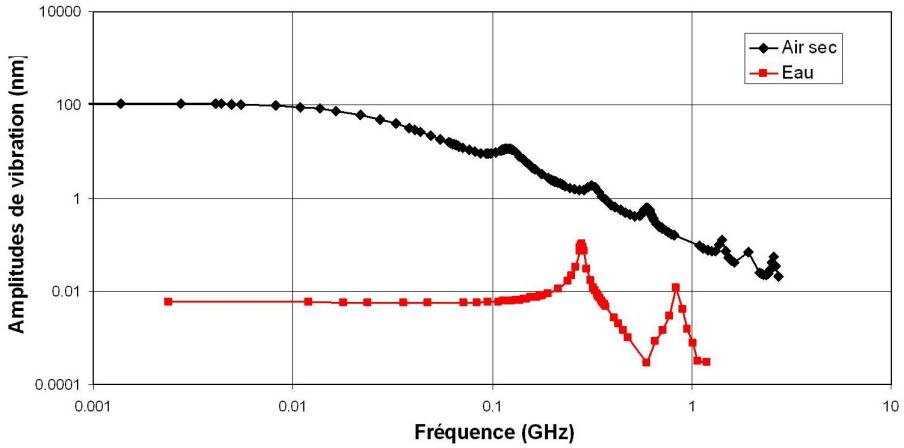


FIGURE *III.5.3* – *Amplitudes de vibration de la plaque en fonction de la fréquence pour un domaine de largeur L=1 µm et de longueur l=1.3 µm dans l'air et dans l'eau*

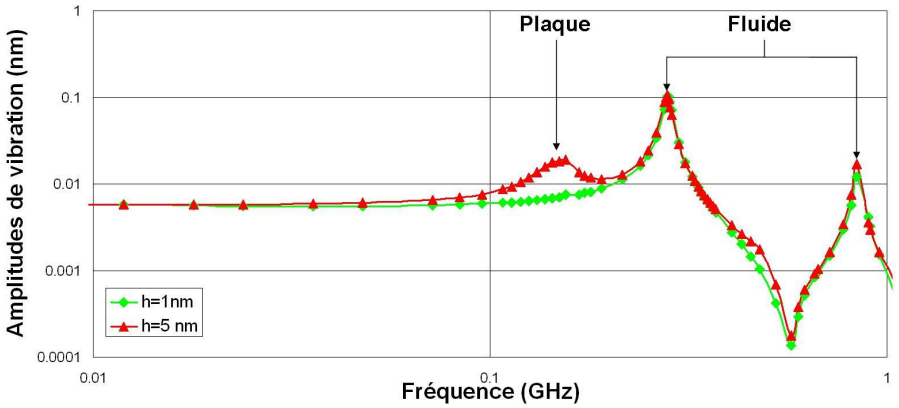


FIGURE *III.5.4* – *Amplitudes de vibration de la plaque en fonction de la fréquence pour un domaine rectangulaire de largeur L=1 µm et de longueur l=1.3 µm*

Profil de vibration à la première résonance du fluide La figure III.5.5 page suivante présente le profil de vibration $|D^s L|$ de la plaque à la première résonance du fluide. Le profil est calculé à partir d'une base de 23 fonctions et une résolution du maillage de $n = 100$. Comme sur le profil de vitesse de l'eau seule

sous chargement homogène (fig. III.4.7 page 110), le profil de déplacement de la plaque présente deux pics de part et d'autre du domaine fluide. La plaque semble donc suivre les déplacements du fluide.

Entre les deux pics, nous pourrions nous attendre à ce que le profil de déplacement soit constant, puisque le profil de vitesse de l'eau sous chargement uniforme est constant dans cette région. Nous observons au contraire des oscillations rapides de l'amplitude de déplacement entre les pics. Ces oscillations résultent de l'emploi d'une base de Fourier pour approcher les déplacements de la plaque. En effet, approcher avec une précision élevée une fonction constante au moyen d'une base de Fourier requiert un nombre très élevé de modes.

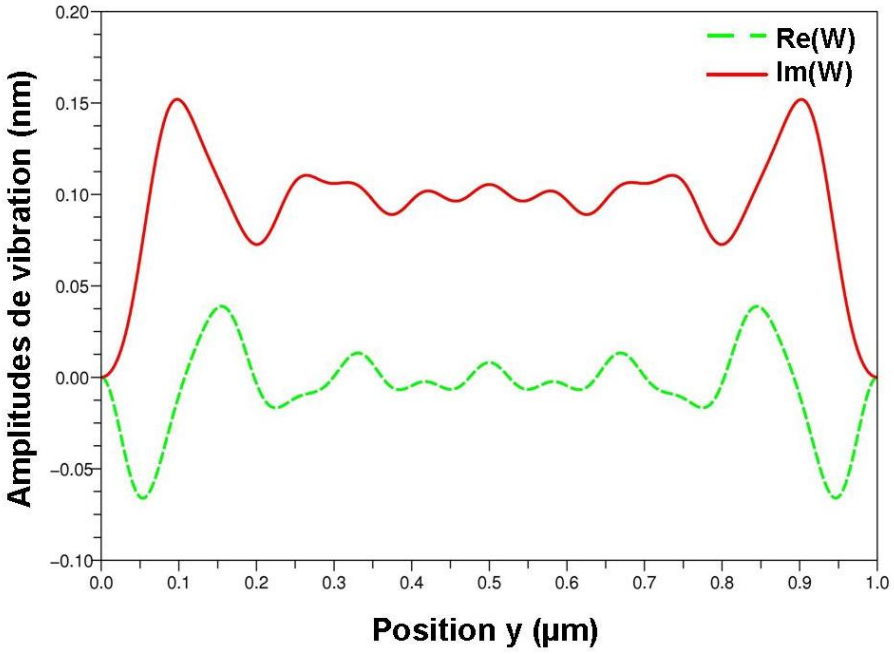


FIGURE *III.5.5* – *Profil de déplacement de la plaque $|D^sL|$ à 281 MHz (première résonance), calculé avec les paramètres N=23 (nombre de modes) et n=100 (résolution du maillage)*

Sensibilité des résonances à la profondeur Comme pour le fluide seul (*cf.* § III.4.2.2 page 104), la fréquence de la première résonance du fluide est inversement proportionnelle à la profondeur du domaine (fig. III.5.6 page suivante) : pour L=1 µm, nous avons $f_1 = 0.36l^{-1}$ pour 0.1 µm $\leq l \leq$ 2.6 µm. L'erreur de fit est de l'ordre de 0.6 %.

L'amplitude du premier pic augmente quand la profondeur augmente (fig. III.5.7 page ci-contre). Le facteur de qualité est approximativement constant quand la porfondeur augmente sur la plage de profondeurs étudiée.

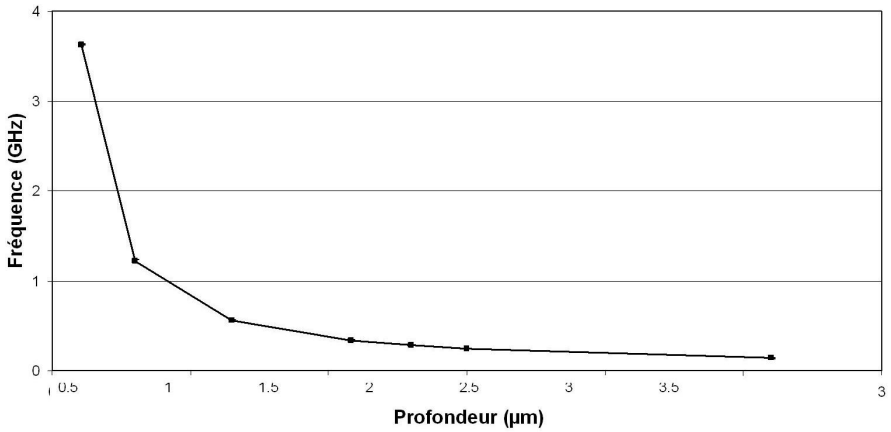


FIGURE *III.5.6 –* *Fréquence de la première résonance en fonction de la profondeur du domaine pour des domaines de largeur L= 1* µm.

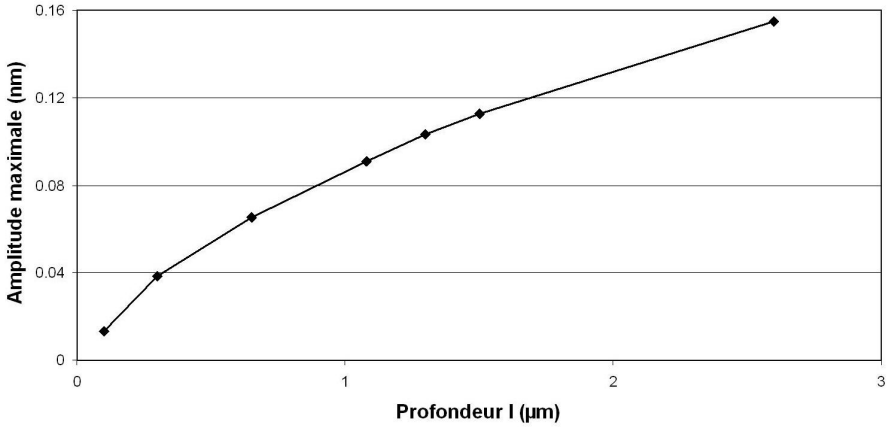


FIGURE *III.5.7 –* *Amplitude maximale de vibration (à la première résonance) en fonction de la profondeur du domaine pour des domaines de largeur L= 1* µm.

Sensibilité des résonances à la largeur du domaine La fréquence des résonances et leur amplitude sont quasi indépendantes de la largeur du domaine (fig. III.5.8 page suivante). Le facteur de qualité du pic augmente quand la largeur du domaine augmente ($Q(L = 0,5\mu m) \approx 15$; $Q(L = 1\mu m) \approx 24$ et $Q(L = 2\mu m) \approx 39$), *i.e.* quand le coefficient *Re* augmente (diminution des effets visqueux).

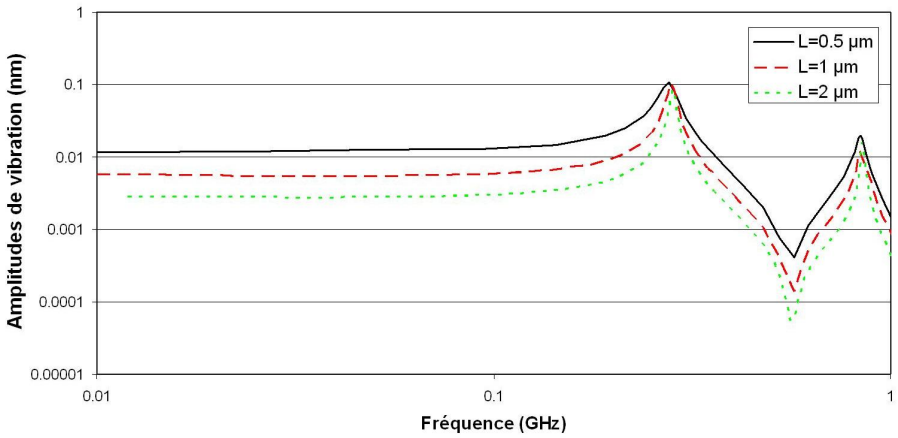


FIGURE *III.5.8* – *Amplitudes de vibration en fonction de la fréquence pour trois domaines de longueur l=1.3 µm et de largeur L= 0.5* µm*, L=1* µm *et L=2* µm.

III.5.2.3.2 Résonance de la plaque

Quand l'épaisseur de la plaque augmente ($h = 5$ *nm*), il apparaît dans la réponse fréquentielle du système une résonance additionnelle (à 155 MHz pour h=5 nm) dont la fréquence et le facteur de qualité dépendent très fortement des paramètres de la plaque E, ρ, h and L (fig. III.5.4 page 117). Il s'agit du premier mode de la plaque, décalé en fréquence d'environ 30 % par rapport à sa valeur théorique.

La figure III.5.9 page suivante montre le profil de vibration $|D^s(y)|$ de ce mode en fonction de y à 155 MHz pour une plaque d'épaisseur h=5 nm, de module d'Young E=1 TPa et de densité 2. Ce profil présente 3 ventres et 2 nœuds. Les deux ventres latéraux sont de faible amplitude par rapport au ventre central. Ces deux ventres et deux nœuds supplémentaires sont liés à l'interaction avec le fluide.

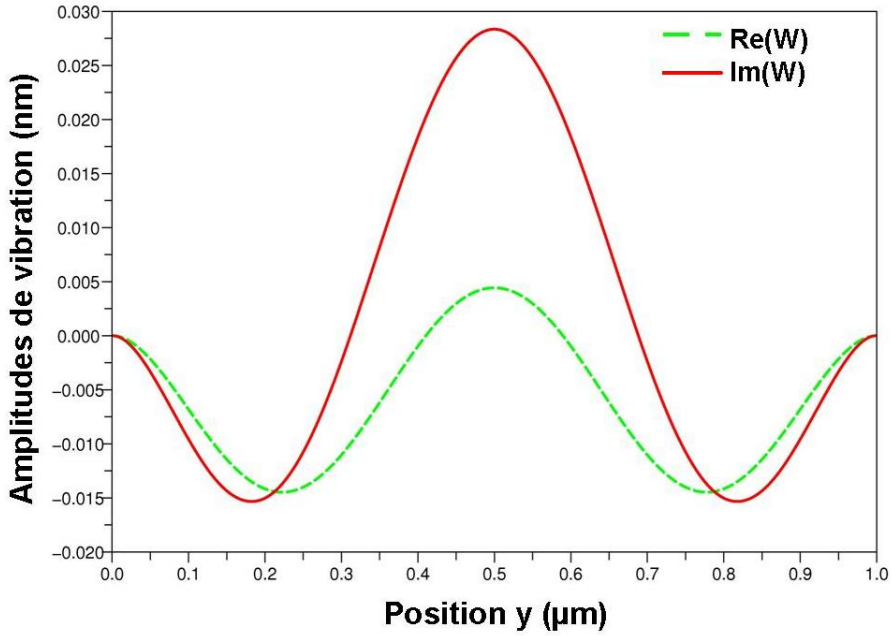


FIGURE *III.5.9* – *Profil de déplacement dimensionnel $|D^s|L$ d'une plaque de 5 nm d'épaisseur à 155 MHz, fréquence correspondant à une résonance spécifique de la plaque.*

III.5.2.3.3 Sensibilité des amplitudes de vibration à la profondeur

A fréquence fixée, les amplitudes de vibration présentent des résonances en fonction de la longueur du domaine (fig. III.5.10). Les deux premières résonances correspondent respectivement à une profondeur égale au quart et aux trois quarts de la longueur d'onde, comme en acoustique non visqueuse.

La réponse de la plaque en fonction de la profondeur est indépendante des paramètres de la plaque. En particulier, la résonance de la plaque qui est observée dans le spectre fréquentiel n'influe pas sur la dépendance des amplitudes en fonction de la longueur.

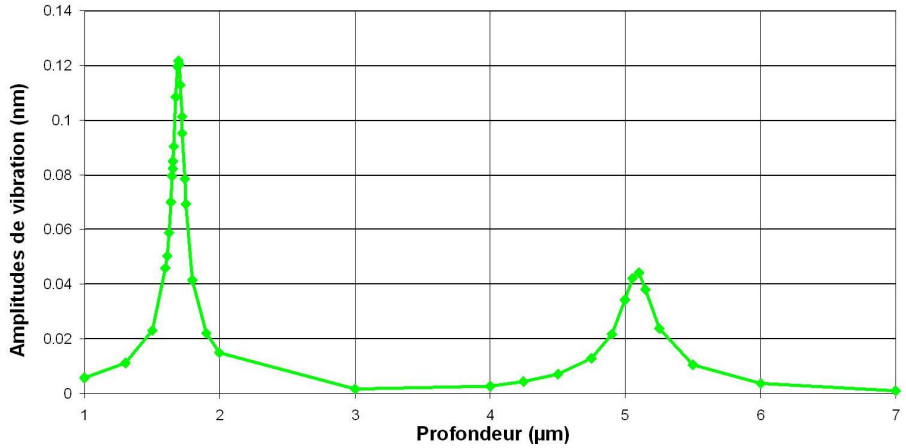


FIGURE *III.5.10* – *Amplitudes de vibration de la plaque en fonction de la profondeur l du domaine à 215 MHz, pour un domaine de largeur L=1* µm. *A 215 MHz, la longueur d'onde est de 6,9* µm.

III.5.2.4 Conclusion sur l'élasto-acoustique dans un domaine rectangulaire

En employant le modèle développé, nous avons obtenu les résultats suivants :

- Les vibrations dans l'air et l'eau présentent des résonances.
- Le facteur de qualité des résonances est beaucoup plus élevé dans l'eau que dans l'air.
- Les amplitudes de vibrations sont de un à deux ordres de grandeur plus élevées dans l'air que dans l'eau sur l'ensemble de la plage de fréquence étudiée. L'écart dépasse quatre ordres de grandeur à basse fréquence.
- Dans l'air, les résonances observées sont celles de la plaque ; la géométrie du domaine fluide a donc peu d'influence sur ces résonances. La détection de variations de la géométrie de pores risque donc d'être difficile.
- Dans l'eau, les résonances sont celles du domaine fluide et dépendent donc fortement de la géométrie du domaine. En particulier, la fréquence de la première résonance est inversement proportionnelle à la profondeur du domaine. Les paramètres de la plaque ont peu d'influence sur les résonances.

Ces résultats numériques laissent envisager deux types d'applications du dispositif proposé :

- Il pourrait permettre de différencier des pores remplis d'eau et d'air.
- Il pourrait permettre la détection de variations de la géométrie de pores remplis d'eau.

En vue du développement d'un système d'instrumentation qui puisse suivre les évolutions morphologiques de la microporosité, le second type d'applications est particulièrement prometteur. Dans la suite, nous nous concentrons donc sur le cas de domaines remplis d'eau et nous étudions la réponse fréquentielle de la plaque pour des géométries plus complexes.

III.5.3 Etude des résonances de la plaque dans l'eau pour différentes géométries

III.5.3.1 Introduction

Dans le cas de la plaque en interaction avec l'eau remplissant un domaine rectangulaire, nous avons montré que le premier pic de résonance du spectre fréquentiel de la plaque est très sensible à la géométrie du tuyau. En particulier, la fréquence de la première résonance est inversement proportionnelle à la profondeur du tuyau.

Les paragraphes qui suivent étudient les possibilités d'extension de cette loi et plus généralement l'influence de la géométrie sur le spectre fréquentiel pour d'autres types de domaines aux parois rectilignes puis de forme ellipsoïdale.

III.5.3.2 Domaine fluide de profondeur variable

III.5.3.2.1 Introduction

La partie précédente montre dans le cas d'un domaine rectangulaire que la profondeur du domaine l détermine la fréquence de la première résonance. Nous nous demandons ici comment ce résultat évolue si le « fond » du domaine n'est ni plan ni parallèle à la position moyenne de la plaque.

En particulier, nous étudions la première résonance dans le cas où le « fond » est triangulaire symétrique (fig. III.5.11 page suivante) et asymétrique (fig. III.5.12 page 124). Dans ces deux géométries triangulaires, l est la profondeur moyenne du domaine.

III.5.3.2.2 Fond du domaine triangulaire symétrique

Dans le cas triangulaire symétrique (fig. III.5.11), nous étudions quatre configurations de même profondeur moyenne $l = 1.3\mu$m et de profondeurs maximales $l + l_r$ différentes :

$$l_r \in \{0\mu m; 0.1\mu m; 0.25\mu m; 0.5\mu m\} \tag{III.5.1}$$

La réponse fréquentielle de la plaque dans la configuration de référence $l_r = 0$ est présentée figure III.5.4 page 117. Par rapport à cette référence, nous n'observons pas de variations du facteur de qualité ni de l'amplitude de la première résonance quand l_r augmente. La fréquence de résonance ne varie pas pour $l_r = 0.1\mu m$ et $l_r = 0.25\mu m$. Pour $l_r = 0.5\mu m$, la fréquence de résonance diminue de 3 % seulement.

Nous en concluons que le comportement de la première résonance dépend approximativement de la « profondeur moyenne » du domaine et non de sa profondeur maximale, même pour des variations de profondeur importante autour de la profondeur moyenne.

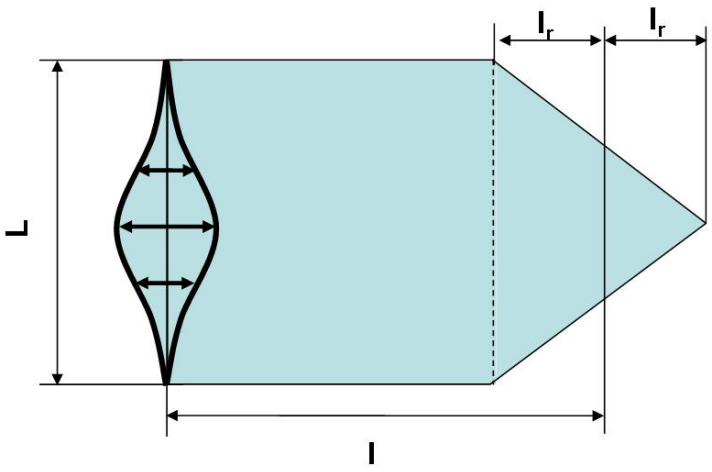


FIGURE *III.5.11* – *Domaine au fond triangulaire symétrique*

III.5.3.2.3 Fond du domaine triangulaire symétrique

Cette conclusion reste valable quand le fond du domaine est triangulaire asymétrique (fig. III.5.12 page suivante). En effet, entre les configurations $L_h = 0$ (domaine symétrique) et $L_h = \frac{3L}{4}$, il n'y a de différence ni en amplitude, ni en facteur de qualité ni en fréquence sur la première résonance (pour l=1,3 μm et l_r=0,5 μm).

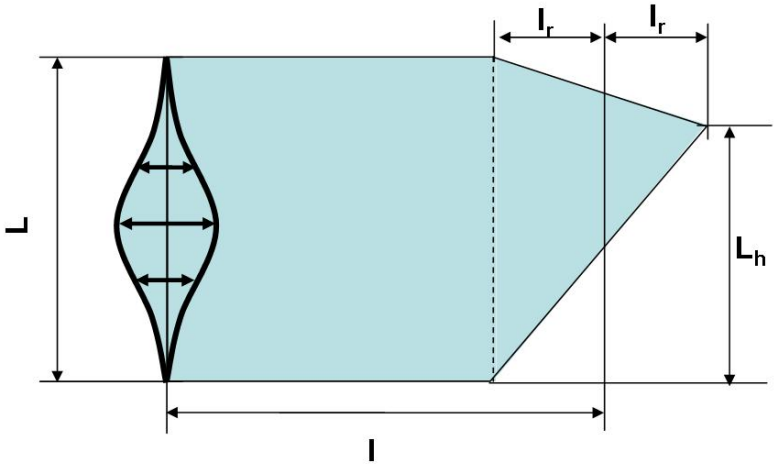


FIGURE *III.5.12 –* *Domaine au fond triangulaire asymétrique*

III.5.3.2.4 Conclusion

La forme exacte du fond du domaine n'a qu'une très faible influence sur la première résonance. Le comportement d'un domaine de fond triangulaire symétrique ou asymétrique est quasi-identique à celui du domaine rectangulaire (fig. III.3.1 page 84) de profondeur égale à la profondeur moyenne du domaine de fond triangulaire.

Sans restreindre la portée des résultats, nous pouvons donc réduire l'étude de la première résonance à des géométries dont la paroi du fond est parallèle à la plaque et symétrique par rapport à l'axe $y = \frac{L}{2}$.

III.5.3.3 Domaine fluide de largeur variable

III.5.3.3.1 Introduction

Dans les configurations précédentes, le domaine fluide est aussi large que la plaque. Les ondes acoustiques sont donc guidées par les parois latérales du domaine. Que se passe-t-il alors quand le domaine fluide a une largeur différente de la plaque ? Nous considérons la géométrie présentée figure III.5.13 page suivante en faisant varier la largeur totale du domaine pour une largeur de plaque constante.

Dans un premier temps, nous comparons le cas de domaines symétriques et asymétriques, puis nous étudions l'influence de la largeur de domaines symétriques. Enfin, nous nous intéressons au comportement de domaines de largeur variable.

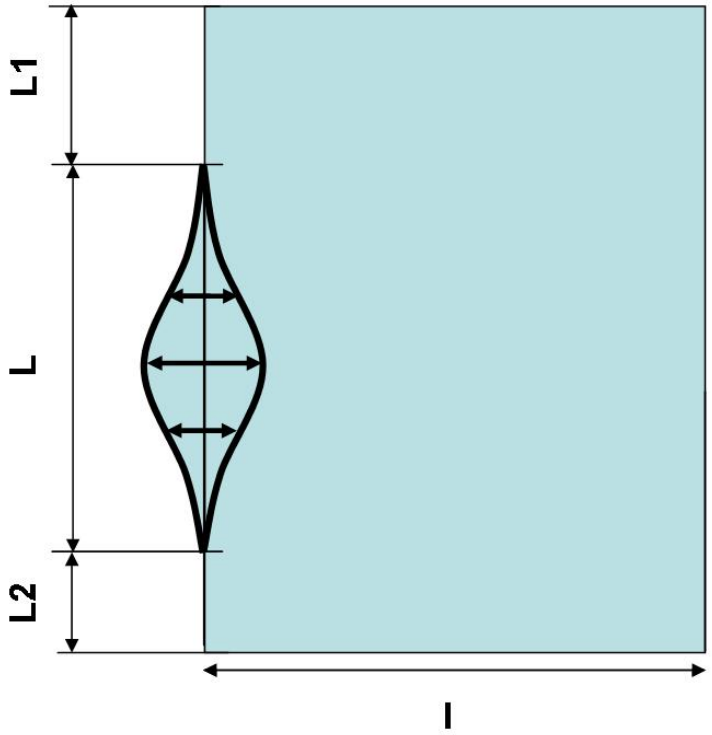


FIGURE *III.5.13* – *Domaine plus large que la plaque vibrante*

III.5.3.3.2 Domaine non symétrique

Nous comparons la réponse fréquentielle de différents domaines de largeur latérale L_1 variable, de même profondeur l=1,3 µm. Nous constatons (fig. III.5.14 page suivante) que :

- l'élargissement du domaine a un impact sur la première résonance. Par rapport au cas $L_{tot} = L$, nous observons la diminution de la fréquence et du facteur de qualité, ainsi que l'augmentation de l'amplitude maximale. Ces variations sont indépendantes de l'asymétrie du domaine (*i.e.* indépendante de L_1 pour L_{tot} constant).
- l'élargissement du domaine se traduit par des résonances supplémentaires dont les caractéristiques dépendent de l'asymétrie du domaine.

Dans toute la suite, nous restreignons l'étude à la première résonance uniquement. Cette limitation de l'ampleur de l'étude est motivée par la volonté d'extraire de la réponse fréquentielle une tendance globale plutôt que d'analyser de façon détaillée l'origine de chaque résonance. D'après le paragraphe précédent, dans la mesure où nous nous limitons à la première résonance, nous pouvons sans perte de généralité considérer uniquement des domaines symétriques ($L_1 = L_2$).

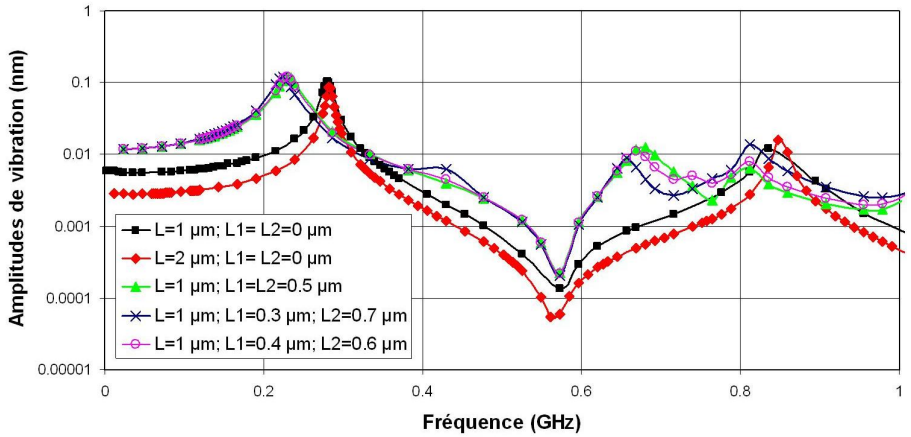


FIGURE *III.5.14* – *Amplitudes de vibrations de la plaque en fonction de la fréquence pour cinq domaines de longueur l=1.3 µm et de largeurs L, L_1 et L_{tot} différentes.*

III.5.3.3.3 Augmentation symétrique de la largeur totale

Nous étudions à présent l'effet sur la première résonance de l'augmentation de L_{tot}, pour $1\mu m \leq L_{tot} \leq 4\mu m$ (fig. III.5.15 et III.5.16 page ci-contre) :

- La fréquence de la première résonance diminue quand L_{tot} augmente.
- Le facteur de qualité de la première résonance diminue quand L_{tot} augmente.
- L'amplitude de la première résonance augmente avec L_{tot} .

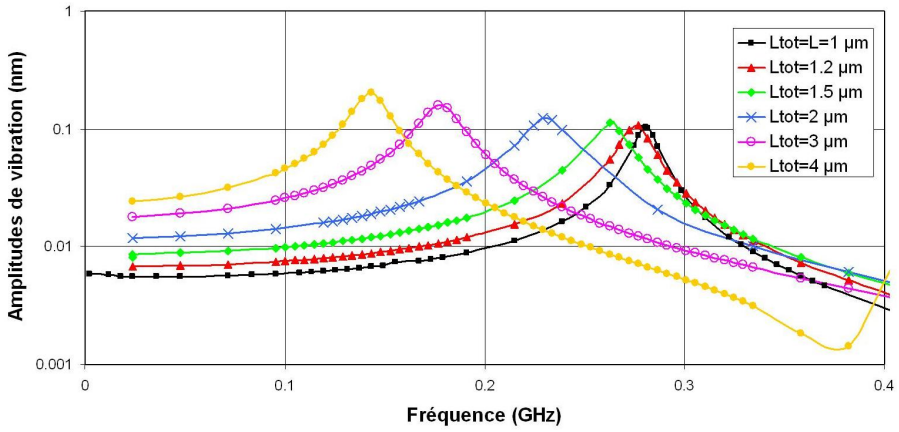


FIGURE *III.5.15* – *Amplitudes de vibration de la plaque en fonction de la fréquence pour des domaines de différentes largeurs L_{tot}, de profondeur l=1.3* µm *et de largeur de plaques L=1* µm.

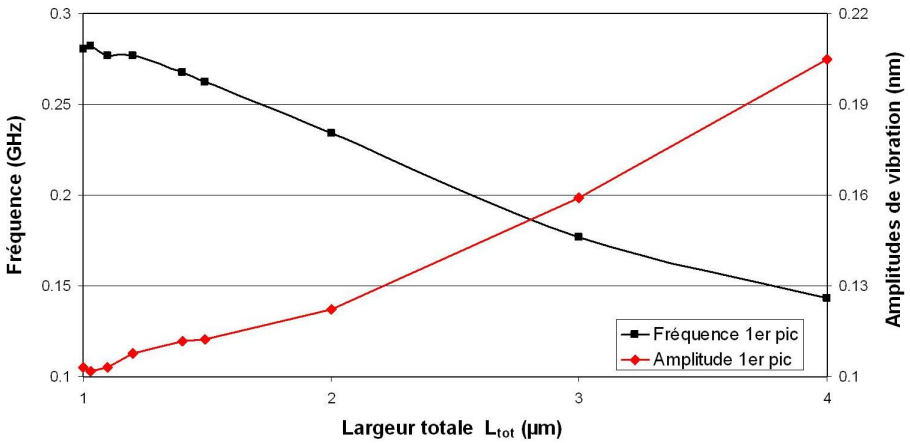


FIGURE *III.5.16* – *Fréquence et amplitude de la première résonance en fonction de la largeur totale du domaine L_{tot} pour différents domaines symétriques de profondeur l=1.3 µm et de largeur de plaque L=1* µm.

III.5.3.3.4 Elargissement du domaine avec interface

La géométrie présentée fig. III.5.17 page suivante permet d'étudier l'effet d'un élargissement progressif du domaine. Au lieu d'avoir une largeur constante, le domaine est composé de deux sous-domaines : un domaine rectangulaire de longueur l_1 dit « d'interface », adjacent à la plaque vibrante et de même largeur L que la plaque, assure la jonction entre la plaque et le reste du domaine de largeur $L_{tot} > L$ et de longueur $l - l_1$.

Quand la longueur de l'interface l_1 augmente entre $l_1 = 0$ et $l_1 = l$, nous observons que

- la première résonance évolue progressivement de la configuration $L_{tot} = 2$ *µm*; $L = 1$ *µm* (fig. III.5.13 page 125) vers la configuration $L_{tot} = L = 1$ *µm* (fig. III.3.1 page 84) ;
- le facteur de qualité augmente quand l_1 augmente (augmentation de la longueur l_1 du guide d'onde).
- l'évolution de fréquence et d'amplitude de la première résonance n'est pas monotone (fig. III.5.19 page 129).

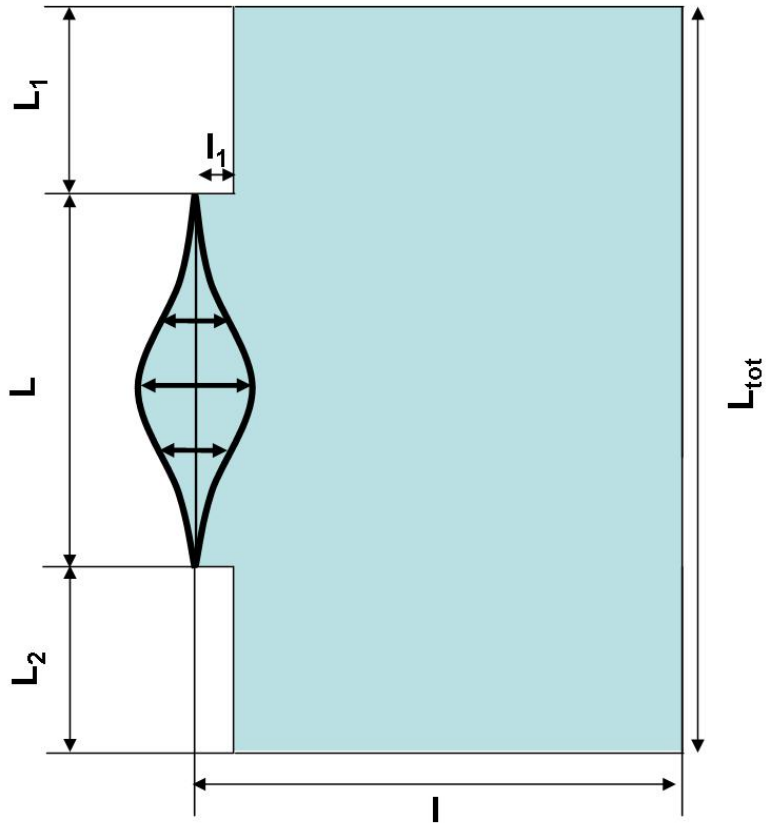


FIGURE *III.5.17* – *Elargissement du domaine avec interface : le domaine fluide est plus large que la plaque vibrante. Un domaine de longueur variable l_1 sert d'interface entre le domaine principale large et la plaque plus étroite.*

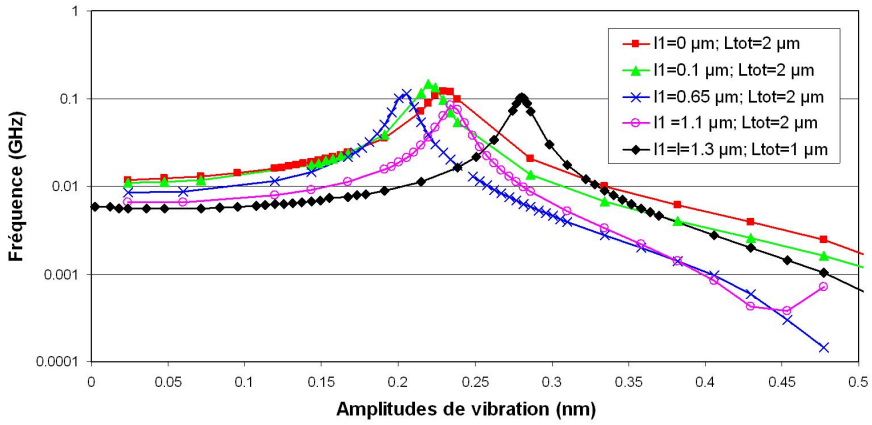


FIGURE *III.5.18* – *Amplitudes de vibration de la plaque en fonction de la fréquence pour des domaines de longueur l=1.3 µm, de largeurs de plaques L=1* µm *et avec différentes longueur d'interface* l_1.

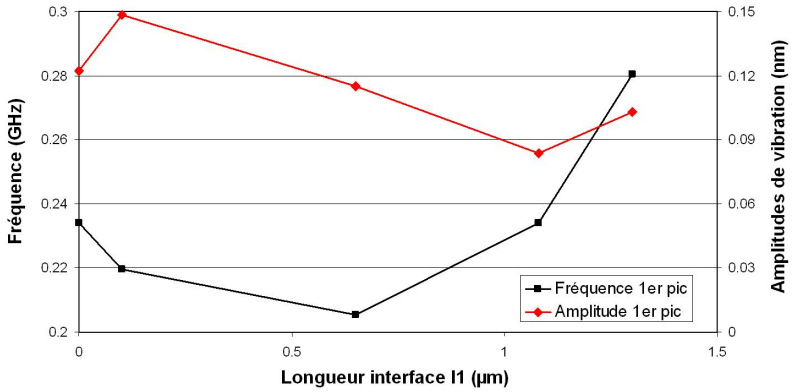


FIGURE *III.5.19* – *Fréquence du premier pic (axe de gauche) et amplitude des vibrations maximales en fonction de la longueur d'interface* l_1 *pour des domaines de longueur l=1.3 µm, de largeurs de plaque L=1* µm *et de largeur totale* $L_{tot} \geq L$.

III.5.3.3.5 Domaine plus étroit que la plaque

De façon générale, l'élargissement du domaine a tendance à causer une diminution de la fréquence de résonance et du facteur de qualité de la plaque. Que se passe-t-il quand le domaine se rétrécit ?

Pour répondre à cette question, nous considérons la géométrie (fig. III.5.20 page suivante), analogue au cas précédent (fig. III.5.17 page ci-contre). Un court domaine fluide de largeur L et de longueur l_1 sert d'interface entre la plaque vibrante de largeur L et le reste du domaine fluide, ici plus étroit que la plaque. Une telle géométrie est figurative du cas où la plaque vibrante est occultée partiellement par du solide. Il se forme alors une interface remplie d'eau entre la plaque et le solide.

Les configurations $l_1 = 0$ et $l_1 = l$ sont deux configurations rectangulaires de largeur différente. Elles ont les mêmes fréquence de résonance, comme on l'a vu précédemment (fig. III.5.8 page 120). Nous

observons (fig. III.5.21 page ci-contre et III.5.22 page suivante) que :

- Le rétrécissement du domaine s'accompagne d'une augmentation de la fréquence de résonance. Celle-ci augmente à partir de la valeur f_1 jusqu'à une maximum, puis diminue à nouveau jusqu'à f_1.
- L'amplitude du premier pic diminue puis augmente quand l_1 augmente.
- Le facteur de qualité diminue.

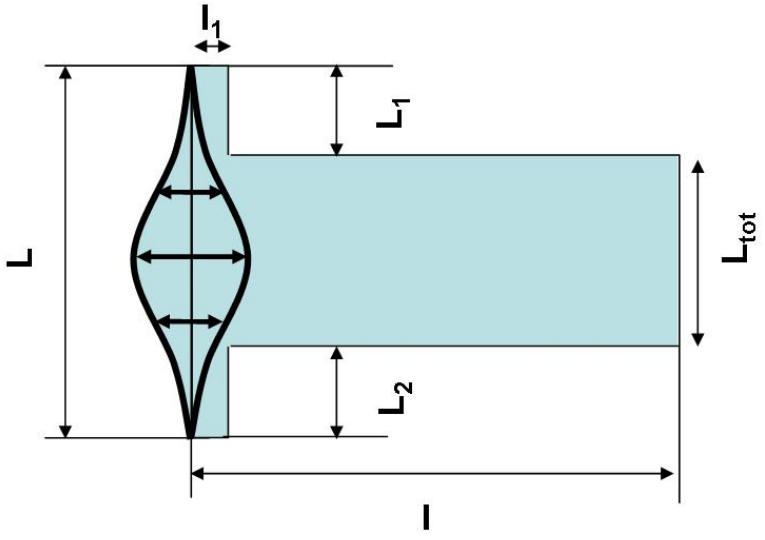


FIGURE *III.5.20 –* *Rétrécissement du domaine avec interface : le domaine fluide est plus étroit que la plaque vibrante. Un domaine de longueur variable l_1 sert d'interface entre le domaine principale étroit et la plaque plus large.*

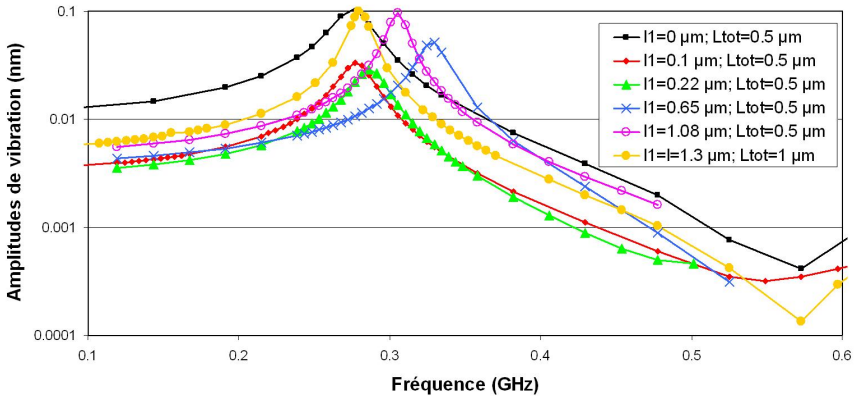


FIGURE *III.5.21* – *Amplitudes de vibration de la plaque en fonction de la fréquence pour des domaines de longueur l=1.3 µm, de largeur de plaques L=1* µm *et de différentes longueurs* l_1 *du domaine d'interface. Le cas* $l_1 = 0$ *correspond à un domaine rectangulaire de largeur* $L = 0.5$ µm. *Le cas* $l_1 = 1.3$µm *correspond à un domaine rectangulaire de largeur* $L = 1$µm. *Les cas* l_1 *intermédiaires vérifient tous* $L_{tot} = 0.5$µm.

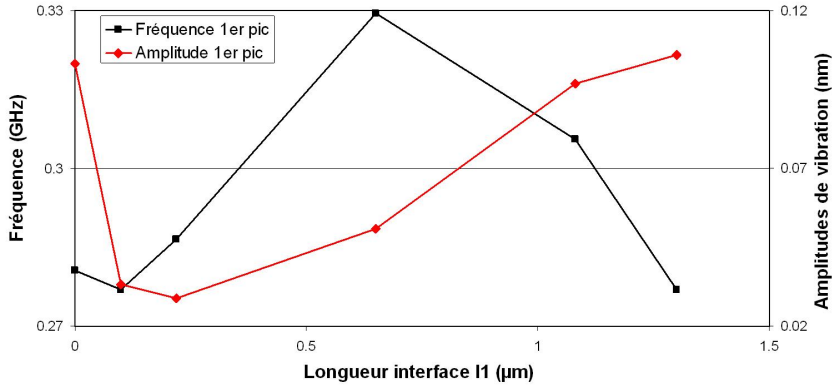


FIGURE *III.5.22* – *Fréquence du premier pic (axe de gauche) et amplitude des vibration maximales (axe de droite) en fonction de la longueur d'interface* l_1 *pour des domaines de longueur l=1.3 µm, de largeurs de plaque L=1* µm *et de largeur totale* $L_{tot} \leq L$.

III.5.3.3.6 Conclusion

La réponse fréquentielle de la plaque est donc sensible à la géométrie du domaine fluide. En particulier, la première résonance est sensible à la variation de profondeur moyenne du domaine et à la variation de largeur :

- Quand la largeur du domaine augmente (resp. diminue), la fréquence de la première résonance diminue (resp. augmente et son amplitude maximale augmente (resp. diminue).
- Le facteur de qualité est maximal dans le cas du rectangle (guide d'ondes) et diminue dans le cas d'un rétrécissement ou élargissement du domaine.

III.5.3.4 Domaine fluide de forme ellipsoïdale

III.5.3.4.1 Introduction

Les paragraphes précédents étudient l'influence de la profondeur et de la largeur du pore sur la première résonance du spectre fréquentiel, pour des pores aux parois rectilignes.

Considérer des pores aux parois rectilignes constitue cependant une idéalisation drastique de pores réels de matériaux cimentaires, qui sont des objets de forme irrégulière, souvent modélisés comme des objets sphériques ou elliptiques (par exemple [Garboczi 98, Stroeven 10]).

Dans la suite, nous étudions donc le cas de domaines de forme ellipsoïdale.

III.5.3.4.2 Description de la géométrie

La figure III.5.23 présente la géométrie considérée pour les domaines fluides de forme ellipsoïdale : la plaque vibre sur une largeur L ; la paroi Γ_f du domaine est une ellipse d'équation $\frac{(x-(l-l_p))^2}{l_p^2} + \frac{(y-\frac{L}{2})^2}{l_h^2} = 1$, pour l la profondeur maximale du domaine égale à $l = l_p(1+\sqrt{1-\frac{L_{tot}^2}{4l_h^2}})$. La largeur maximale du domaine est égale à $2l_h$. Les paramètres L, l, l_p et l_h ne sont pas indépendants. Le tableau III.5.1 page suivante, trié par profondeur du domaine, précise les différentes combinaisons de paramètres l_h l et l_p étudiées. Dans toutes ces configurations, nous avons choisi $L = 1$ µm.

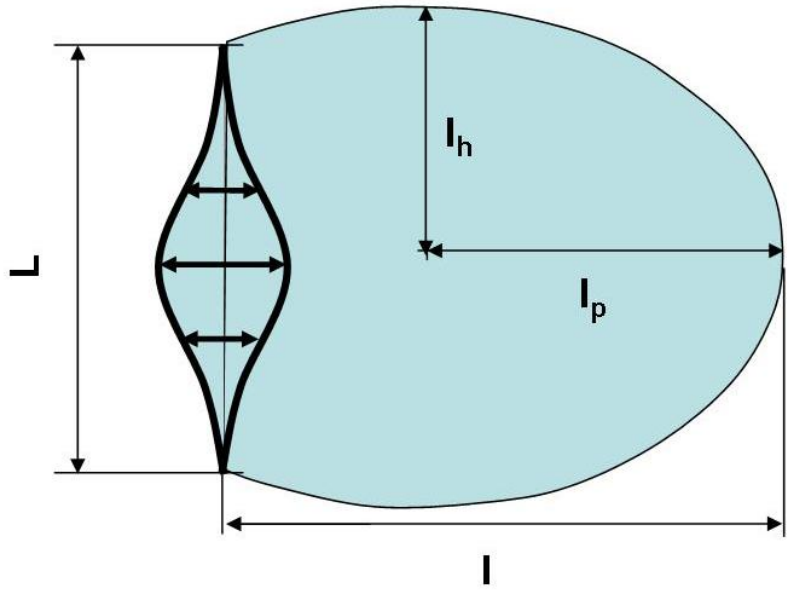


FIGURE *III.5.23 –* *Domaine de forme ellipsoïdale*

Indice	l	l_p	l_h
1	0.82	0.66	0.52
2	0.93	0.75	0.52
3	0.94	0.66	0.55
4	1.0	0.67	0.6
5	1.1	0.75	0.55
6	1.1	0.55	2.0
7	1.1	0.67	0.70
8	1.2	0.75	0.60
9	1.2	0.67	0.75
10	1.3	1.0	0.52
11	1.3	0.75	0.75
12	1.3	0.66	2.0
13	1.5	0.75	2.0
14	1.6	1.3	0.52
15	2.5	1.3	1.3
16	2.6	1.3	2.0
17	3.8	2.0	2.0

TABLE *III.5.1* – *Paramètres des géométries ellipsoïdales étudiées. L=1* µm.

III.5.3.4.3 Evolutions de la première résonance en fonction de la profondeur et de la largeur

La figure III.5.25 page suivante représente les fréquences des deux premières résonances calculées pour les géométries du tableau III.5.1. Nous constatons que :

- Pour toutes les géométries exceptées les géométries 12, 13 et 16 (carrés et diamants creux sur la figure III.5.25 page suivante), les fréquences de résonance sont inversement proportionnelles à la profondeur.
- La première résonance est fittée par la loi $f_1 = \frac{0.39}{l}$, la deuxième par la loi $f_1 = \frac{1.15}{l}$. L'erreur de fit est de 9 % sur la première résonance, 7 % pour la deuxième. Par comparaison, dans le cas du rectangle de largeur L=1 µm, la première résonance est fittée par la loi $f_1 = 0.36l^{-1}$ à 0,6 % près (*cf.* § III.5.2.3 page 117).
- Les trois géométries qui sont exclues du fit sont des géométries où nous avons $\frac{2l_h}{l} >> 1$ (largeur grande devant la profondeur).

De façon analogue au cas des géométries rectangulaires, l'amplitude maximale augmente et la fréquence de résonance du premier pic diminue quand la largeur augmente à profondeur constante.

III.5.3.4.4 Conclusion

Les caractéristiques de la première résonance pour des géométries de forme sinusoïdale présentent de nombreuses similarités avec les géométries aux frontières rectilignes. En particulier, tant que le domaine n'est pas beaucoup plus large que profond, la fréquence de la première résonance suit avec une bonne approximation (à 9 %) près la loi $f_1 \propto \frac{4c}{l}$ comme dans le cas du domaine rectangulaire.

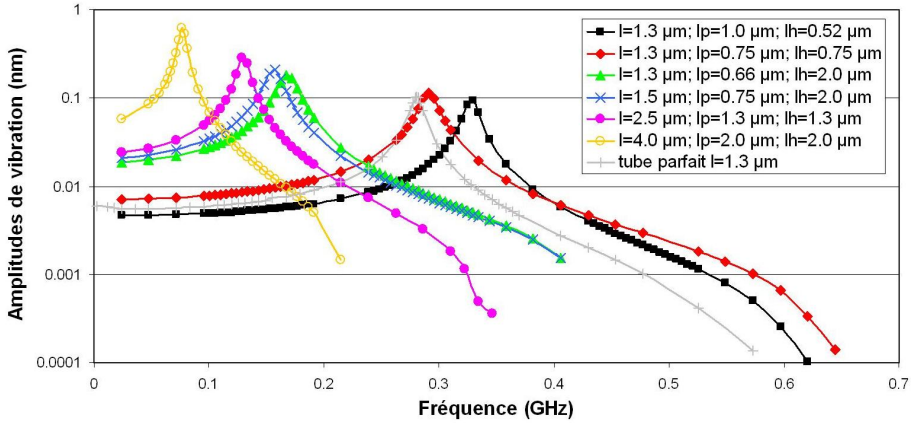


FIGURE *III.5.24* – *Amplitudes de vibration de la plaque en fonction de la fréquence pour différents domaines de forme ellipsoïdale et un domaine rectangulaire de largeur de plaque L=1* µm *et de profondeur* $l = 1.3$ µm.

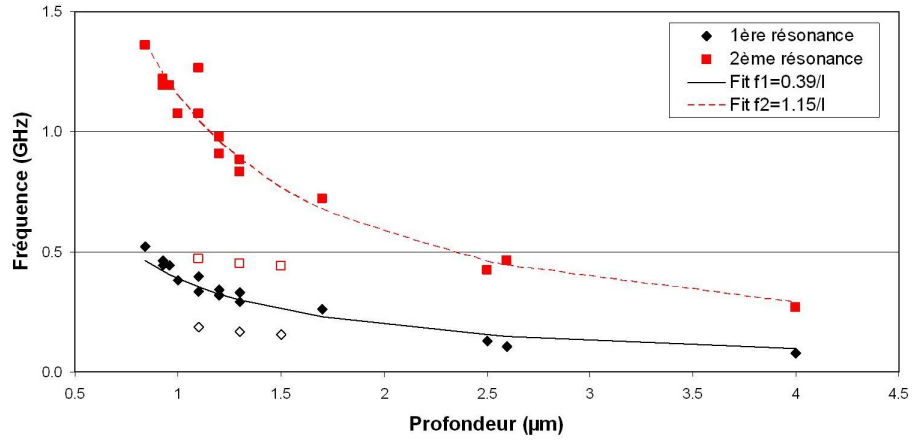


FIGURE *III.5.25* – *Fréquences de résonances et fit par une loi de puissance des deux premiers pics en fonction de la profondeur maximale du domaine l pour différents domaines de forme ellipsoïdale.*

III.5.3.5 Rugosité des parois

Toutes les configurations étudiées présentent des parois lisses. Or, les pores des matériaux cimentaires présentent naturellement une structure rugueuse liée à la croissance d'hydrates dans les pores. Dans le paragraphe qui suit, nous étudions comment la prise en compte de la rugosité modifie les résultats précédents.

III.5.3.5.1 Description de la géométrie

Nous considérons le domaine n° 11 ($l_h = l_p = 0.75\mu m$; l=1.3 µm). Pour simuler la rugosité du domaine, nous modulons la position de la paroi Γ^f par une fonction sinusoïdale d'amplitude $l_r \in \{20nm; 50nm; 100nm; 200nm\}$ de telle façon que la profondeur maximale du domaine soit égale à $l = 1.3\mu$m. Le paramètre $\alpha_r \in \{13°; 26°\}$ désigne l'angle entre deux pics successifs.

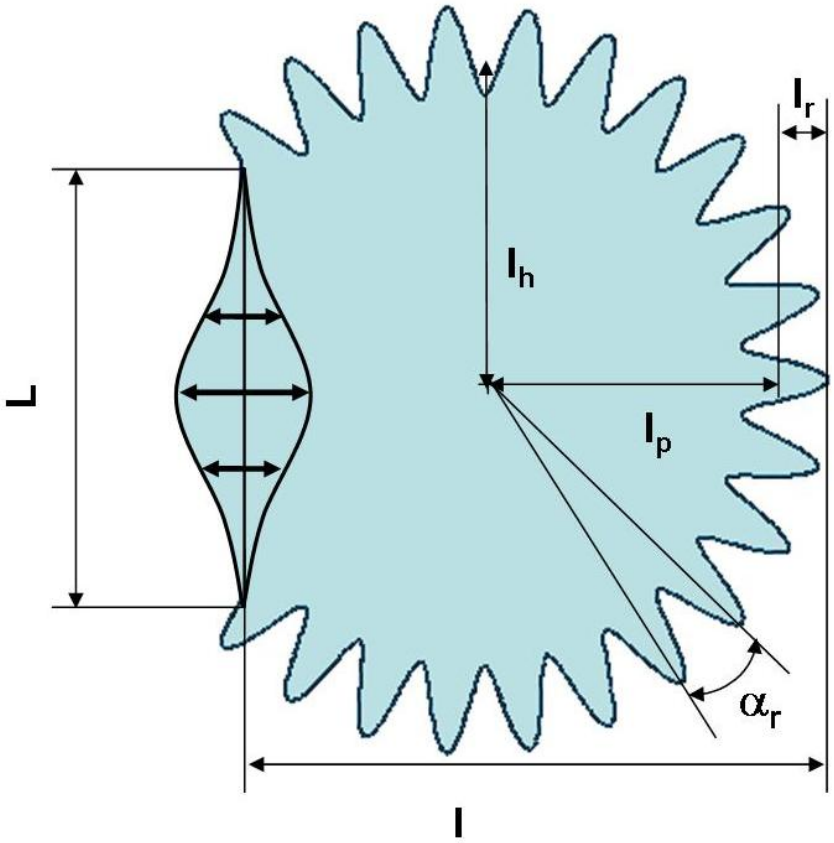


FIGURE *III.5.26 –* *Domaine sphérique à la paroi rugueuse*

III.5.3.5.2 Résultats

Nous constatons (fig. III.5.27 page suivante) que :

- quand l_r augmente pour l et α_r constants,
  - la fréquence de résonance augmente,
  - l'amplitude maximale diminue,
  - le facteur de qualité diminue,
- quand α_r augmente avec l_r et l constants, amplitude, facteur de qualité diminuent fortement. La fréquence diminue faiblement
  - l'amplitude maximale diminue fortement,
  - le facteur de qualité diminue fortement,
  - la fréquence de résonance diminue faiblement.

Le comportement d'un domaine rugueux est donc analogue à celui du même type domaine au paroi lisse, mais avec une profondeur inférieure. L'impact de la rugosité est moins marqué quand les pics de rugosité sont plus resserrés.

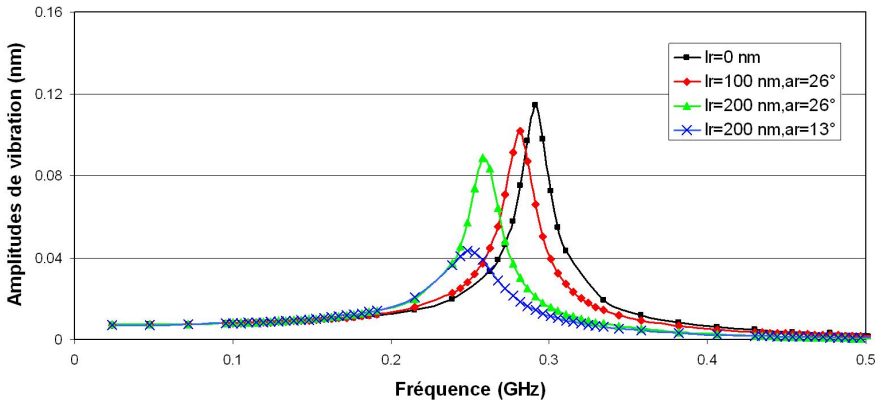


FIGURE *III.5.27* – *Amplitudes de vibration de la plaque en fonction de la fréquence pour un domaine sphérique aux parois rugueuse de profondeur maximale 1.3* µm *et de largeur de plaques L=1* µm.

III.5.3.6 Conclusion sur l'influence de la géométrie du domaine fluide sur les résonances

Nous avons considéré dans cette partie différentes géométries du domaine fluide aux frontières polygonales ou ellipsoïdales. Nous avons montré que la réponse fréquentielle est sensible à la géométrie du domaine fluide : le nombre de résonances et leurs caractéristiques (fréquence, amplitude maximale, facteur de qualité) varient en fonction de la profondeur, largeur ou rugosité du domaine.

La première résonance a un statut particulier dans la mesure où elle n'est pas sensible aux asymétries éventuelles du domaine fluide. Nous avons constaté que quelle que soit la géométrie, la fréquence de la première résonance diminue et son amplitude maximale augmente quand la profondeur ou la largeur du domaine augmente. Le facteur de qualité diminue quand la géométrie s'éloigne de la configuration « guide d'ondes » (domaine rectangulaire).

III.5.4 Conclusion de l'étude de l'élasto-acoustique microfluidique

Le comportement vibratoire de la plaque en interaction avec l'air ou l'eau contenu dans un domaine de taille micrométrique présente des résonances qui dépendent de la fréquence de l'excitation, de la géométrie et du contenu du domaine fluide ainsi que des paramètres de la plaque.

Dans le cas de l'air, les résonances observées sont celles de la plaque. Elles présentent un faible facteur de qualité et une faible sensibilité aux variations de géométrie du domaine fluide. A basse fréquence, les amplitudes de vibration sont 4 ordres de grandeur plus élevées que dans l'eau.

Dans le cas de l'eau, les résonances sont celles du domaine fluide. Elles présentent une forte sensibilité à la géométrie du domaine fluide, en particulier à la profondeur du domaine et à la largeur du domaine.

Nous allons exploiter ces résultats pour identifier les grandeurs mesurables par les dispositifs.

Chapitre III.6

Synthèse sur la pertinence applicative

III.6.1 Introduction

Le modèle élasto-acoustique microfluidique développé a permis de comprendre le comportement vibratoire d'une plaque en interaction avec le fluide contenu dans un domaine de dimension micrométrique. Cette étude montre en particulier dans quels cas les vibrations sont sensibles aux propriétés de l'environnement du capteur (contenu et géométrie du pore).

A partir des résultats obtenus, nous souhaitons à présent déterminer les grandeurs relatives à la durabilité auxquelles un réseau de μ-cMUT distribués dans le matériau pourraient être sensibles.

III.6.2 Lien avec les propriétés macroscopiques de durabilité

III.6.2.1 Introduction

Nous supposons ici que les μ-cMUT ont pu être immergés dans le matériau et nous proposons les possibilités de mesure qu'ils présentent. Il s'agit d'une approche préliminaire et empirique de l'observabilité des paramètres proposés.

III.6.2.2 Analyse de contenu

Sur toute la plage fréquentielle étudiée (5 MHz-2 GHz), l'amplitude des vibrations de la plaque dans l'air est au moins d'un ordre de grandeur supérieure à celle dans l'eau (fig. III.5.3 page 117). A basse fréquence (<50 MHz), l'écart dépasse 4 ordres de grandeur. La simple mesure des amplitudes de vibration à basse fréquence du μ-cMUT suffirait donc à différencier un pore vide ou rempli d'air d'un pore rempli d'eau, ainsi que détecter une évolution du contenu au cours du temps.

Ce type de mesure pourrait être utile pendant la maturation des matériaux cimentaires : les jours qui suivent le gâchage d'un matériau cimentaire sont caractérisés par l'hydratation des grains de ciments. L'eau des pores est donc remplacée par du vide ou de l'air. La cinétique de l'hydratation peut avoir un impact très important sur les caractéristiques mécaniques à long terme du matériau [Boumiz 96]. Un réseau de μ-cMUT dispersés dans le matériau et suivant au cours du temps le remplacement de l'eau par l'air dans leur environnement proche pourrait permettre de suivre statistiquement cette cinétique d'hydratation.

Une fois le béton pris et sa microstructure stabilisée, les microcapteurs pourraient permettre de suivre statistiquement le remplacement d'air par de l'eau autour d'un ou plusieurs capteurs. La cinétique du remplacement de l'air par de l'eau dans la microporosité au cours du vieillissement d'une structure est

reliée à la durabilité car le remplacement d'air par de l'eau peut témoigner de la pénétration localisée ou généralisée d'eau contenant potentiellement des ions nocifs dans la microporosité.

III.6.2.3 Analyse de signature de la porosité aqueuse

Dans le cas de la porosité remplie d'eau, les résonances et leur facteur de qualité sont sensibles à la géométrie du pore.

En particulier, la baisse de la fréquence de la première résonance indique une augmentation de la profondeur ou de la largeur du pore observé. Pendant la maturation, nous nous attendons donc à une augmentation de la fréquence de la première résonance au cours du temps, puisque l'eau est remplacée par des solides pendant l'hydratation. La variation de fréquence de résonance pendant les premiers jours pourrait ainsi constituer un bon indicateur de l'avancement de l'hydratation.

Une fois le béton pris et la microstructure stabilisée, la fréquence de résonance doit augmenter très lentement avec le temps ou se stabiliser. La baisse de fréquence de résonance d'un ou plusieurs capteurs indiquerait alors une augmentation du volume poreux localement ou globalement, potentiellement associée au vieillissement du matériau. Le nombre de capteurs par unité de volume concernés par la baisse de fréquence, ainsi que l'amplitude de la baisse de fréquence, pourraient conduire à une estimation quantitative de la baisse de durabilité au moyen de règles empiriques ou de modèles dédiés.

III.6.2.4 Distribution de tailles de pores de la porosité aqueuse

La fréquence de la première résonance semble dépendre en tout premier lieu de la profondeur du pore rempli d'eau qui fait face au µ-cMUT. La figure III.6.1 rassemble les fréquences de la première résonance f_1 trouvées pour l'ensemble des géométries étudiées en fonction de la profondeur. La majorité des points sont compris dans un intervalle d'erreur de $\pm$ 20 % autour de la loi de puissance $f_1 = 0.36xl^{-1}$ du domaine rectangulaire (guide d'ondes). Les points qui en sont exclus correspondent à des géométries de facteur de forme supérieur à 1,5. Cette erreur importante diminue jusqu'à quelques pourcents seulement quand la borne supérieure des facteurs de forme des géométries diminue.

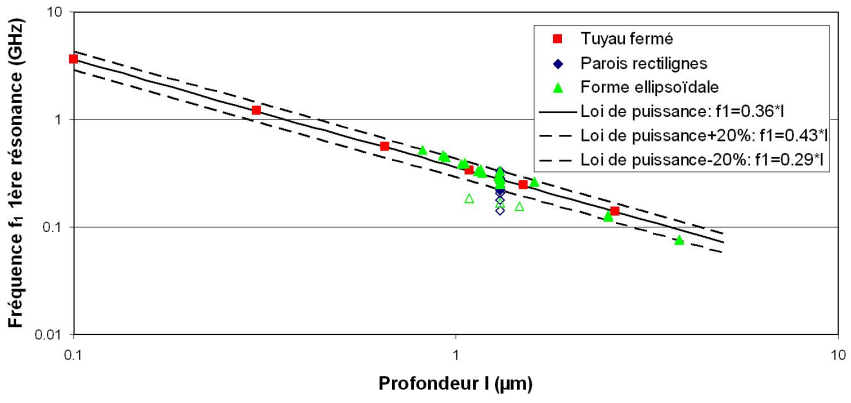


FIGURE *III.6.1* – *Fréquence de la première résonance en fonction de la profondeur pour l'ensemble des géométries étudiées. Seules les géométries dont le facteur de forme est supérieur à 1,5 ne sont pas incluses dans la région de l'espace* $0,8x0,36xl^{-1} < f_1(l) < 1,2x0,36xl^{-1}$

Ainsi, dans l'hypothèse où les pores présentent un facteur de forme inférieur à 1,5, la mesure de la

fréquence de la première résonance par un grand nombre de capteurs pourrait donc fournir la distribution de tailles des pores de la porosité remplie d'eau. Cette distribution est directement liée à la durabilité du matériau considéré. Sa connaissance pourrait entre autres permettre de déterminer la valeur d'indicateurs de durabilité comme les coefficients de diffusion des ions ou de perméabilité aux liquides [Kumar 04, Reinhardt 90].

Soulignons que pour de telles applications, l'erreur de la méthode sur la mesure de la profondeur n'est pas rédhibitoire :

- il n'existe pas à ce jour de méthodes de mesure de tels indicateurs de durabilité *in-situ* ;
- certaines méthodes couramment utilisées pour la mesure en laboratoire de coefficients de diffusion ou de perméabilité présentent des erreurs de l'ordre de 15% ou 30 % (par exemple mesures de migration en régime stationnaire, perméamètre, méthode CEMBUREAU) [Baroghel-Bouny 05a].
- la mesure en laboratoire de la distribution de taille de pores est souvent réalisée par intrusion de mercure. L'interprétation des expériences d'intrusion de mercure en termes de distribution de taille de pores repose sur l'hypothèse que tous les pores sont cylindriques. La méthode fournit en fait le diamètre de l'ouverture du pore. Notre méthode pourrait être plus générale dans la mesure où elle n'imposerait pas de forme de pore, dans la limite des pores de facteur de forme inférieur à 1,5. Elle serait aussi complémentaire, dans la mesure où elle fournirait la profondeur des pores au lieu de fournir leur diamètre d'entrée.

Malgré ses limitations éventuelles en termes de forme de pores et d'erreurs de mesure, la méthode proposée pourrait donc être pertinente pour l'évaluation *in-situ* d'indicateurs de durabilité à partir de la détermination de la distribution des tailles de pores.

III.6.2.5 Conclusion

L'étude de la réponse fréquentielle des capteurs permet de proposer différentes pistes d'instrumentation de la porosité par des μ-cMUT distribués :

- mesure de la fraction de capteurs en présence d'air et en présence d'eau : cette mesure renseignerait sur la cinétique de l'hydratation et permettrait de détecter avec une grande sensibilité la pénétration d'eau dans le matériau, prélude à des dégradations de la structure.
- évolution de la fréquence de la première résonance : cette mesure renseignerait sur la cinétique de l'hydratation.
- mesure de la fréquence de la première résonance : cette mesure fournirait la distribution de tailles de pores.

III.6.3 Remarques sur l'instrumentation

III.6.3.1 Variabilités des propriétés des μ-cMUT

Pour des plaques d'épaisseur inférieures à 5 nm, les amplitudes de vibration calculées sont indépendantes des propriétés physiques de la plaque vibrante entre 10 MHz et 2 GHz (fig. III.5.4 page 117). Ce comportement est un atout essentiel pour l'instrumentation, car les procédés de réalisation des dispositifs NEMS conduisent très souvent à une dispersion importante des propriétés physiques des dispositifs [Li 03]. Il renforce aussi la pertinence du choix des nanotubes de carbone mono-paroi comme matériau de membrane, car l'emploi de ce matériau rend possible la réalisation de membranes ultraminces.

Au contraire, dans l'air, les amplitudes de vibration dépendent fortement des propriétés de la plaque (fig. III.5.2 page 116). Ceci motive le choix d'une instrumentation binaire de la porosité remplie d'air

(présence ou absence d'air ou d'eau), plutôt qu'une instrumentation quantitative de la signature fréquentielle ou de la taille des pores remplis d'air.

III.6.3.2 Bande passante de l'électronique intégrée

Les remarques précédentes sont fondées sur l'étude de la réponse fréquentielle de chaque µ-cMUT, sur une plage de fréquence de plusieurs dizaines de MHz. A ce jour, les mesures réalisées en électronique intégrée se font sur une plage de fréquences très réduite, de l'ordre de 1 MHz [Colinet 08, Abelé 06].

Pour rendre possible les applications proposées, il sera nécessaire de proposer une électronique de mesure de la réponse fréquentielle sur une plage de fréquence plus large que 1 MHz. Les cMUT actuels sont par exemple capables de mesurer la réponse fréquentielle sur une plage de fréquence d'environ 30 MHz [Logan 09]. Une largeur de bande passante supérieure à 20 MHz pourra par exemple figurer dans le cahier des charges de l'électronique de lecture intégrée à développer pour assurer le fonctionnement du µ-cMUT.

En revanche, la mesure des amplitudes de vibrations sur une plage de fréquence large de 100 MHz ne semble pas réaliste à ce jour ; dans la mesure où l'évaluation des propriétés de durabilité repose sur une mesure distribuée par un grand nombre de capteurs, on pourrait de façon alternative dédier différentes fractions de la population des capteurs à différentes plages de fréquence, de façon à couvrir l'ensemble de la plage de fréquence d'intérêt. Pour fournir une information pertinente statistiquement, cette technique nécessiterait une multiplication du nombre de capteurs immergés ; la petite taille des capteurs proposés rend cette stratégie d'instrumentation envisageable.

III.6.3.3 Mesures aux temps courts et aux temps longs

Les applications proposées concernent à la fois des mesures à court terme (du gâchage jusqu'à quelques jours après la prise) et à long terme (plusieurs mois à plusieurs années). Dans le domaine du suivi de structures du génie civil, la stabilité des capteurs sur une longue période de temps constitue un verrou technologique important [Broomfield 02].

La possibilité de fournir des mesures pertinentes aux temps courts est un atout important des capteurs proposés, car elle justifie leur développement en l'absence d'une garantie de leur stabilité sur une longue période de temps.

Une fois les capteurs développés, des tests de vieillissement accéléré pourraient permettre d'estimer leur stabilité dans le temps. De tels test existent à la fois dans le domaine de l'électronique pour tester la fiabilité des composants [Belaïd 05, Galateanu 97] et dans le domaine du génie civil pour tester la durabilité des matériaux [Chen 07, Micelli 04]. Les protocoles employés pourraient être adaptés pour prouver la fiabilité des µ-cMUT proposés ou éventuellement proposer des pistes d'optimisation en vue d'une stabilité temporelle accrue.

III.6.4 Observabilité des propriétés des pores

Les pistes d'instrumentation proposées ont été déterminées au moyen de la modélisation numérique du problème direct : en supposant la forme du pore et les propriétés de la plaque connues, nous en avons déduit les amplitudes de vibration de la plaque. Nous avons répété l'expérience numérique pour différentes formes de pores, puis nous avons extrapolé des résultats obtenus un comportement général des amplitudes en fonction de la forme du pore. Ceci nous a permis d'identifier quelques grandeurs potentiellement mesurables par le réseau de µ-cMUT proposés.

La détermination des paramètres de la microporosité effectivement observables à partir de la seule information du déplacement moyen de la plaque vibrante passe par la résolution du problème inverse [Zuazua 05] : connaissant l'amplitude moyenne de vibrations de la plaque dans certaines conditions, que peut-on en déduire sur le milieu environnant ?

La démonstration d'observabilité de grandeurs relatives à la microporosité sort du cadre de ces travaux, mais les résultats de la thèse en constituent une approche préliminaire. En particulier, le comportement quasi-Helmoltz du milieu pourrait permettre d'adapter les théorèmes généraux d'observabilité développés en théorie du contrôle [Belishev 07, Sylvester 87].

III.6.5 Conclusion

L'étude de la réponse fréquentielle des capteurs permet de proposer différentes pistes d'instrumentation de la porosité par des µ-cMUT distribués. Les informations que l'on peut envisager d'exploiter sont la présence ou l'absence d'eau et la taille de pores remplis d'eau. Ces informations sont reliées à la durabilité du matériau par le biais de la cinétique d'hydratation, de l'avancement des dégradations liées à la présence d'eau ou encore de la perméabilité du milieu. Les mesures proposées pourraient être exploitées dès le gâchage du matériau. Les mesures envisageables sont identifiées par le biais d'une extrapolation des résultats du problème direct d'interaction plaque vibrante-pore rempli de fluide.

Ces travaux justifient la démarche globale entreprise qui repose sur l'instrumentation de la porosité à l'échelle micrométrique par des micro-transducteurs ultrasoniques immergés. Ces travaux préparent également une étude précise de l'observabilité des propriétés de la microporosité par les capteurs proposés.

Chapitre III.7

Conclusion sur la pertinence applicative

Nous avons abordé ici la question de la pertinence applicative des µ-cMUT sous l'angle de la modélisation numérique. L'objectif général de cette étude de pertinence est de montrer par une méthode directe que les capteurs proposés peuvent être sensibles aux propriétés de leur environnement.

Une approche bibliographique nous a amené à employer un modèle élasto-acoustique dissipatif pour décrire l'interaction entre la plaque vibrante et le fluide contenu dans un pore de dimensions micrométrique. Les phénomènes d'échelle nanométriques au niveau du fluide comme de la plaque vibrante n'ont pas été intégrés au modèle pour ne pas alourdir l'étude globale.

La dissipation étant rarement intégrée en élasto-acoustique, il n'existe pas de modèle *ad-hoc* pour la prendre en compte, ce qui a motivé le développement d'une méthode spécifique. Le problème élasto-acoustique qui est résolu relie le champ de déplacement de la plaque et les champs de pression et de vitesse du fluide au chargement de la plaque vibrante. Ce problème, bien posé, est condensé sur la plaque vibrante et résolu de façon approché par une méthode de Galerkin.

Les résultats indiquent une analogie importante entre l'acoustique microfluidique avec termes dissipatifs et l'acoustique non visqueuse. En particulier, le domaine fluide est résonant. Le facteur de qualité des résonances est plus élevé dans l'eau que dans l'air. Les résonances sont observées à des fréquences inférieures à celles de l'acoustique non visqueuse. Les profils de vitesse témoignent de la présence d'une couche limite d'épaisseur non négligeable devant la taille des domaines considérés.

L'exploitation du modèle élasto-acoustique montre que le comportement vibratoire de la plaque en interaction avec l'air ou l'eau contenu dans un domaine de taille micrométrique présentent des résonances dont les propriétés dépendent de la géométrie et du contenu du domaine fluide ainsi que des paramètres de la plaque.

Dans le cas d'un domaine fluide rempli d'air, les résonances observées sont celles de la plaque. Elles présentent un faible facteur de qualité et une faible sensibilité aux variations de géométrie du domaine fluide. A basse fréquence, les amplitudes de vibration de la plaque sont quatre ordres de grandeur plus élevées que dans l'eau. Dans le cas d'un domaine fluide rempli d'eau, les résonances observées sont celles du domaine fluide. Elles présentent une forte sensibilité à la géométrie du domaine fluide, en particulier à la profondeur du domaine et à la largeur du domaine.

Ces résultats nous ont permis d'identifier différentes grandeurs potentiellement mesurables par les µ-cMUT immergés. Ils pourraient en particulier détecter la présence ou l'absence d'eau dans les pores étudiées ainsi que la taille de pores remplis d'eau. Ces informations pourraient être reliées statistiquement à la durabilité du matériau par le biais de la cinétique d'hydratation, de l'avancement des dégradations liées à la présence d'eau ou encore de la perméabilité du milieu. Ce potentiel applicatif a été identifié par extrapolation des résultats du problème direct d'interaction plaque vibrante-pore rempli de fluide.

L'observabilité effective des paramètres proposées pourra être étudiée par résolution du problème inverse.

Les résultats fournis par le modèle élasto-acoustique développé et leurs interprétations en termes de durabilité des matériaux cimentaires montrent la pertinence de l'étude entreprise : les mesures fournis par des micro-transducteurs ultrasoniques immergés en grand nombre dans une structure pourraient permettre de statuer sur la durabilité de la structure étudiée. Ce résultat général de pertinence justifie l'étude de la faisabilité technologique du dispositif proposé, un transucteur ultrasonique dont la microplaque est faite d'un assemblage dense et mince de nanotubes de carbone monoparoi alignés.

Partie IV

Faisabilité technologique des microcapteurs proposés

Table des matières

IV.1 Introduction **149**
IV.1.1 Solution technologique proposée : membranes vibrantes de nanotubes de carbone pour la transduction ultrasonique . . . 149
IV.1.2 Critères génériques d'évaluation des membranes suspendues . . . 149
IV.1.2.1 Stratégie générale . . . *149*
IV.1.2.2 Critères d'évaluation . . . *151*
IV.1.3 Contenu de l'étude de faisabilité technologique . . . 152
IV.2 Réalisation des dispositifs **153**
IV.2.1 Introduction . . . 153
IV.2.2 Dépôt des nanotubes de carbone en membrane ordonnée . . . 153
IV.2.2.1 Introduction . . . *153*
IV.2.2.2 Choix de la diélectrophorèse comme méthode de dépôt . . . *154*
IV.2.2.3 Impact sur la fabrication des membranes de nanotubes . . . *161*
IV.2.2.4 Procédé de réalisation des dépôts de nanotubes . . . *161*
IV.2.2.5 Résultats et discussion . . . *164*
IV.2.2.6 Conclusion . . . *165*
IV.2.3 Post-traitement des dépôts . . . 166
IV.2.3.1 Introduction . . . *166*
IV.2.3.2 Prévention de l'affaissement des nanotubes : réalisation d'ancrages . . . *166*
IV.2.3.3 Prévention des courts-circuits : gravure des nanotubes non ancrés . . . *175*
IV.2.3.4 Suspension des nanotubes : gravure de la couche sacrificielle en SiO_2 . . . *178*
IV.2.3.5 Conclusion . . . *183*
IV.2.4 Conclusion . . . 183
IV.3 Caractérisation des dispositifs **185**
IV.3.1 Introduction . . . 185
IV.3.2 Organisation des dépôts de nanotubes . . . 185
IV.3.2.1 Introduction . . . *185*
IV.3.2.2 Méthode de traitement d'images . . . *186*
IV.3.2.3 Résultats et discussion . . . *194*
IV.3.2.4 Conclusion . . . *198*
IV.3.3 Epaisseur des dépôts de nanotubes par AFM . . . 200
IV.3.3.1 Introduction . . . *200*
IV.3.3.2 Mode opératoire . . . *201*
IV.3.3.3 Résultats et interprétations . . . *205*
IV.3.3.4 Conclusion . . . *206*

IV.3.4 Comportement mécanique des membranes suspendues 207
IV.3.4.1 Introduction *207*
IV.3.4.2 Preuve de suspension *207*
IV.3.4.3 Estimation de l'épaisseur et du module d'Young *211*
IV.3.4.4 Conclusion *217*
IV.3.5 Vibrations des membranes suspendues 218
IV.3.5.1 Introduction *218*
IV.3.5.2 Mode opératoire *218*
IV.3.5.3 Résultats et analyses *221*
IV.3.5.4 Conclusion *226*
IV.3.6 Conclusion 226
IV.4 Synthèse sur la faisabilité technologique **227**
IV.4.1 Introduction 227
IV.4.2 Démonstration partielle de la faisabilité technologique 227
IV.4.3 Vers un μ-cMUT à nanotubes 228
IV.4.4 Applicabilité à court terme 229
IV.4.4.1 Détection électrique des vibrations *229*
IV.4.4.2 Micro-détecteur d'air *229*
IV.4.4.3 Intérêt pour le suivi de durabilité *230*
IV.4.5 Conclusion 230
IV.5 Conclusion **233**

Chapitre IV.1

Introduction

IV.1.1 Solution technologique proposée : membranes vibrantes de nanotubes de carbone pour la transduction ultrasonique

Les parties précédentes ont montré la pertinence de réaliser un transducteur ultrasonique à base de nanotubes de carbone pour l'instrumentation de microporosité des matériaux cimentaires.

La partie que nous abordons vise à démontrer la faisabilité de l'objet proposé :

- Est-il possible de réaliser un micro-transducteur ultrasonique dont la membrane vibrante est faite de nanotubes de carbone ?
- Quelles sont les caractéristiques de l'objet obtenu ?
- Dans quelle mesure sont-elles adaptées à l'application proposée ?

Au cours de ces travaux, qui constituent une première étape vers le projet global, notre approche s'est concentrée sur la question de la réalisation et de la caractérisation de la membrane de nanotubes elle-même et de son fonctionnement (fig. IV.1.1 page suivante), car c'est la composante la plus ambitieuse du dispositif cMUT proposé [Lebental 08a].

La démonstration du fonctionnement d'un dispositif complet opérationnel en milieu cimentaire, qui intègre détection électrique des vibrations, conditionnement du capteur et implémentation sur une plateforme d'instrumentation (agrégat intelligent), est importante pour la démarche globale, mais sort du cadre des travaux présentés ici.

IV.1.2 Critères génériques d'évaluation des membranes suspendues

IV.1.2.1 Stratégie générale

L'objectif applicatif à long terme permet de proposer différents critères génériques que devra satisfaire le transducteur ultrasonique pour remplir sa fonction applicative. Le choix de ces critères d'évaluation déclenche le processus de réalisation technologique dans la mesure où les critères finaux conditionnent les modes de réalisation employés. Les objets ainsi réalisés seront évalués selon ces critères par le biais de différentes méthodes de caractérisation. Les résultats de caractérisation pourront conduire à la fois à modifier le processus de réalisation, à affiner les critères d'évaluation ou encore à les compléter par de nouveaux critères.

Des allers-retours nombreux entre critères d'évaluation, réalisation et caractérisation pourront à terme conduire à la définition d'un cahier des charges précis des dispositifs nécessaires pour l'application. Il s'agit d'un processus long et exigeant. Cette thèse n'en regroupe que les premières étapes : définition

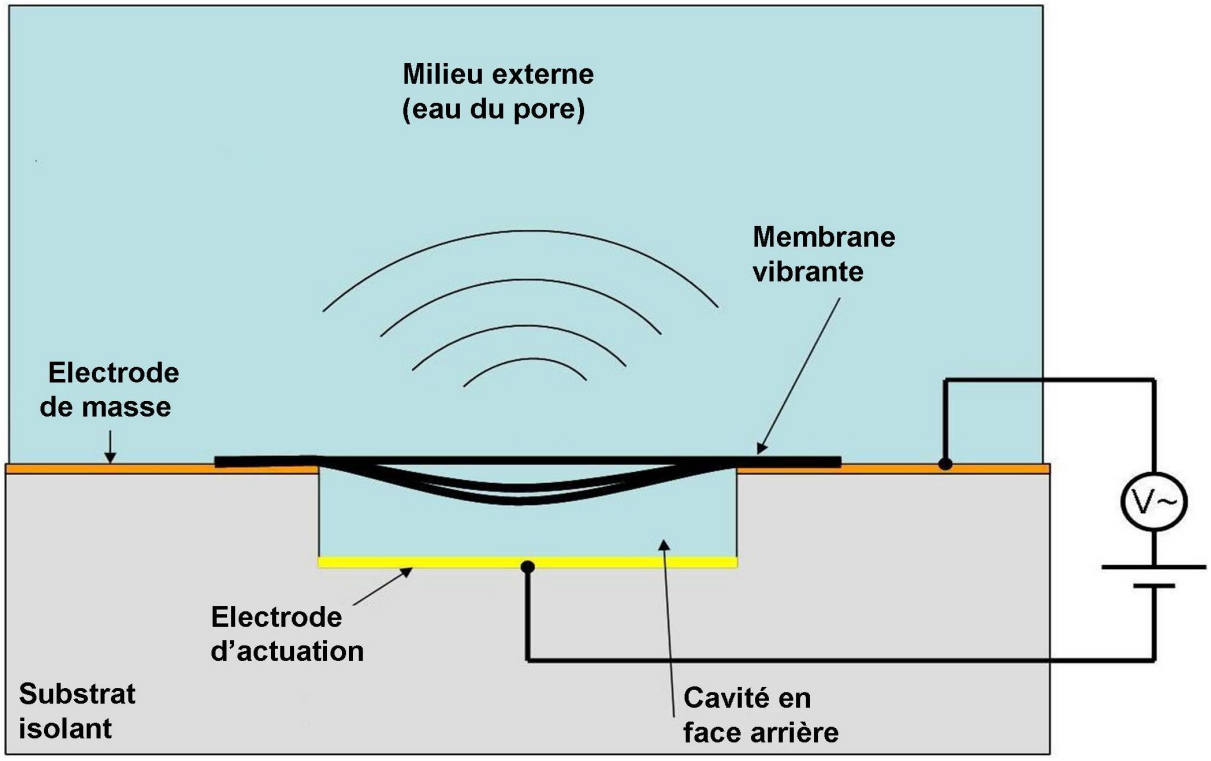


FIGURE *IV.1.1* – *Principe schématique de fonctionnement d'un transducteur ultrasonique capacitif à base de nanotubes de carbone. La membrane vibrante en nanotubes de carbone, destinée à engendrer et recevoir les ondes acoustiques, constitue la plus grande originalité du dispositif. La réalisation et la caractérisation de cette composante forment le cœur de l'étude de faisabilité*

de critères préliminaires d'évaluation, développement d'un premier procédé technologique, premières caractérisations puis évaluation de l'adéquation aux critères.

IV.1.2.2 Critères d'évaluation

Pour qu'elles puissent remplir leurs fonctions d'émetteur-récepteur ultrasonique micrométrique, nous proposons les critères génériques d'évaluation suivants pour les membranes suspendues de nanotubes de carbone :

- Forme : rectangulaire.
- Dimensions : au moins une des deux dimensions de la membrane rectangulaire est micrométrique. Par micrométrique, nous entendons des dimensions comprises dans la plage 300 nm - 3 µm.
- Epaisseur : la valeur minimale d'épaisseur que nous pouvons obtenir est de l'ordre de 1,5 nm, car il s'agit de l'épaisseur d'une monocouche de nanotubes monoparoi. A ce stade, nous ne savons pas encore définir précisément la valeur maximale d'épaisseur acceptable pour l'application. Pour fixer un ordre de grandeur, nous savons que les plus petits transducteurs ultrasoniques capacitifs décrits à ce jour ont un facteur de forme [1] de l'ordre de 50 [Logan 09]. De façon préliminaire, nous nous fixons l'objectif d'obtenir des membranes avec un facteur de forme supérieur à 50. Cela correspond à une épaisseur de moins de 5 nm pour une membrane de 250 nm de large, de moins de 60 nm pour une membrane de 3 µm.
- Alignement : nous souhaitons que les nanotubes composant la membrane soient globalement alignés. A ce stade, nous ne chiffrons pas cette caractéristique. L'alignement global permet de limiter l'entrecroisement des nanotubes, et donc contribue à limiter l'épaisseur tout en favorisant l'homogénéité de la membrane.
- Densité (surfacique) : il s'agit du taux de couverture de la surface par la membrane, exprimé en pourcentage de surface occupée par la membrane. Nous souhaitons que la densité soit élevée, pour que le fluide soit actionné efficacement par la membrane. A ce stade, nous ne savons pas définir la densité minimale nécessaire pour l'application. En effet, bien qu'on puisse penser *a priori* que la meilleure efficacité d'actionnement est obtenue pour un taux de couverture maximal, on sait également qu'une corde vibrante isolée est capable de créer des ondes audibles dans l'air tout en ayant un diamètre négligeable devant le distance de propagation des ondes. L'objectif à atteindre en termes de densité sera donc précisé en fonction des résultats de caractérisation, du fonctionnement global du dispositif complet et du rapport signal-à-bruit nécessaire pour à l'application.
- Milieu de vibration : à terme, la membrane devra pouvoir vibrer dans différents milieux, en particulier dans l'air et dans l'eau. Pour cette première étude, nous souhaitons mettre la membrane en vibration dans l'air.
- Fréquences de vibration : à terme, la membrane devra vibrer à des fréquences comprises entre 100 MHz et 1 GHz. Pour cette première étude, nous nous fixons l'objectif de mettre la membrane en vibration en régime quasi-statique au moins (100kHz -500 kHz).
- Amplitudes de vibrations : les amplitudes de vibrations devront être mesurables par un système électronique intégré. Les besoins de l'application (en termes de rapport signal à bruit par exemple) et les caractéristiques de l'électronique fixeront ultérieurement des valeurs minimales et maximales d'amplitudes de vibration. Nous nous fixons comme objectif préliminaire d'obtenir des vibrations d'amplitude supérieure à 1 nm.
- Cohérence des vibrations : pour actionner efficacement le fluide, nous souhaitons que les nanotubes vibrent de façon collective, et non comme un assemblage d'objets indépendants. Nous ne savons pas à ce stade quantifier ce critère.

1. Le facteur de forme est défini par la relation (Facteur de Forme)=(Dimension Caractéristique).(Epaisseur)$^{-1}$

IV.1.3 Contenu de l'étude de faisabilité technologique

A partir de ce cahier des charges préliminaire et destiné à évoluer, nous décrivons et justifions le procédé technologique employé pour réaliser les membranes suspendues de nanotubes. Nous pondérons quelques résultats significatifs et proposons des pistes d'amélioration.

Puis nous présentons les caractérisations réalisées sur le dispositif : il s'agit de caractérisations morphologiques, mécaniques et vibratoires qui apportent une perspective nouvelle sur les objets réalisés. Elles permettent d'évaluer la proximité du dispositif avec le cahier des charges, de proposer des voies d'amélioration pour le dispositif et de faire évoluer le cahier des charges pour rester au plus près de l'application visée.

Chapitre IV.2

Réalisation des dispositifs

IV.2.1 Introduction

Ce chapitre décrit de façon argumentée la réalisation de membranes suspendues de nanotubes de carbone potentiellement conformes à l'application.

Le procédé développé repose sur l'assemblage des nanotubes de carbone sous forme de membranes : l'assemblage est une composante critique du procédé technologique, car obtenir une membrane vibrante de nanotubes de carbone nécessite de transformer un ensemble désordonné d'objets unidimensionnels nanométriques en un seul objet bidimensionnel organisé sur une surface micrométrique.

Nous étudions dans ce chapitre la méthode de manipulation des nanotubes employée et les techniques de post-traitement mis en œuvre. Les méthodes décrites dans la littérature sont discutées afin de sélectionner les procédés, qui sont ensuite décrits. Les différents résultats sont présentés et commentés.

IV.2.2 Dépôt des nanotubes de carbone en membrane ordonnée

IV.2.2.1 Introduction

Pour réaliser les membranes, nous souhaitons assembler les nanotubes en membrane ordonnée sur un substrat. La membrane assemblée doit être homogène, dense, bien aligné, et de faible épaisseur (§ IV.1.2 page 149 et fig. IV.2.1 page suivante).

Nous justifions ici le choix d'une méthode de dépôt par diélectrophorèse pour assembler des nanotubes, décrivons le procédé de dépôt employé, détaillons puis discutons les résultats de dépôts obtenus.

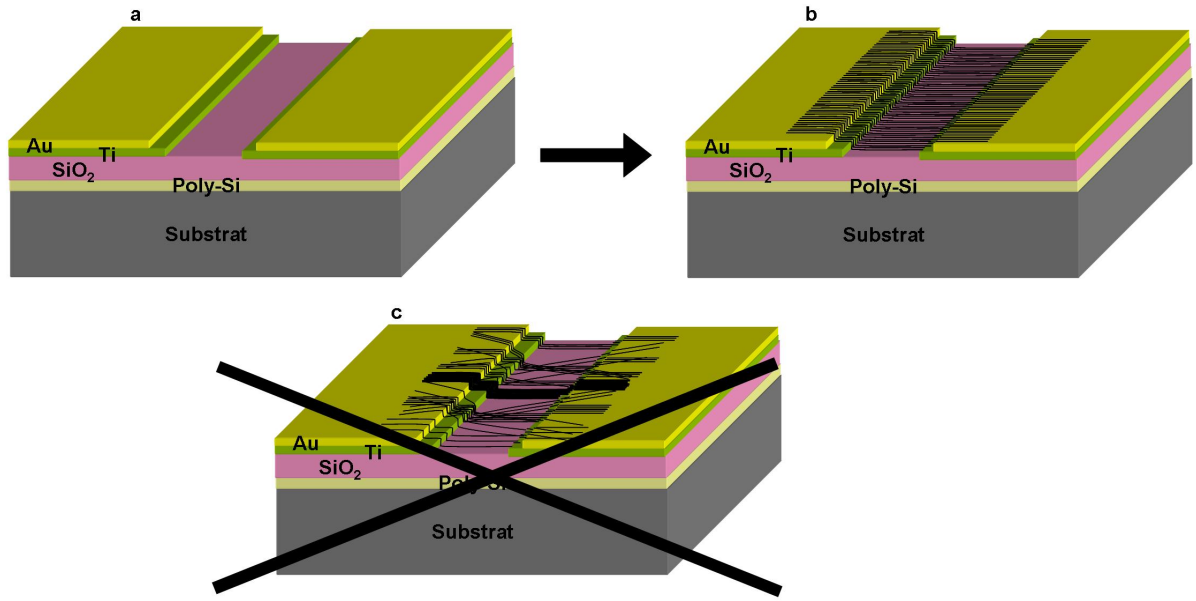


FIGURE *IV.2.1* – *Illustration des objectifs du procédé d'assemblage des nanotubes : a) Substrat vierge avec électrodes posés sur une couche sacrificielle. b) Nanotubes denses et alignés déposés entre les électrodes. c) A éviter : nanotubes désordonnées ou en amas épais ou très dispersés.*

IV.2.2.2 Choix de la diélectrophorèse comme méthode de dépôt

IV.2.2.2.1 Méthodes d'alignement des nanotubes

Il existe de nombreuses méthodes de réalisation de membranes de nanotubes alignés :

- Mise en solution des nanotubes dans un cristal liquide nématique [Lynch 02] : sous l'application d'un champ électrique, des nanotubes dispersés dans une solution de cristaux liquides nématiques s'alignent selon la matrice nématique. On forme ainsi des mono ou multicouches de nanotubes alignés. Les membranes obtenues présentent souvent une densité faible en nanotubes [Dierking 04] et un alignement par grains [Song 03] plutôt qu'un alignement global.
- Dépôt des nanotubes sur des surfaces pré-traitées (par exemple par fonctionnalisation, ou par gravure) [Rao 03] : les nanotubes se déposent en des positions spécifiques et/ou selon des orientations privilégiées définies par le traitement de la surface. On obtient ainsi soit des dépôts de nanotubes non alignés, soit des dépôts très localisés et très bien alignés de nanotubes isolés avec une très faible densité globale de nanotubes déposés.
- *Dip-coating* des nanotubes : un substrat est immergé dans une solution de nanotubes et en est retiré à vitesse maîtrisée. La vitesse de retrait contrôle l'épaisseur de nanotubes déposés. Les nanotubes s'alignent le long de l'interface triple substrat-solvant-air. On peut obtenir par cette technique des membranes denses et épaisses de nanotubes avec un bon degré d'alignement moyen [Shimoda 02]. Par la technique de Langmuir-Blodgett, qui est un cas particulier de *dip-coating*, on obtient même des membranes monocouches denses de nanotubes bien alignés [Li 07].
- Croissance horizontale des nanotubes de carbone : la croissance des nanotubes se fait directement à partir de catalyseurs patternés et sur des substrats souvent patternés également. On obtient des monocouches de nanotubes multi-parois ou mono-parois de très bonne qualité, mais de densité

relativement faible [Zhou 08, Kocabas 06]. La réalisation d'un dépôt de nanotubes avec un paramètre d'ordre égal à 1 (alignement parfait) a été démontrée par croissance des nanotubes selon la direction [2-1-10] d'un monocristal de quartz.

- Dépôt sous champ magnétique [Walters 01] : les nanotubes s'alignent selon la direction d'un champ magnétique. Les membranes de nanotubes obtenues sont très épaisses. La méthode est peu employée car elle nécessite d'engendrer des champs magnétiques intenses (25 T).
- Dépôt par diélectrophorèse [Krupke 06] : les nanotubes s'alignent selon la direction d'un champ électrique appliqué et sont attirés vers la source du champ électrique. On obtient des couches de nanotubes minces et bien alignés de densité variable en fonction des paramètres.

Le cahier des charges des membranes (finesse, densité, alignement) permet de retenir les techniques de croissance horizontale, de Langmuir-Blodgett et de diélectrophorèse (fig. IV.2.2). A long terme, les techniques de croissance horizontale seront certainement préférables, car elles sont *a priori* plus facilement intégrées aux technologies silicium. Mais la maturité des technologies n'est pas suffisante. La technique de Langmuir-Blodgett nécessite un équipement spécifique dont nous ne disposons pas. Nous avons donc choisi d'utiliser la technique de diélectrophorèse, plus souple de mise en œuvre et bien éprouvée.

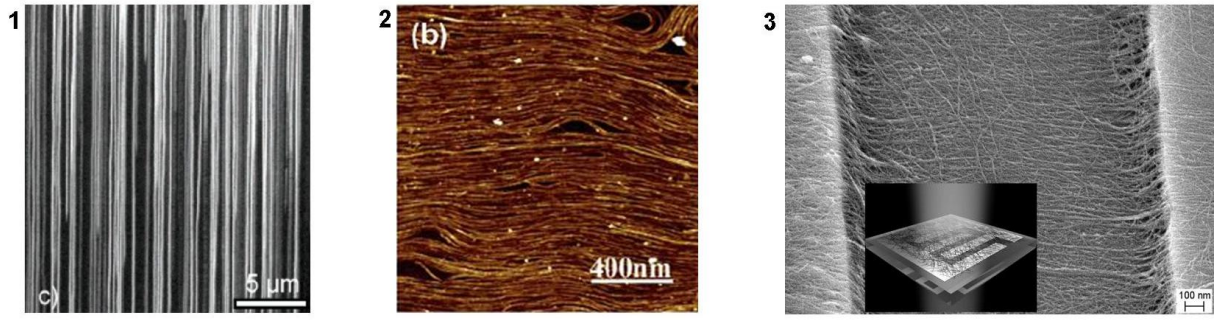


FIGURE *IV.2.2* – *Méthodes de réalisation de membranes de nanotubes alignés : 1) par croissance sur substrat de quartz [Kocabas 06] 2) par méthode de Langmuir-Blodgett [Li 07] et 3) par diélectrophorèse [Krupke 06]*

IV.2.2.2.2 Généralités sur la diélectrophorèse

Principe général [Dimaki 04] La diélectrophorèse repose sur le principe suivant : un moment dipolaire est induit dans un objet polarisable par un champ électrique. Le champ électrique engendre alors une force sur l'objet par le biais du moment dipolaire induit.

Dans un champ inhomogène, la force moyenne exercée sur l'objet peut être non nulle : l'objet se déplace alors dans le champ électrique. Si la force est attractive, l'objet se déplace vers les zones à plus fort gradient de champ électrique, *i.e.* les électrodes (fig. IV.2.3).

Pour minimiser l'énergie potentielle électrique de la particule, le moment dipolaire de la particule s'aligne dans la direction du champ électrique.

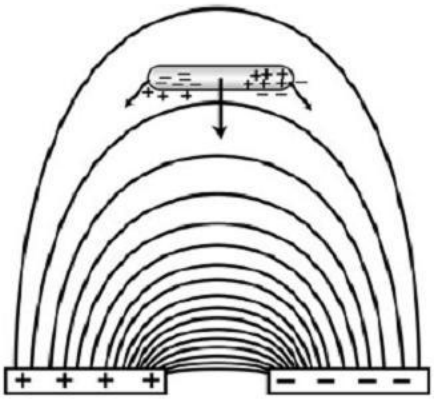


FIGURE *IV.2.3 –* *Principe général de fonctionnement de la diélectrophorèse [Dimaki 04]*

Expression de la force et et de la vitesse de diélectrophorèse [Dimaki 04] Pour un champ électrique alternatif **E**(t) de pulsation ω créé au temps t par deux électrodes, la force électrique exercée sur la particule de moment dipolaire $\mathbf{p}(\mathbf{E})$ vaut

$$\mathbf{F}_{DEP}(t) = (\mathbf{p}(\mathbf{E}(t)).\nabla)\mathbf{E}(t) \tag{IV.2.1}$$

Cette force, moyennée sur une période et développée au premier ordre en **E**, s'écrit

$$< \mathbf{F}_{DEP} >= \Gamma.\varepsilon_m.Re\{K_f\}\nabla|\mathbf{E}|^2 \tag{IV.2.2}$$

Γ désigne une constante qui dépend de la géométrie. Pour une particule cylindrique de rayon r et de longueur l, $\Gamma = \frac{\pi}{6}r^2 l$. K_f dépend de la permittivité complexe du milieu ε_m^* et de la particule ε_p^* sous la forme $K_f = \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_m^*}$. La permittivité complexe est définie par $\varepsilon^* = \varepsilon - i\frac{\sigma}{\omega}$ avec ε la permittivité réelle et σ la conductivité.

En l'absence d'écoulement moyen, la vitesse de déplacement moyenne $< \mathbf{v}_{DEP} >$ d'une particule dans la solution est proportionnelle avec une bonne approximation à la force de diélectrophorèse moyenne. Pour une particule cylindrique de rayon r et de longueur l et pour un milieu de viscosité η, on a, en notant f le facteur de friction,

$$< \mathbf{v}_{DEP} >= \frac{\mathbf{F}_{DEP}}{< f >}, \quad < f >= \frac{6\pi\eta l}{ln(\frac{2l}{r})} \tag{IV.2.3}$$

Caractéristiques du dépôt de particules par diélectrophorèse La force de diélectrophorèse est proportionnelle à $\nabla|E|^2$; ce terme a une grande amplitude dans les zones où le champ varie beaucoup, à proximité des électrodes, et une faible amplitude dans les zones où le champ varie peu, à grande distance des électrodes (fig. IV.2.4 page suivante). L'intensité de la force décroît globalement avec la distance aux électrodes.

La portée de la force de diélectrophorèse est donc finie : il existe une distance limite des électrodes au-delà de laquelle la force de diélectrophorèse est d'intensité comparable ou inférieure aux forces liées au mouvement brownien qui s'exercent sur les particules. Dans le cas d'une solution sans écoulement moyen, cette distance-limite définit la portée maximale de la diélectrophorèse. S'il y a une écoulement moyen, la portée maximale est définie par la distance à laquelle la vitesse de diélectrophorèse devient comparable à la vitesse moyenne de l'écoulement [Dimaki 04].

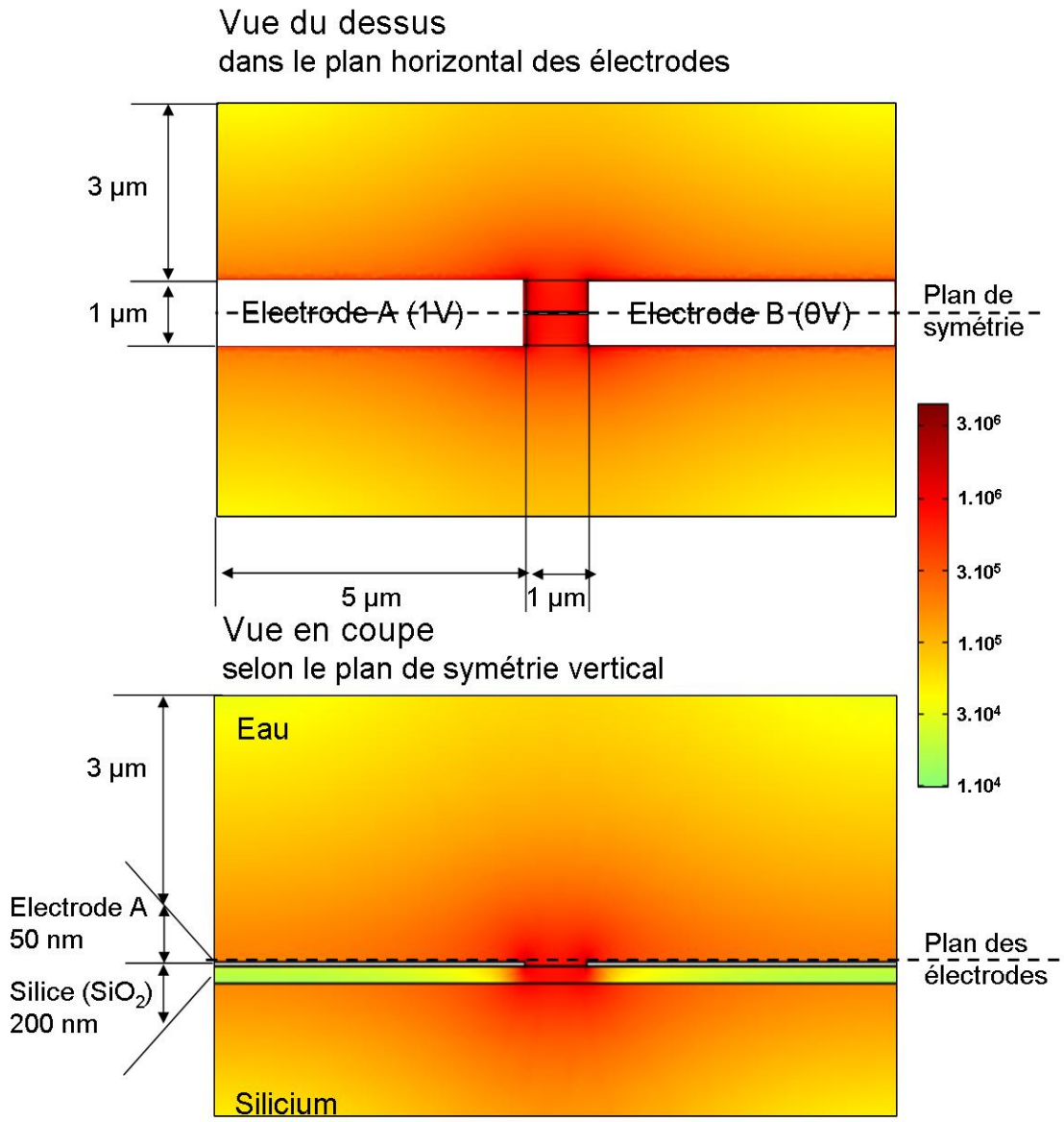


FIGURE *IV.2.4* – *Norme du champ électrique (V/m) créé dans un milieu aqueux par deux électrodes posées sur une couche de SiO_2. Les variations du champ électrique sont beaucoup plus rapides à proximité des électrodes. Entre les électrodes, au delà de 50 nm du bord des électrodes, le champ électrique est quasi indépendant de l'éloignement du bord des électrodes. Les résultats sont quasi indépendants de la permittivité du milieu. Le code couleur est en échelle logarithmique, pour amplifier les variations du champ électrique.*

Le coefficient de proportionnalité $\Gamma.\varepsilon_m.Re\{K_f\}$ peut être positif ou négatif : la force de diélectrophorèse ne favorise donc le dépôt de particules vers les électrodes que si ce coefficient est positif. S'il est négatif, la force de diélectrophorèse repousse les particules des électrodes. Le signe du coefficient dépend à la fois de la fréquence et des différences de conductivité et de permittivité diélectrique (réelles) entre les particules et le solvant.

Cette modélisation simple de la diélectrophorèse suggère que la quantité de particules déposée pendant le temps d'application T du champ électrique augmente avec la concentration de particules en solution et leur vitesse de déplacement dans la solution.

IV.2.2.2.3 Spécificités de la diélectrophorèse de nanotubes de carbone

Coefficient de diélectrophorèse et force de diélectrophorèse appliquée sur des nanotubes de carbone La figure IV.2.5 représente le coefficient de diélectrophorèse $\Gamma.\varepsilon_m.Re\{K_f\}$ en fonction de la fréquence du champ électrique et du solvant pour des nanotubes semi-conducteurs et métalliques. Ce coefficient, proportionnel à la force de diélectrophorèse, est calculé à partir de la formule IV.2.2 [Dimaki 04] pour des valeurs des typiques des paramètres, valeurs qui sont fournies en annexe § C page 251.

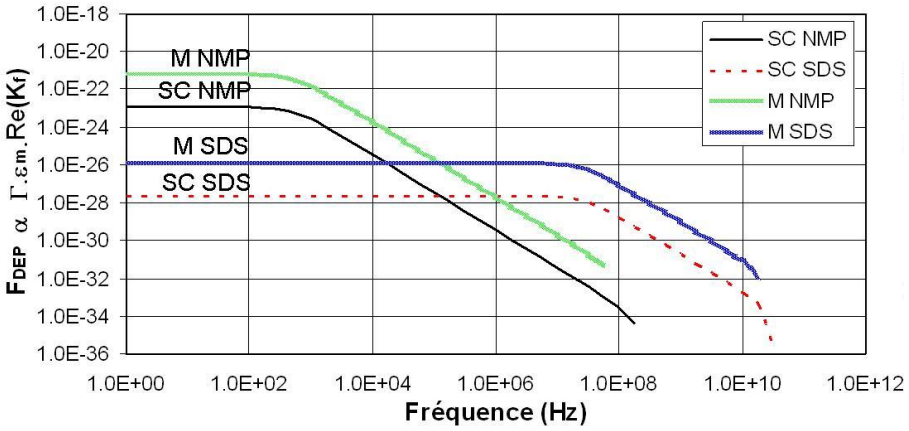


FIGURE *IV.2.5* – *Coefficient $\Gamma.\varepsilon_m.Re\{K_f\}$ (équation IV.2.2) calculé pour des nanotubes semi-conducteurs et métalliques dans une solution de NMP et une solution de SDS :H_2O à 1 % en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué. La force de diélectrophorèse F_{DEP} est proportionnelle à ce coefficient. Les courbes sont tracées jusqu'à la fréquence limite $Re(K_f) = 0$. Elles sont tracées pour des nanotubes semi-conducteurs (SC) ou métalliques (M) plongés dans une solution de SDS :H_2O à 1 % (SDS) ou une solution de NMP pure (NMP).*

Le coefficient de diélectrophorèse est positif et quasi-constant jusqu'à une fréquence de coupure $f_c = \frac{\sigma_m}{\varepsilon_m}$ qui dépend uniquement du solvant. Au delà de cette fréquence, il décroît au taux de 20 dB/décade, jusqu'à changer de signe pour une seconde fréquence f_n qui dépend à la fois des particules et du solvant suivant la relation $f_n = \sqrt{\frac{(\sigma_p-\sigma_m)\sigma_m}{(\varepsilon_p-\varepsilon_m)\varepsilon_m}}$.

Ainsi, à fréquences inférieures à f_n, la force de diélectrophorèse est attractive pour les nanotubes : les nanotubes sont attirés vers les zones de fort champ, à savoir les électrodes, sur lesquelles ils se déposent. Comme la permittivité et la conductivité des nanotubes métalliques sont beaucoup plus élevés que celles des nanotubes semi-conducteurs, la force exercée sur les nanotubes métalliques est plus importante que

sur les nanotubes semi-conducteurs. Ainsi la diélectrophorèse favorise le dépôt de nanotubes métalliques. La force de diélectrophorèse est aussi plus intense sur des nanotubes plongés dans un solvant à plus faible permittivité et moins conducteur que l'eau.

Au delà de la fréquence f_n, les nanotubes sont repoussés des électrodes. L'ordre de grandeur de fréquence est supérieur à 1 GHz pour les solvants considérés. La fréquence limite est plus élevée pour les nanotubes métalliques que pour les semi-conducteurs. Cette remarque est à la base de l'emploi dans la littérature (par exemple [Krupke 06]) de la diélectrophorèse comme méthode de tri entre nanotubes semi-conducteurs et métalliques.

Ecrantage du champ électrique par les nanotubes déposés Le champ électrique autour d'un nanotube déposé est modifié par la présence du nanotube. Cet écrantage du champ électrique pourrait limiter le dépôt de nanotubes à proximité d'un nanotube déjà déposé (fig. IV.2.6 page suivante). Cet effet pourrait être à l'origine de la répartition périodique des nanotubes le long des électrodes qui est observée expérimentalement [Vijayaraghavan 07] sur des dépôts peu denses de nanotubes.

Alignement des nanotubes par diélectrophorèse Si les électrodes d'application du champ électrique sont parallèles, les lignes de champ électrique sont perpendiculaires à l'axe des électrodes. Comme les nanotubes sont très anisotropes, leur moment dipolaire est parallèle à leur axe. Sous l'effet du champ électrique, les moments dipolaires des nanotubes, et donc l'axe des nanotubes, tendent donc à s'aligner le long du champ électrique.

Différents effets thermiques peuvent s'opposer à l'alignement : les nanotubes, flexibles, ont des mouvements internes [Zhang 01] ; ils peuvent également osciller autour de l'axe du champ comme des barres rigides [Brown 07]. Ainsi l'alignement résulte d'une compétition entre énergie dipolaire, qui favorise l'alignement, et l'énergie thermique, qui tend à désaligner les nanotubes.

Cet effet est étudié dans [Zhang 01] pour la croissance de nanotubes alignés assistée par champ électrique alternatif et dans [Brown 07] pour l'alignement de nanotubes mono-paroi dans une solution d'éthanol placée sous champ électrique alternatif. Ces études semblent montrer que l'énergie d'agitation thermique peut ne pas être négligeable devant l'énergie dipolaire et est une cause de mauvais alignement. Une augmentation de la force de diélectrophorèse pourrait donc améliorer l'alignement.

Dispersion des nanotubes La diélectrophorèse repose sur l'emploi de nanotubes de carbone en solution. La mise en solution et dispersion des nanotubes est difficile, car l'interaction nanotube-nanotube est très forte (forces de Van Der Waals). L'état dispersé des nanotubes est instable : les nanotubes en solution s'agglomèrent rapidement en faisceaux [1] [Bandyopadhyaya 02].

La fonctionnalisation covalente [Banerjee 05] des nanotubes a été proposée pour faciliter leur mise en solution [Hamon 99]. Cette technique dégrade les propriétés mécaniques [Zhang 08] et électriques [Balasubramanian 08] des nanotubes car elle repose sur la création de défauts à la surface des nanotubes.

Des méthodes de dispersion des nanotubes dans des solutions d'eau et de surfactants (SDS) par sonication, et éventuellement centrifugation, ont été largement développées [O'Connell 02]. Parmi les surfactants ioniques, les surfactants SDS (sodium dodecyl sulfate), SDBS (sodium dodecylbenzene sulfonate) et SDSA (sodium dodecyl sulfonate) sont très utilisés. Le Pluronic, un copolymère tri-bloc, est un surfactant non ionique très utilisé car il présente une bonne efficacité de dispersion des nanotubes, meilleure que celle des surfactants SDS, SDSA et SDBS [Moore 03]. Les nanotubes peuvent également être dispersés dans des solvants organiques, telle la NMP (N-méthyl-pyrrolidone) dans [Ausman 00] ou le DMF (N,N-diméthylformamide) [Monthioux 01].

1. fagots ou cordes

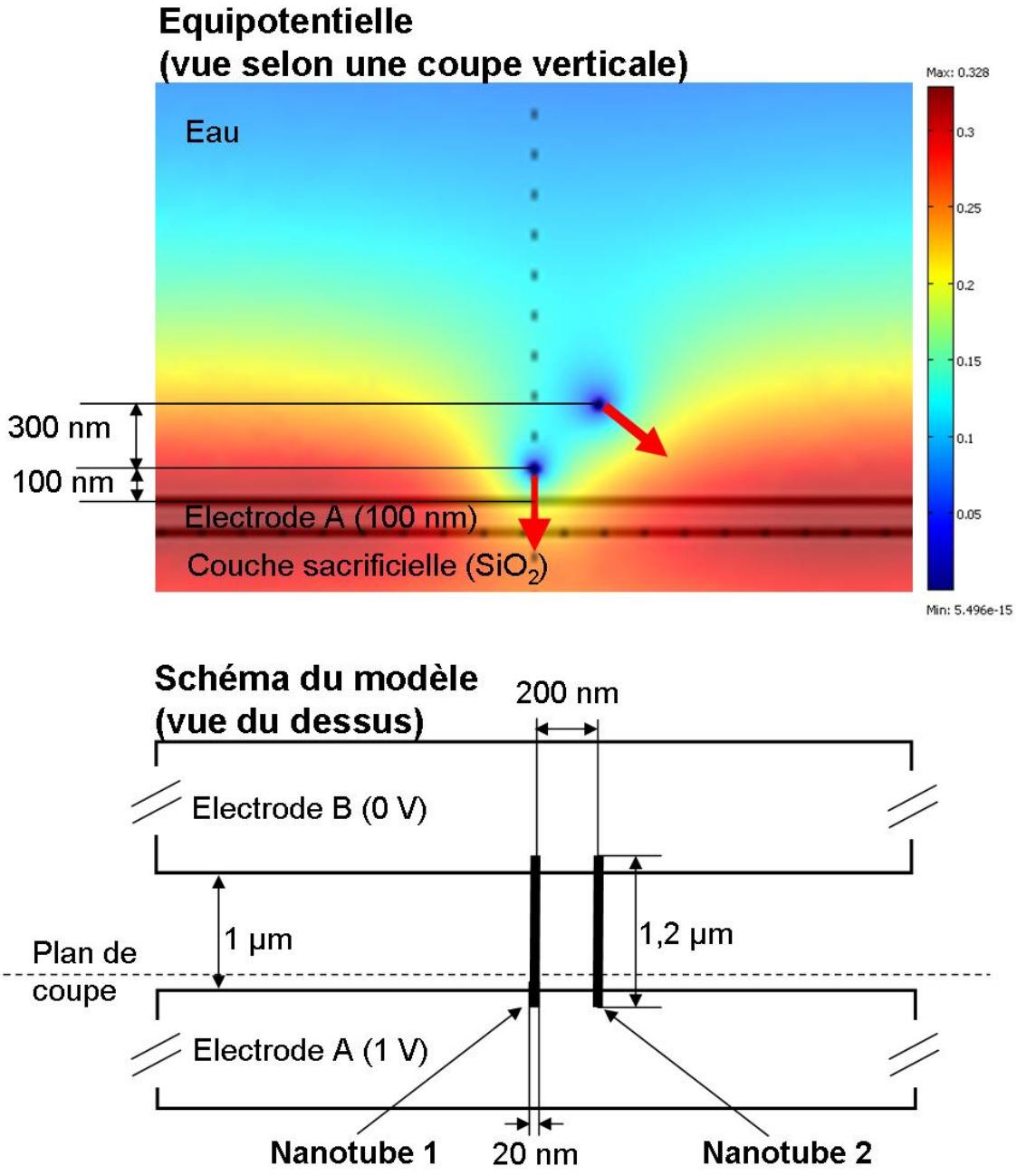


FIGURE *IV.2.6* – *Potentiel électrique autour de deux nanotubes à différentes distances des électrodes. Les flèches rouges indiquent la direction de la force qui s'exerce sur les deux nanotubes. Le résultat est quasi indépendant de la permittivité du milieu. La force exercée sur le nanotube 1, plus proche des électrodes (presque posé), est perpendiculaire au plan des électrodes. La force exercée sur le nanotube 2 est oblique : ce nanotube aura tendance à se déposer à distance du nanotube 1.*

Le solvant employé impacte la fréquence de coupure du coefficient de diélectrophorèse (fig. IV.2.5). Or, pour réaliser des dépôts par diélectrophorèse de bonne qualité, il est souhaitable de pouvoir utiliser la fréquence comme paramètre d'optimisation. Il faut donc pouvoir utiliser des fréquences de diélectrophorèse supérieures à la fréquence de coupure du coefficient de diélectrophorèse. D'autre part, pour dépendre le moins possible des équipements et des supports de dépôts, il est intéressant de travailler à des fréquences inférieures à 10 ou 20 MHz (fréquence de coupure des équipements, déformation des signaux,...). Pour disposer d'une plage de fréquence suffisante pour ajuster les qualités de dépôts, il est donc souhaitable d'employer un solvant dont la fréquence de coupure est très inférieure à 10 MHz.

Le solvant NMP vérifie ce critère. De plus, il a déjà été employé avec succès pour aligner des nanotubes de carbone avec une densité élevée [Louarn 07]. Ces arguments motivent l'emploi de la NMP comme solvant pour la dispersion puis le dépôt des nanotubes de carbone mono-paroi employé.

IV.2.2.3 Impact sur la fabrication des membranes de nanotubes

Les paragraphes précédents montrent que la diélectrophorèse permet le dépôt aligné des nanotubes avec une densité variable. Les arguments théoriques présentés permettent d'anticiper le comportement suivant des nanotubes sous l'effet de la diélectrophorèse :

- Augmentation de la quantité de nanotubes déposée avec le temps d'application du champ électrique, avec l'intensité du champ électrique et avec la concentration en nanotubes de la solution.
- Diminution de la quantité de nanotubes déposée quand la fréquence augmente, quand la fréquence est supérieure à une fréquence de coupure qui dépend du solvant utilisé.
- Ecrantage du champ par les nanotubes déjà déposés.
- Diminution de l'alignement quand la concentration de la solution augmente.
- Augmentation de l'alignement quand le rapport énergie électrique sur énergie thermique augmente.

IV.2.2.4 Procédé de réalisation des dépôts de nanotubes

Nous présentons ici les grandes lignes du procédé de réalisation des membranes par diélectrophorèse des nanotubes en solution. Le procédé inclut les étapes suivantes :

- Purification des nanotubes
- Dispersion des nanotubes
- Dépôt des nanotubes

Les détails du procédé de réalisation des membranes sont fournis en annexe § D.1 page 253.

IV.2.2.4.1 Dispersion des nanotubes

Purification des nanotubes Nous utilisons des nanotubes mono-paroi non purifiés (catégorie AP-SWNT) produits par arc électrique chez Carbon Solution Inc.[2]. Ils ont un diamètre moyen de 1,4 nm et une longueur comprise entre 0,5 µm et 3 µm. Ils sont sous forme de faisceaux de 1 µm à 5 µm de long et 2 à 10 nm de diamètre. Le matériau de départ, qui se présente comme une poudre noire, contient 40 à 60 % de matériaux carbonés et 30 wt.% de métaux (catalyseurs).

Le procédé de purification de cette poudre est le suivant [Schmidt 09] :

- Solubilisation des métaux catalytiques par oxydation sous traitement acide au HNO_3 [Dujardin 98] puis filtration pour déposer les matériaux précipités (nanotubes et particules de carbone amorphe) sur un filtre. Le traitement à l'acide est la méthode la plus courante pour purifier les poudres de

2. http://www.carbonsolution.com

nanotubes, mais présente l'inconvénient de créer des défauts de parois sur les nanotubes et est donc susceptible de dégrader leurs propriétés électro-mécaniques [Monthioux 01].
- Solubilisation des particules carbonés par oxydation sous traitement basique NaOH puis filtration pour déposer les matériaux précipités (nanotubes en grande majorité) sur un filtre.

Mise en solution des nanotubes Les nanotubes purifiés se présentent sous forme de poudre déposée sur un filtre. Pour disperser les nanotubes, le filtre est mis en solution dans le solvant désiré puis soniqué pendant 2 à 3 heures. Le filtre lui-même est retiré de la solution au bout de 20 min. Les solutions obtenues sont usuellement très denses en nanotubes (noir homogène).

La sonication est une méthode très couramment pour la dispersion des nanotubes. Elle est utilisée pour favoriser le décollement des nanotubes en favorisant la pénétration du solvant dans les faisceaux. Elle est cependant connue pour endommager et casser les nanotubes [Lu 96].

IV.2.2.4.2 Dépôt des nanotubes par diélectrophorèse

Les dépôts ont été réalisés sur différentes types de circuits de test qui n'étaient pas *a priori* dédiés à la diélectrophorèse des nanotubes de carbone mais qui présentent localement des motifs adaptés. La figure IV.2.7 page suivante montre par exemple l'empilement technologique, le champ de conception et les motifs d'intérêt des circuits que nous avons principalement utilisés.

Le procédé que nous utilisons est le suivant :
- Sonication des nanotubes ;
- Nettoyage du support de test avant dépôt pour retirer les impuretés organiques et les résidus de clivage ;
- Mise en place du circuit électrique par positionnement de micropointes selon le schéma électrique présenté figure IV.2.8 page ci-contre ;
- Réalisation des dépôts : dépôt d'une goutte ($\approx$ 10 µL) ; application du champ électrique $V = V_{DC} + V_{AC} cos(2\pi ft)$ pendant un temps T ;
- Nettoyage du support de test après dépôt pour retirer les résidus de solvant.

Les plages de paramètres de diélectrophorèse étudiées sont les suivantes : $0\,V \leq V_{DC} \leq 5\,V$, $2\,Vpp \leq V_{AC} \leq 10\,Vpp$, $0.1\,MHz \leq f \leq 10\,MHz$ et $20\,s \leq T \leq 20\,min$

IV.2.2.4.3 Observation et analyse préliminaire des dépôts

Les dépôts sont imagés au Microscope Electronique à Balayage (MEB) sous une tension d'accélération de 30kV et un courant d'émission de 12 µA. Pour chacun des motifs observés, de une à vingt photos sont enregistrées. Nous les choisissons dans la mesure du possible représentatives du dépôt.

Les images MEB sont comparées qualitativement. Nous nous intéressons tout particulièrement aux propriétés suivantes :
- Densité de nanotubes
- Degré d'agglomération des nanotubes en faisceaux [3]
- Densité d'impuretés
- Homogénéité du dépôt le long du gap
- Qualité de l'alignement

3. les objets déposées sont-ils des fils très fins (nanotubes uniques ou petits faisceaux) ou au contraire des fils épais (gros faisceaux) ?

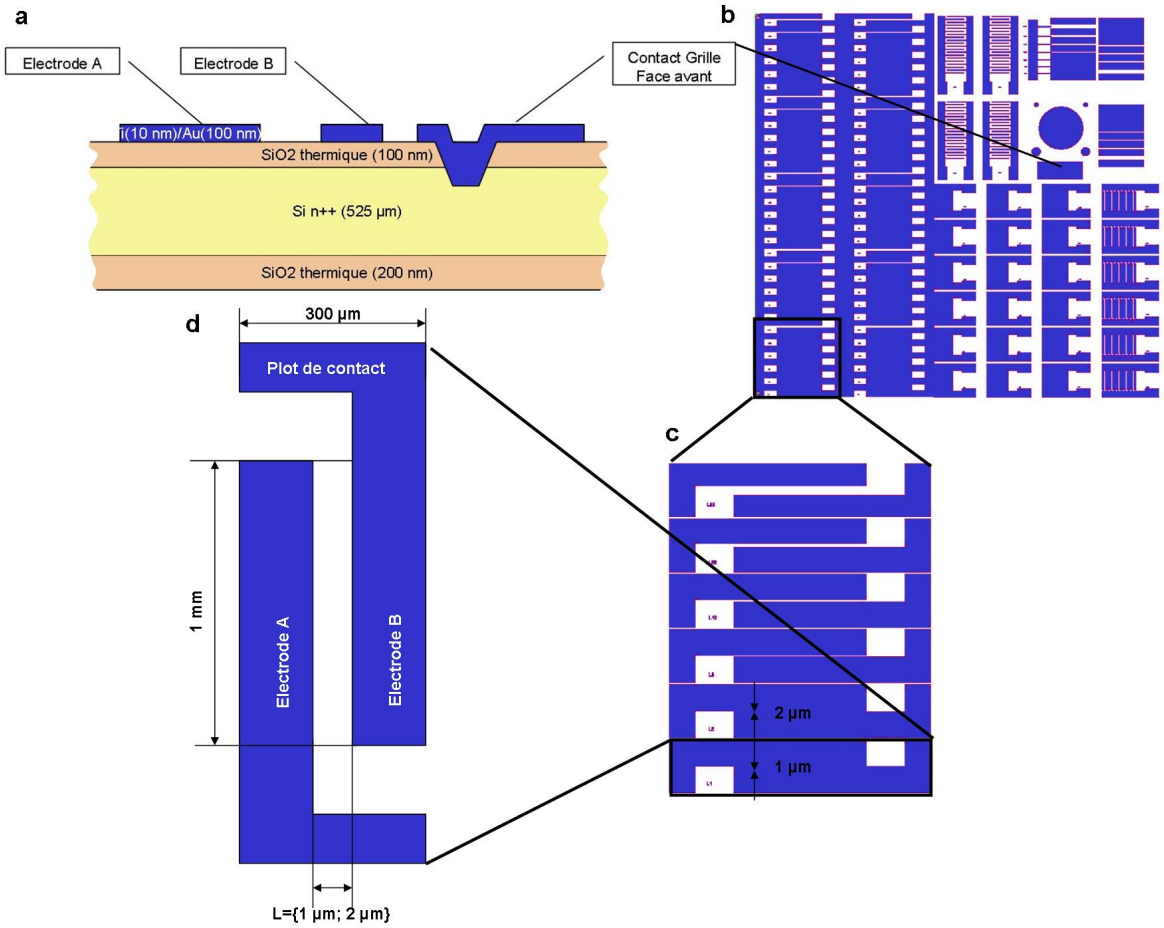


FIGURE *IV.2.7* – *Puces utilisées pour la diélectrophorèse : a) Empilement technologique des puces b) Champ de conception (9 mm x 9 mm) c) Grossissement sur les motifs d'intérêt d) Motif de diélectrophorèse*

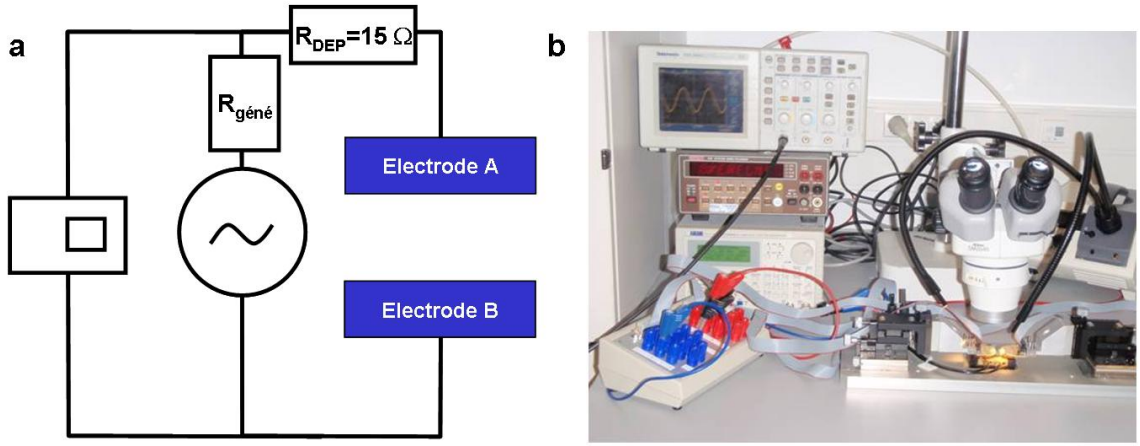


FIGURE *IV.2.8* – *Mise en œuvre de la diélectrophorèse. a) Schéma électrique. b) Mise en place des équipements.*

IV.2.2.5 Résultats et discussion

IV.2.2.5.1 Influence de la concentration en nanotubes de la solution

Nous avons réalisé des dépôts à partir de trois solutions de nanotubes de concentrations différentes (fig. IV.2.9). La solution de référence, la plus concentrée, est d'un noir homogène. Les deux autres sont obtenues par dilution par 10 et par 20 de la solution de référence. Elles sont respectivement gris clair et transparente.

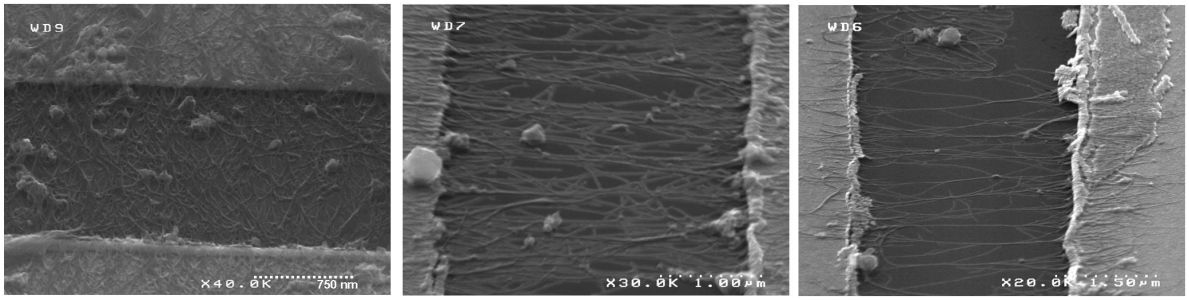


FIGURE *IV.2.9* – *Dépôts de nanotubes réalisés à partir de solutions de NMP+NT de dilution décroissante. a) Solution de référence très concentrée en nanotubes (solution noire) : absence d'alignement. b) Dilution par 10 de la solution de référence (solution grise) : alignement médiocre. c) Dilution par 20 (solution transparente) : bon alignement. Largeur des gaps : 2* µm*. Conditions de dépôt : f=1 MHz,* V_{DC}*=0V,* V_{AC}*=10 Vpp, t=5 min.*

Pour la solution de référence, la plus concentrée en nanotubes, nous n'avons pas constaté d'alignement des nanotubes déposés quels que soient les paramètres électriques choisis (fig. IV.2.9, image a). En revanche, les dépôts réalisés à partir des deux solutions moins concentrées présentent des nanotubes alignés (fig. IV.2.9, images b) et c)).

L'emploi de la diélectrophorèse pour l'alignement des nanotubes semble donc nécessiter l'emploi de solutions faiblement concentrées en nanotubes. Ce comportement pourrait être lié au fait que, dans les solutions très concentrées en nanotubes, les nanotubes ne peuvent pas s'aligner parallèlement au champ électrique car leur rotation est gênée par leurs voisins.

Tous les dépôts présentés dans la suite de ce paragraphe ont été réalisés à partir de solutions de nanotubes transparentes de même concentration en nanotubes (dilution par 20 à partir d'une même solution de référence).

IV.2.2.5.2 Vieillissement des solutions

Nous avons réalisé des dépôts de nanotubes à partir de solutions de même concentration mais d'historique différent :

1. solution diluée le jour même à partir de la solution de référence ;
2. solution diluée plusieurs jours ou semaine plus tôt mais soniquée quotidiennement ;
3. solution diluée plusieurs jours plus tôt mais soniquée uniquement le jour même.

Dans les deux premiers cas, nous avons obtenu des dépôts homogènes de nanotubes bien alignés et bien dispersés. Dans le troisième cas, nous avons obtenu des dépôts inhomogènes, désorganisés et présentant de gros agglomérats de nanotubes. Nous attribuons ce résultat à un vieillissement des solutions

de type 3 caractérisé par une agglomération progressive des nanotubes. Une sonication ponctuelle de la solution ne suffit pas à compenser l'agglomération des nanotubes ; par contre, une sonication quotidienne (solution de type 2) ralentit le vieillissement.

Tous les dépôts présentés dans la suite de ce paragraphe ont été réalisés avec des solutions soniquées régulièrement après leur dilution.

IV.2.2.5.3 Influence des paramètres électrique

Pour tester l'influence des paramètres électriques sur les dépôts par diélectrophorèse, nous avons réalisé puis observé par MEB près de 120 dépôts sur 6 circuits différentes. Les dépôts ont été obtenus à partir de solutions transparentes de nanotubes de même concentration.

Nous avons défini comme référence le jeu de paramètres de dépôt f=1 MHz ; V_{DC}=0 V ; V_{AC}=5 Vpp ; t=5 min, car ces paramètres ont donné les résultats les plus satisfaisants lors de dépôts préliminaires. A partir de cette condition de référence, nous avons fait varier successivement le temps de dépôt, la tension alternative et la fréquence, pour différentes largeurs de gap.

Nous observons que la densité de nanotubes et d'impuretés déposés augmente quand

- le temps de dépôt augmente (fig. IV.2.11 page 167) ; la même tendance est observée dans [Lee 04].
- la tension alternative appliquée augmente (fig. IV.2.12 page 168) ; les articles [Chen 01] et [Chung 04] décrivent la même tendance respectivement dans les cas $V_{DC} = 0$ et $V_{DC} \neq 0$.
- la largeur du gap diminue (fig. IV.2.10 page suivante).
- la fréquence diminue (fig. IV.2.13 page 169).

Ces résultats vont dans le sens de la théorie de la diélectrophorèse décrite aux paragraphes IV.2.2.2.2 page 155 et IV.2.2.2.3 page 158 : la quantité de particules déposés augmentent avec le temps d'application et l'intensité de la force de diélectrophorèse.

Sur les dépôts les moins denses (par exemple fig. IV.2.10 page suivante, image b, fig. IV.2.11 page 167, images a-e, fig. IV.2.13 page 169, images d-f), nous observons aussi une tendance à la répartition périodique de nanotubes qui pourrait être liée à l'écrantage du champ électrique décrit figure IV.2.6 page 160.

Enfin, les dépôts présentent tous de l'alignement. Les dépôts les moins denses semblent les mieux alignés. Le degré d'alignement semble également augmenter avec la fréquence (fig. IV.2.13 page 169), ce qui a été reporté également dans [Chen 01].

IV.2.2.6 Conclusion sur le dépôt des nanotubes en membrane ordonnée

Nous avons mis au point un procédé de dépôt de nanotubes par diélectrophorèse. Ce procédé permet l'alignement des nanotubes à partir de solutions faiblement concentrées. Le procédé développé est sensible au vieillissement des solutions.

Nous avons étudié systématiquement l'influence des différents paramètres électriques sur les caractéristiques des dépôts. Les résultats confirment et complètent les observations déjà présentes dans la littérature. L'étude réalisée se distingue de l'état de l'art par le grand nombre de combinaisons de paramètres étudiées.

Nous disposons d'un grand nombre de dépôts aux caractéristiques de densité et d'alignement variées. Nous étudions plus loin, au chapitre Caractérisation (§ IV.3 page 185), dans quelle mesure ces dépôts sont compatibles avec les critères d'évaluation proposés au paragraphe § IV.1.2 page 149.

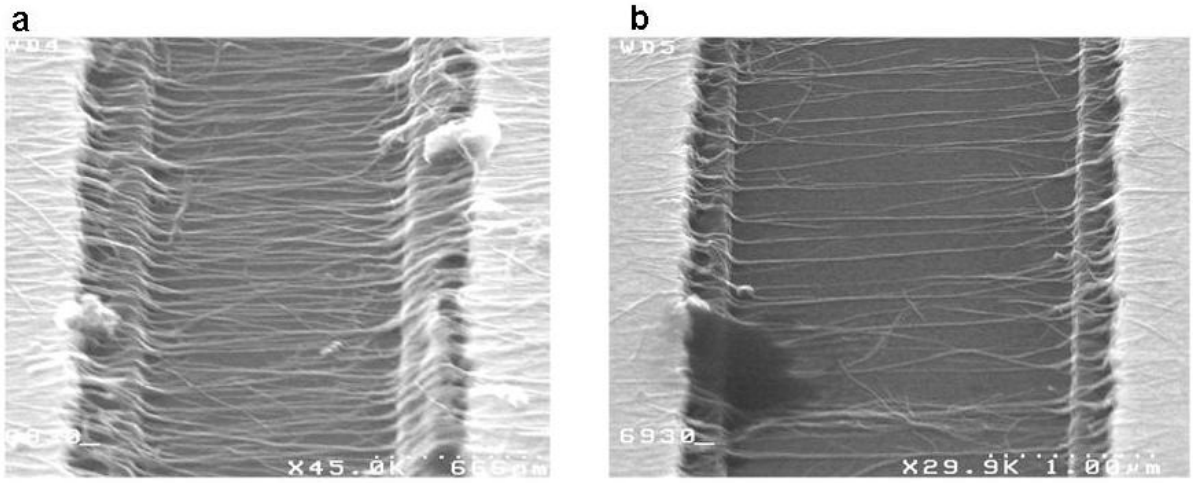


FIGURE *IV.2.10 –* *Influence de la largeur du gap L : la densité de nanotubes déposés est plus élevée pour un gap plus étroit. a) L=1* µm. *b) L=2* µm. *Conditions de dépôt : f=1 MHz, V_{DC}=0V, V_{AC}=5 Vpp, t=5 min.*

IV.2.3 Post-traitement des dépôts

IV.2.3.1 Introduction

Après la diélectrophorèse, les nanotubes sont posés sur le substrat (fig. IV.2.14 page 170, image a). Le post-traitement a pour objectif de les suspendre au dessus d'une tranchée (fig. IV.2.14 page 170, image b). L'affaissement des nanotubes au fond de cette tranchée (fig. IV.2.14 page 170c) est le risque principal de cet étape.

Dans le paragraphe qui suit, nous décrivons les méthodes développées dans la bibliographie pour réaliser le post-traitement des nanotubes, puis les méthodes spécifiques que nous avons sélectionnées avec les résultats qu'elles produisent, avant de discuter la qualité de ces résultats et les perspectives d'amélioration.

IV.2.3.2 Prévention de l'affaissement des nanotubes : réalisation d'ancrages

IV.2.3.2.1 Bibliographie

Suspension sans ancrage Après la diélectrophorèse, les nanotubes ou faisceaux de nanotubes, flexibles, ont leurs extrémités posées sur les électrodes tandis que le corps des nanotubes est posé sur la couche sacrificielle. La suspension de nanotubes simplement posés sur leur substrat par gravure d'une couche sacrificielle est reportée [Lu 09], mais l'emploi de cette méthode est marginal par rapport aux autres techniques de suspension de membrane.

En effet, l'interaction de Van der Waals entre substrat et nanotubes [Matsumoto 08] empêche bien le décollement des nanotubes de la surface de façon très efficace ; mais elle n'empêche pas le glissement des nanotubes sur le substrat [McElroy 07]. Ainsi, quand une couche sacrificielle (par exemple SiO_2) est enlevée sous les nanotubes, les nanotubes peuvent glisser sur les électrodes et s'affaisser (fig. IV.2.15 page 170) totalement (nanotubes collés au fond de la tranchée) ou partiellement (portions de nanotubes suspendues).

Mac Elroy et al. [McElroy 07] montre qu'il est aussi possible de suspendre des nanotubes en les

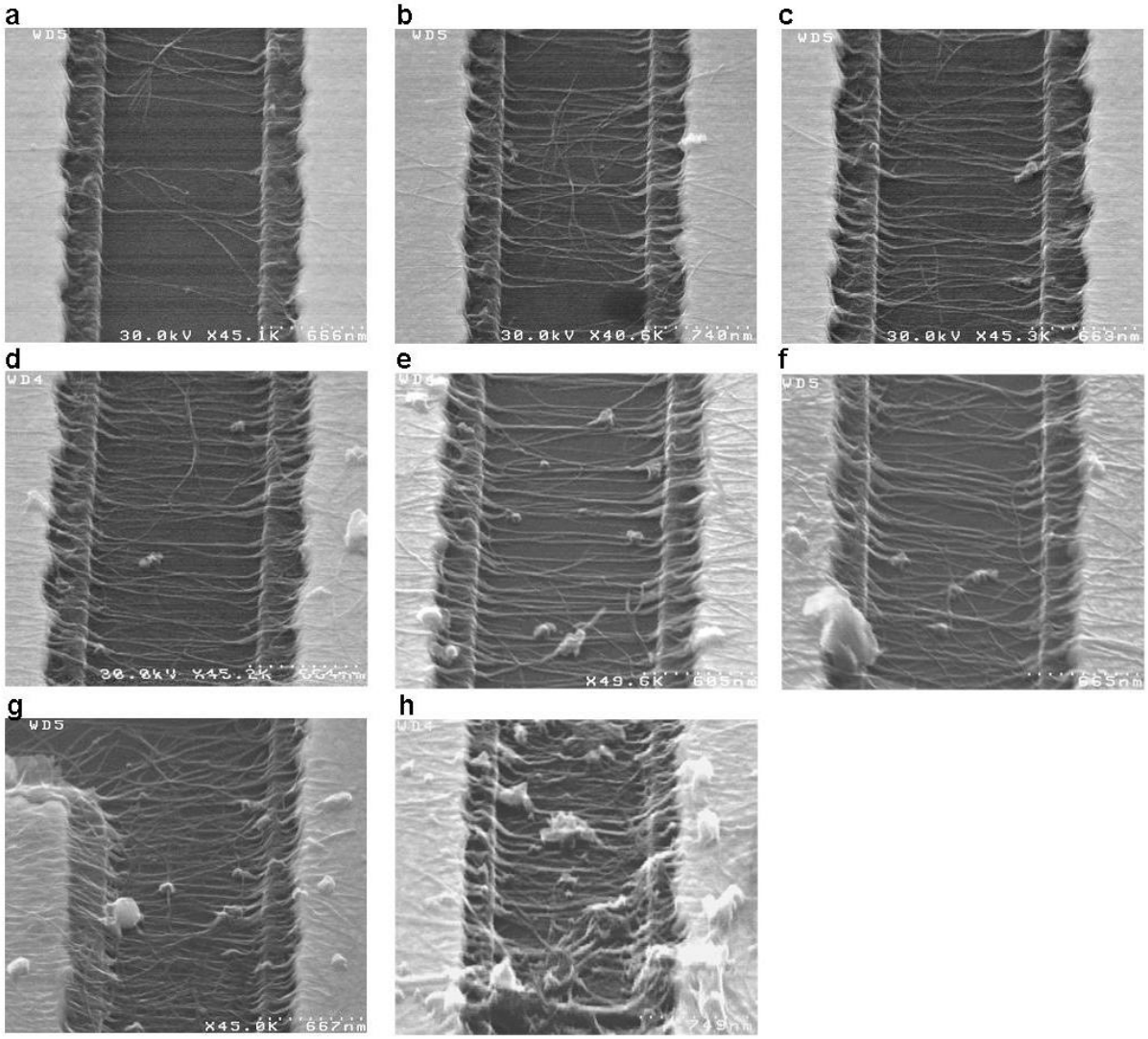


FIGURE *IV.2.11* – *Influence du temps de dépôt t : la densité de nanotubes et d'impuretés déposés augmente avec le temps de dépôt. a) t=20 s. b) t=40 s. c) t=1 min. d) t=2.5 min. e) t=5 min. f) 10 min. g) t=15 min. h) t=20 min. Largeur du gap : L= 1* µm*. Conditions de dépôt : f=1 MHz, V_{DC}=0V, V_{AC}=5 Vpp.*

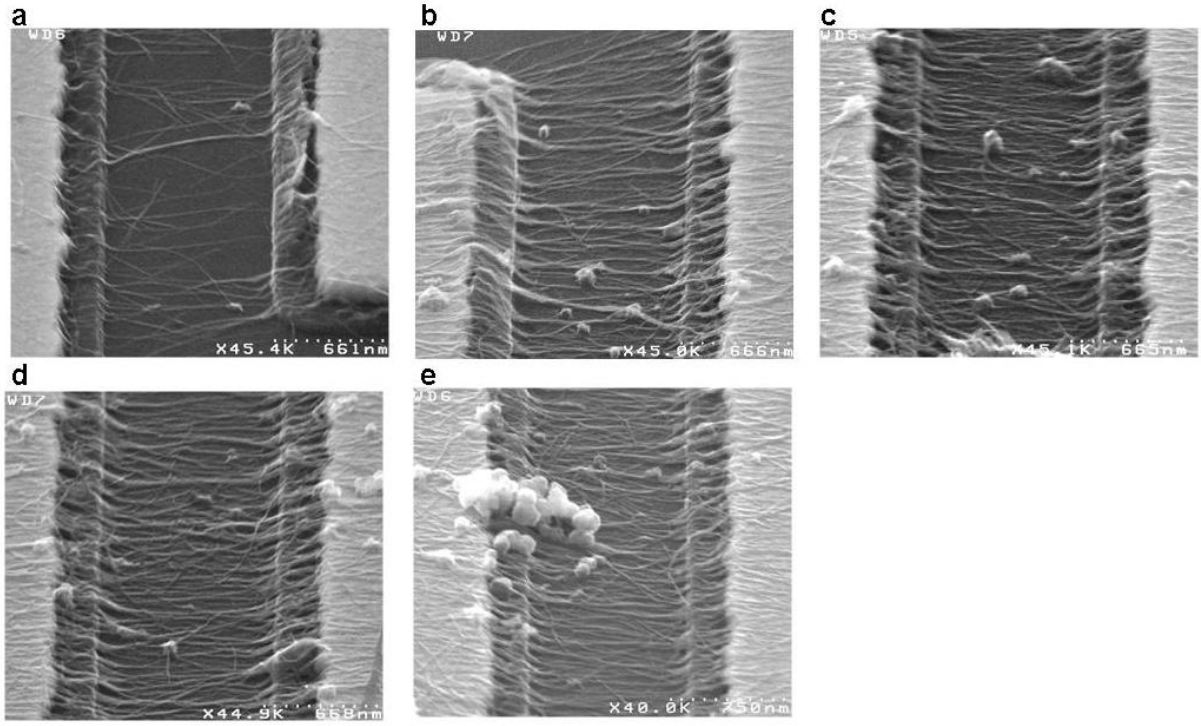


FIGURE *IV.2.12* – *Influence de la tension alternative V_{AC} : la densité de nanotubes et d'impuretés déposés augmente avec la tension alternative appliquée. a) V_{AC}=2 Vpp. b) V_{AC}=4 Vpp. c) V_{AC}=5 Vpp. d) V_{AC}= 6 Vpp. e) V_{AC}=10 Vpp. Largeur du gap : L= 1* µm. *Conditions de dépôt : f=1 MHz, V_{DC}=0V, t=5 min.*

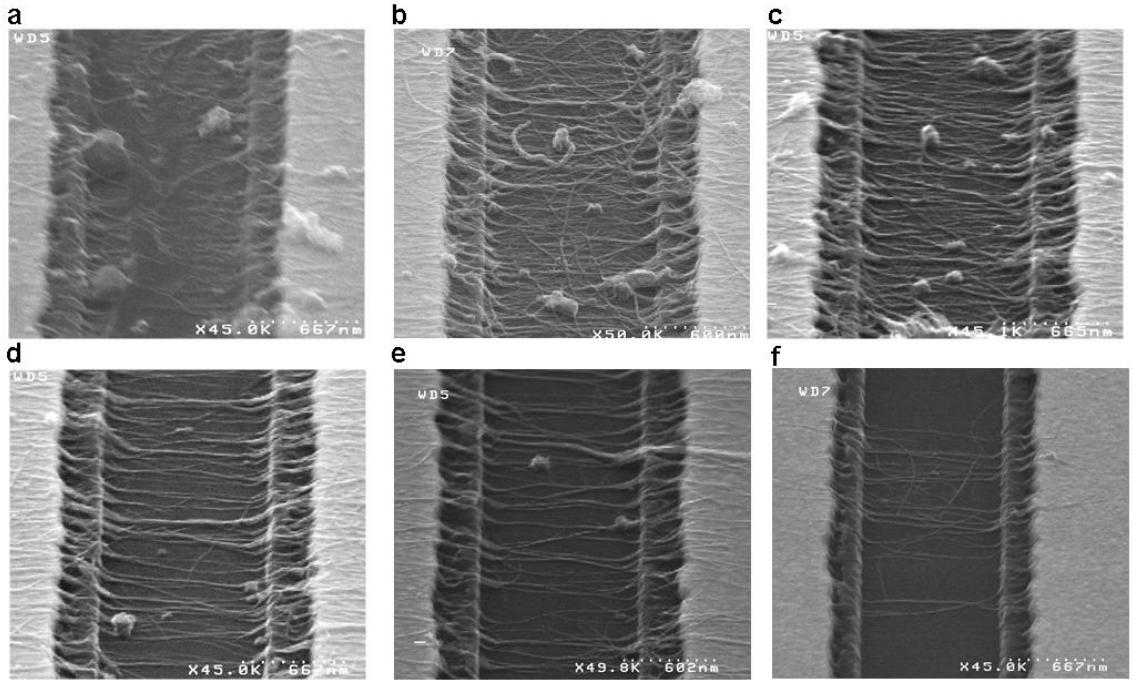


FIGURE *IV.2.13 –* *Influence de la fréquence f : la densité de nanotubes et d'impuretés déposés diminue quand la fréquence augmente. Le degré d'alignement semble augmenter. a) f=100 kHz. b) f=500 kHz. c) f=1 MHz. d) f= 3 MHz. e) f=5 MHz. f)g=10 MHz. Largeur du gap : L= 1* µm. *Conditions de dépôt :* V_{DC}*=0V,* V_{AC}*=5 Vpp, t=5 min.*

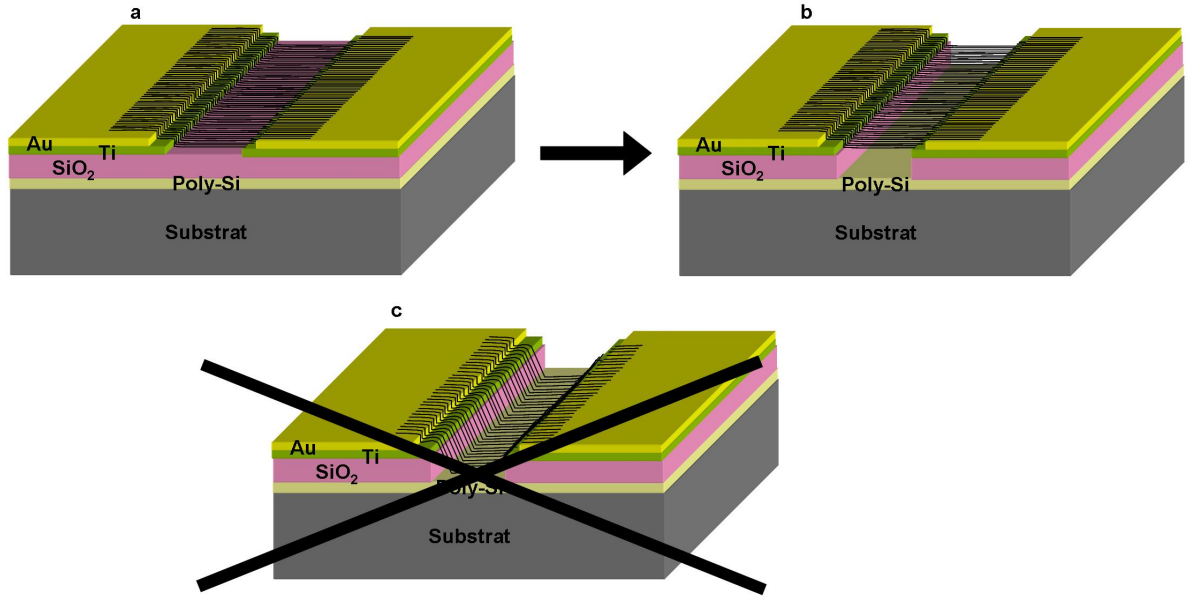


FIGURE *IV.2.14* – *Illustration des objectifs du post-traitement : a) les nanotubes posées sur un substrat doivent être b) suspendus sans c) s'affaisser au fond de la tranchée sur l'électrode d'actuation.*

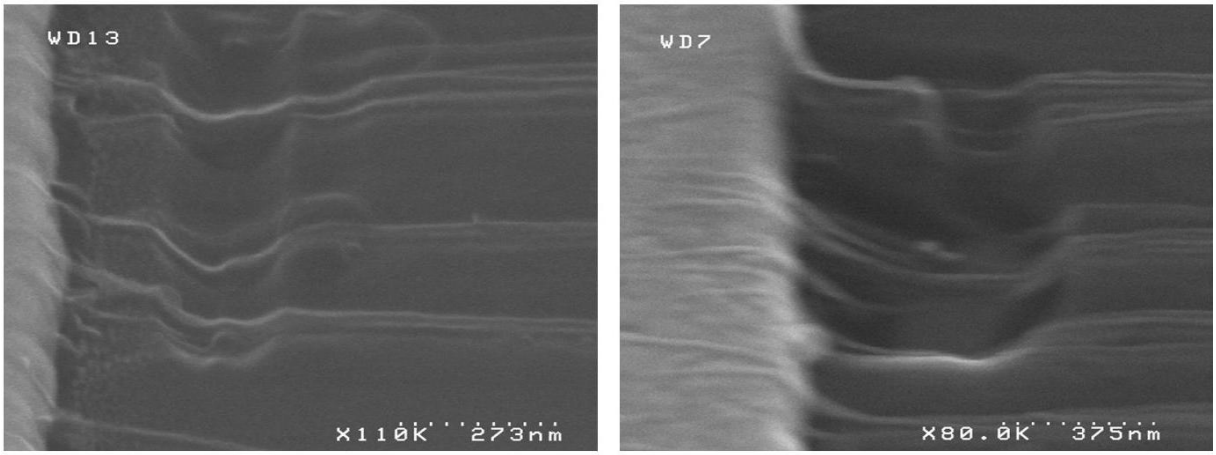


FIGURE *IV.2.15* – *Affaissement de nanotubes non ancrés dans une tranchée de SiO_2 créée par gravure HF.*

déposant directement au-dessus de cavités gravées dans du silicium. Les nanotubes restent suspendus s'ils sont posés en travers d'une cavité, alors qu'ils s'affaissent si la cavité est gravée sous eux. La suspension des nanotubes par positionnement sur substrat troué est peu reproductible et ne permet pas de contrôler la liaison mécanique avec le substrat. Elle est donc peu utilisée.

Suspension avec ancrage La fabrication de la plupart des dispositifs à nanotubes suspendus réalisés à partir de nanotubes déposés (par opposition aux dispositifs réalisés par croissance *in-situ* des nanotubes) repose sur l'ancrage des nanotubes grâce à une couche métallique posée sur leurs extrémités [Sazonova 04, Peng 06, Hierold 07, Hüttel 08]. Ainsi, les forces de résistance au glissement deviennent supérieures à la force d'interaction avec la couche sacrificielle ; on évite donc l'affaissement des nanotubes au moment de la gravure de la couche sacrificielle.

Les matériaux d'ancrage reportés sont métalliques : il s'agit par exemple de bi-couches Ti/Au [Hierold 07], Cr/Au [Sazonova 04] ou Cr/Pt [Peng 06] de 30 à 70 nm d'épaisseur totale environ. Comme les largeurs de gaps sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et que les dispositifs sont généralement réalisés puce par puce, c'est le plus souvent la lithographie *e-beam* [McCord 97] qui est utilisée pour dessiner les ancrages.

Choix des métaux d'ancrage La compatibilité des métaux d'ancrage avec l'ensemble du processus technologique est le critère essentiel dans leur choix. Deux autres critères sont parfois pris en compte, la qualité du contact électrique et la qualité du contact mécanique entre nanotubes et métal.

Pour choisir un métal qui présente un bon contact électrique avec les nanotubes, on peut se référer par exemple à la littérature sur les transistors à effet de champ à nanotubes de carbone (CNTFET). Les métaux Ti/Au dans [Kocabas 06] et Pd/Au dans [Louarn 07] sont par exemple utilisés pour assurer un bon contact électrique dans les CNTFET.

Pour optimiser l'adhésion entre les nanotubes et les électrodes, il pourrait être avantageux de choisir comme matériaux d'ancrages les catalyseurs de croissance de nanotubes, car les nanotubes ont une très bonne affinité avec ces matériaux. Les métaux concernés sont principalement Fe [Kocabas 06] et Ni [Itkis 03].

IV.2.3.2.2 Procédé mis en œuvre

Pour prévenir l'affaissement des nanotubes, nous avons choisi la méthode qui consiste à les ancrer aux électrodes par une couche métallique (fig IV.2.16).

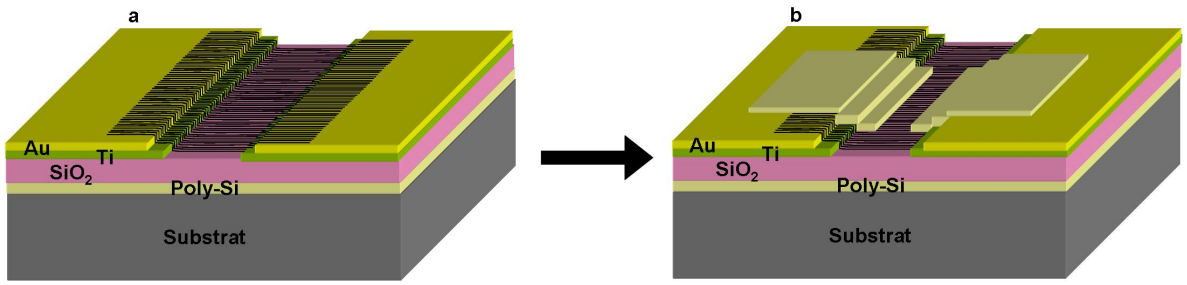


FIGURE *IV.2.16* – *Principe de l'ancrage des nanotubes. a) Nanotubes posés sur le substrat. b) Nanotubes ancrés par une couche métallique*

Les étapes technologiques ont été réalisées à la Plate-forme Technologique Amont [4] (PTA). Le procédé de réalisation des ancrages comporte les étapes suivantes (fig. IV.2.17 page ci-contre) dont les détails sont fournis en annexe § D.2.1 page 255 :

1. Mise en forme de la résine par lithographie *e-beam* (fig. IV.2.17 page ci-contre, images (1a-b-c)) :
   (a) *Spin-coating* de résine positive PMMA 4 % (fig. IV.2.17 page suivante, image 1a) ;
   (b) Exposition de la résine selon des motifs rectangulaires (fig. IV.2.17 page ci-contre, image 1b+encart en bas) ;
   (c) Révélation de la résine (fig. IV.2.17 page suivante, image 1c).
2. Evaporation d'une couche ou bicouche de métal de 50 nm d'épaisseur (fig. IV.2.17 page ci-contre, image 2).
3. *Lift-off* de la couche métallique par bain d'acétone et éventuellement sonication à faible puissance (fig. IV.2.17 page suivante, image 3).

IV.2.3.2.3 Résultats et discussion

Qualité visuelle des ancrages obtenus Des ancrages constitués des différents matériaux Al, Ni, Cr/Au et Pt ont pu être réalisés selon ce procédé sur différents circuits de test (fig. IV.2.18 page 174). Comme Al et Ni ne sont pas compatibles avec la gravure HF et que Cr/Au est de mise en œuvre plus complexe que Pt, nous avons employé de façon préférentielle le platine comme matériau d'ancrage. Tous les dispositifs montrés dans la suite ont des ancrages en Pt.

La couche métallique obtenue est visuellement de bonne qualité (homogène, sans pustule) ; elle épouse la forme des matériaux sous-jacents, en particulier les nanotubes, ce qui pourrait indiquer une bonne adhésion de la couche aux nanotubes.

Espacement entre les ancrages des ancrages Nous avons réalisé des bandes métalliques d'ancrage de largeur L supérieure à 20 µm. Nous avons testé différents espacements G entre les deux motifs rectangulaires d'ancrage (fig. IV.2.17 page suivante, en bas, paramètre G). Nous avons obtenu des motifs séparés de G=300 nm à G=2 µm. Comme les ancrages servent de masque de gravure, l'espacement des ancrages G définit aussi la largeur suspendue des membranes.

Dans l'objectif d'obtenir une membrane vibrante, le paramètre G est particulièrement important : plus G est petit, plus il est facile de suspendre la membrane (peu de surface d'interaction avec le substrat), plus la membrane vibre à haute fréquence, mais moins l'amplitude de ses vibrations est élevée. A l'inverse, plus G est grand, plus la membrane est difficile à suspendre, mais plus l'amplitude de ses vibrations est élevée, et donc facile à mesurer.

Remarquons que quand G est petit (G<1.5 µm), la dissolution de la résine située entre les ancrages peut ne pas suffire pas à décoller complètement la couche de métal posée sur la résine (fig. IV.2.19 page 174). Cette difficulté de la méthode de *lift-off* est bien connue [Patel 03]. Dans notre configuration, la sonication à faible puissance du circuit sous acétone permet le plus souvent de compléter le décollement de la couche de métal résiduelle.

Reproductibilité de l'espacement des ancrages Il peut être difficile d'obtenir de façon reproductible l'espacement G défini dans le masque de lithographie, en particulier si celui-ci est plus petit que 1,5 µm. En effet, en raison de la diffusion des électrons dans la résine insolée, des effets de proximité peuvent

4. http ://www.pta-grenoble.com

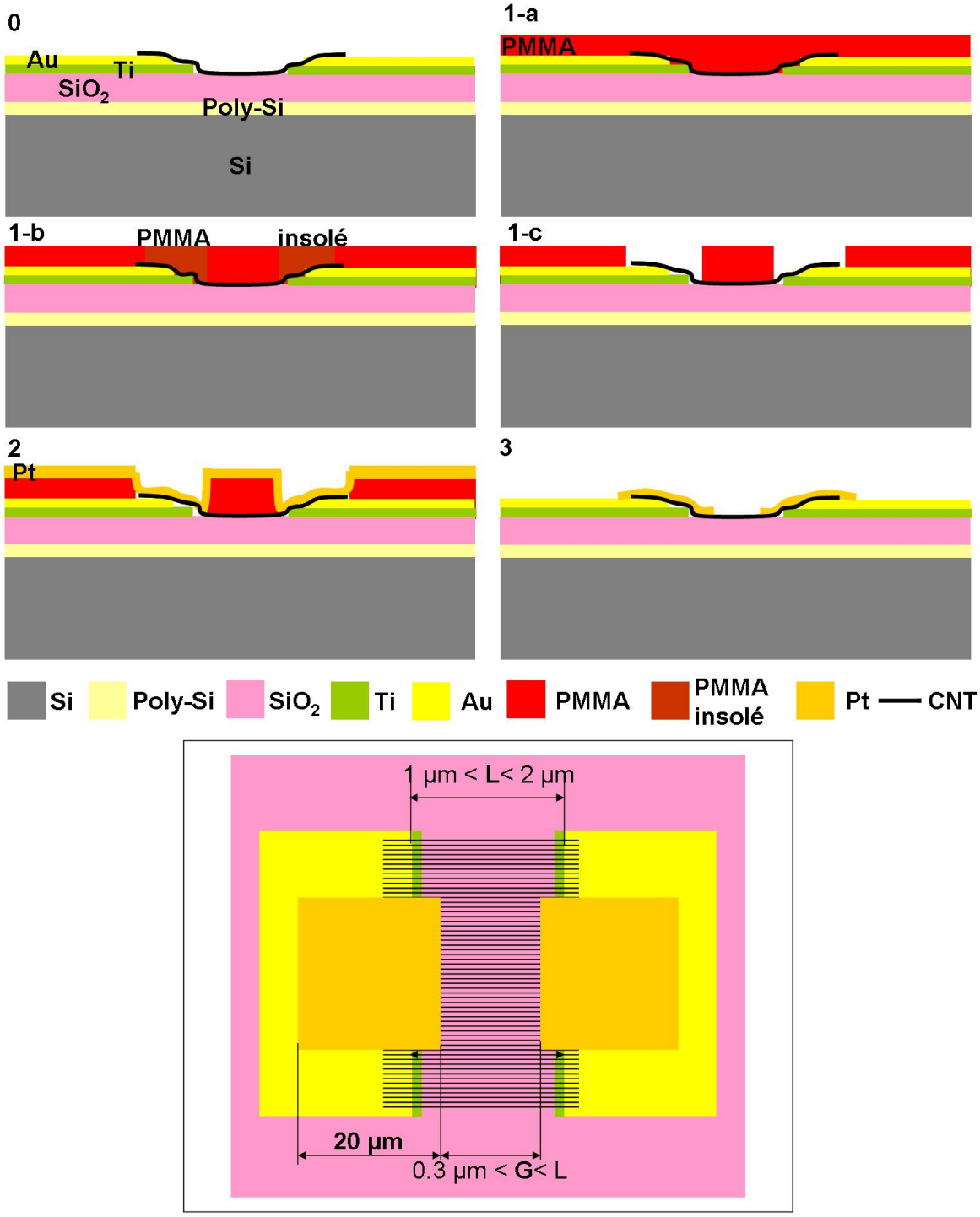


FIGURE *IV.2.17* – *Etapes d'ancrage des nanotubes. 0) Etat initial : nanotubes posés. 1) Mise en forme de la résine selon le motif dessiné dans l'encart en bas de la figure : a) Spin-coating et recuit de la résine. b) Insolation de la résine par lithographie e-beam. c) Révélation de la résine. 2) Evaporation du métal d'ancrage. 3) Lift-off du métal.*

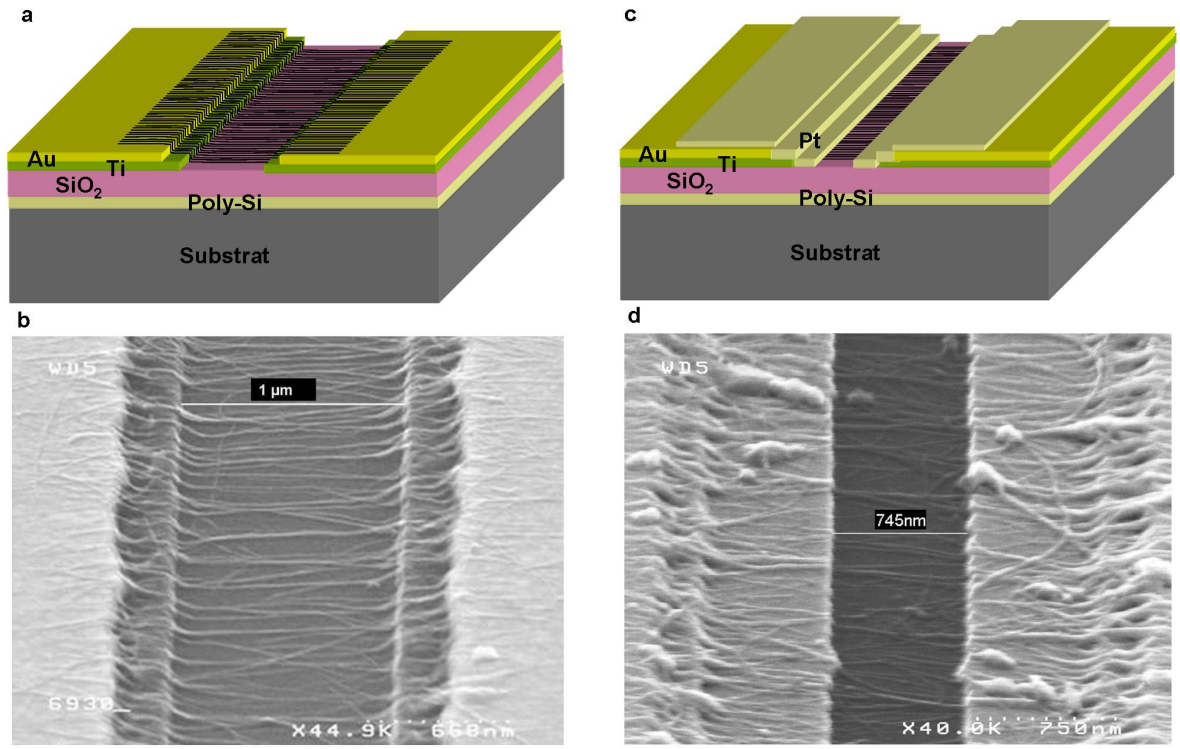


FIGURE *IV.2.18* – *Résultat du procédé d'ancrage. a) et b) Etat initial : nanotubes posés ; c) et d) Ancrage obtenu : le métal Pt déposé épouse la forme des nanotubes et la topologie de la puce (marche de Ti, puis d'Au).*

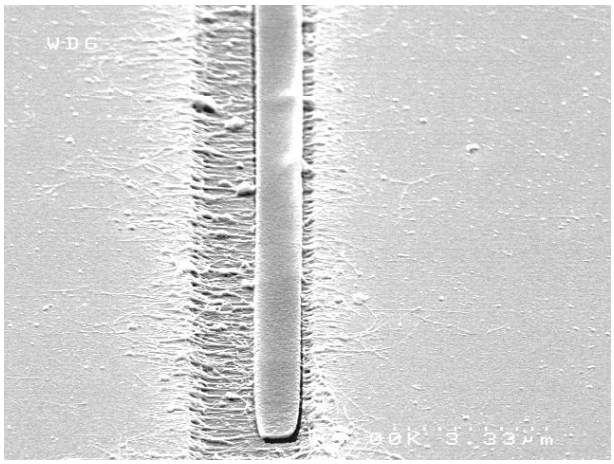


FIGURE *IV.2.19* – *Lift-off incomplet : couche de métal non décollée entre les ancrages. Une telle couche part après une très brève sonication.*

apparaître [McCord 97] : ils ont pour conséquence d'augmenter la surface réelle des motifs insolés et donc de diminuer l'espacement réel.

Dans notre cas, la dimension G peut se trouver très largement réduite par rapport à la valeur désirée ; pour des motifs d'écartement nominal G inférieur à 500 nm, le motif révélé consiste en un seul rectangle, au lieu de deux rectangles séparés, ce qui rend la membrane inutilisable.

Il est possible de limiter l'effet de proximité en adaptant géométries, doses et résines [Jacob 92]. Nous avons utilisé une approche pragmatique consistant à calibrer la réduction de largeur δG en fonction de G pour différentes tailles de motifs.

IV.2.3.2.4 Bilan de la réalisation des ancrages

Nous disposons d'un procédé opérationnel de réalisation d'ancrages métalliques. Le platine a été retenu comme métal d'ancrage. Différents espacements d'ancrage, entre 300 nm et 2 µm, ont été testés dans le but d'obtenir des membranes suspendues de largeurs différentes. La réalisation de motifs avec des petits espacements d'ancrage peut susciter des difficultés de lithographie et de *lift-off*.

IV.2.3.3 Prévention des courts-circuits : gravure des nanotubes non ancrés

Quand la couche sacrificielle est enlevée, les nanotubes hors de la zone d'angrage et positionnés à cheval sur une électrode et sur la couche sacrificielle sont susceptibles en s'affaissant de créer des courts-circuits (en pratique, une conduction parasite de résistance de l'ordre de 15 $k\Omega/$nanotube) entre l'électrode de membrane et l'électrode d'actionnement située juste sous la couche sacrificielle.

IV.2.3.3.1 Choix de la méthode

Les nanotubes en court-circuit peuvent être brûlés en imposant une forte différence de potentiel entre électrode d'actionnement et membrane. Cette technique est très salissante pour l'ensemble du circuit (sur-dépôt de débris de nanotubes) et peut causer des dommages aux lignes de connexion métalliques soumises à un courant trop intense.

Plutôt que de les brûler, nous préférons enlever les nanotubes hors de la zone d'ancrage par gravure sous plasma oxygène [Louarn 07, Lu 09] (fig. IV.2.20 page suivante). Le plasma O_2 grave très rapidement les nanotubes de carbone [Hou 08], à une vitesse environ 10 fois plus lente que les résines de lithographie [Williams 96, Williams 03]. Le plasma O_2 ne grave aucun autre des matériaux standard de la microélectronique (ni silicium, ni oxyde de silicium ni métaux usuels) et ne risque pas donc d'endommager les circuits.

Pour graver uniquement les nanotubes non ancrés et ne pas graver les nanotubes correctement ancrés, nous les protégeons par un masque de gravure en résine positive. Comme le masque de gravure en résine est gravée dix fois plus vite que les nanotubes, il faut que son épaisseur initiale soit plus de dix fois plus importante que l'épaisseur de nanotubes.

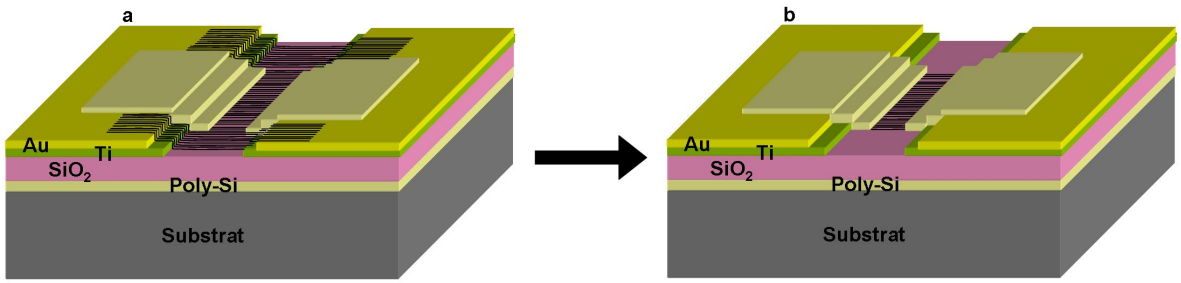


FIGURE *IV.2.20* – *Principe de prévention des courts-circuits : les nanotubes hors de la zone d'ancrage sont enlevés. a) Etat initial : nanotubes ancrés et non ancrés. b) Les nanotubes hors de la zone d'ancrage ont été enlevés. Les nanotubes ancrés restent intouchés.*

IV.2.3.3.2 Procédé mis en œuvre

Nous utilisons la résine positive PMMA comme masque de gravure des nanotubes. D'après les images MEB, nous estimons que l'épaisseur de nanotubes est largement inférieure à 50 nm (très inférieure à l'épaisseur de la couche d'ancrage de 50 nm).

Le procédé est le suivant (fig. IV.2.21 page ci-contre). Les détails sont en annexe § D.2.2 page 255 :

1. Mise en forme de la résine par lithographie *e-beam* selon des motifs rectangulaires (fig. IV.2.21 page ci-contre, image 1). La résine a une épaisseur de l'ordre de 470 nm, plus que dix fois plus importante que l'épaisseur de nanotubes à graver.

2. Plasma oxygène non focalisé pendant 20 s (fig. IV.2.21 page suivante, image 2).

3. Nettoyage de la résine à l'acétone (fig. IV.2.21 page ci-contre, image 3).

IV.2.3.3.3 Résultats

Le procédé de gravure des nanotubes par plasma O_2 est opérationnel, comme le montre l'image IV.2.22 page 178. Les nanotubes observés après dissolution de la résine semblent parfois englués dans un matériau non identifié. Il pourrait s'agir de résine résiduelle après l'étape de plasma O_2 et d'immersion dans l'acétone.

Après gravure des nanotubes, il reste à la place des nanotubes des petites particules sphériques dont la taille et la quantité n'évoluent pas avec le temps d'exposition au plasma O_2. Ces particules ne sont donc pas carbonées : il ne s'agit probablement pas de débris de nanotubes. Il pourrait s'agir de particules de catalyseurs initialement contenues dans les nanotubes. Ces particules sont présentes en petite quantité et ne semblent pas pouvoir établir de court-circuit entre les électrodes de grille et d'actionnement.

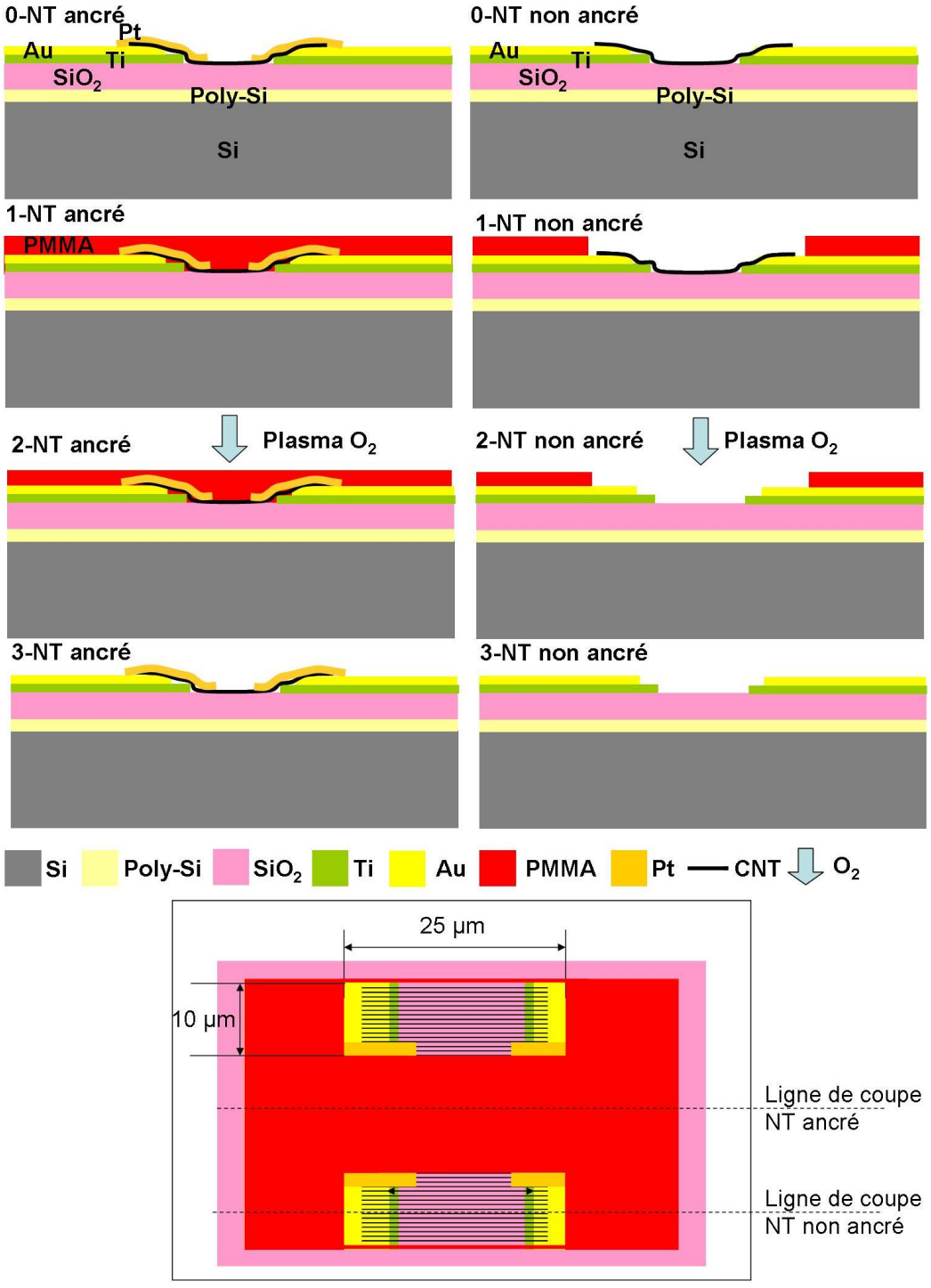


FIGURE *IV.2.21* – *Etapes de gravure des nanotubes hors de la zone d'ancrage. 0) Etat initial : nanotubes ancrés et non ancrés. 1) Mise en forme de la résine selon le motif dessiné dans l'encart en bas de la figure : les nanotubes hors de la zone d'ancrage ne sont pas masqués par la résine. 2) Gravure des nanotubes non masqués par du plasma O_2. La résine est partiellement gravée. 3) Nettoyage de la résine résiduelle.*

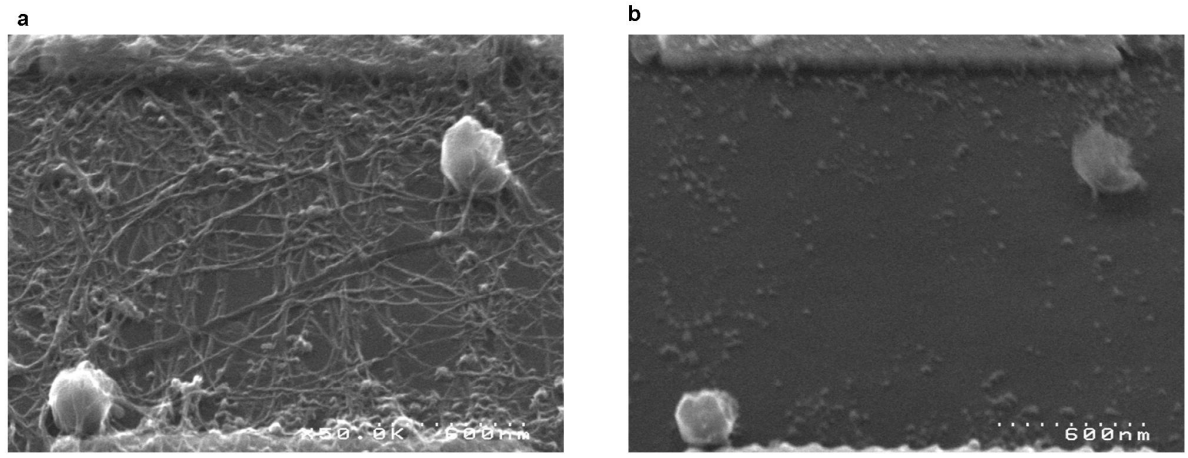


FIGURE *IV.2.22* – *Nettoyage des nanotubes au plasma O_2. a) Etat initial : nanotubes posés entre les électrodes. b) Après 20 s de plasma O_2, les nanotubes ont été gravés. Il reste de grosses impuretés métalliques et de petites particules rondes, peut-être du catalyseur résiduel. Ces petites impuretés ne disparaissent pas si on augmente le temps d'exposition, ce qui suggère qu'elles ne sont pas carbonées.*

IV.2.3.3.4 Bilan de la gravure des nanotubes non ancrés

Le procédé est opérationnel pour retirer les nanotubes non ancrés susceptibles de causer des courts-circuits après gravure de la couche sacrificielle. Les nanotubes ancrés restent bien en place après le procédé, mais ils peuvent parfois sembler englués dans un matériau inconnu.

IV.2.3.4 Suspension des nanotubes : gravure de la couche sacrificielle en SiO_2

IV.2.3.4.1 Objectif

Lors de cette étape, les nanotubes ancrés sont suspendus par gravure de la couche sacrificielle en SiO_2 (fig IV.2.23 page ci-contre). Le procédé de gravure employé doit graver le SiO_2 sans endommager les différents matériaux du circuit de tests. En particulier, le procédé doit être sélectif entre le SiO_2 et

- le substrat (Si dopé ou non),
- les matériaux d'électrode (dans notre cas, et selon les puces utilisées Pt, Ti/Au, Cr/Au, Cr/Pt ou Al/Si),
- les matériaux d'ancrage (dans notre cas, quasi systématiquement Pt)
- les nanotubes
- la résine (le plus souvent positive) utilisée comme masque de gravure quand on souhaite graver l'oxyde de façon localisée.

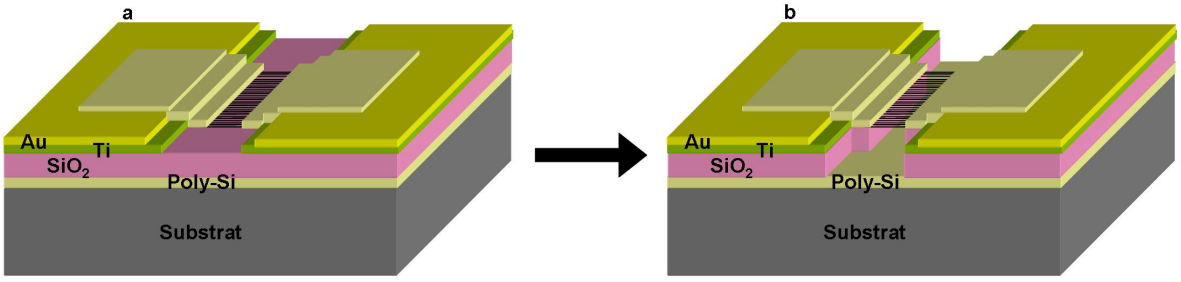


FIGURE *IV.2.23* – *Principe de suspension des nanotubes. a) Nanotubes ancrés aux électrodes. b) Suspension des nanotubes non ancrés. Les profils des bords gravés de la couche sacrificielle sont schématiques et ne visent pas à représenter des profils réels observés.*

IV.2.3.4.2 Bibliographie

Gravure humide à l'acide fluorhydrique tamponné La gravure humide du SiO_2 au HF ou au BHF, isotrope, est connue pour être particulièrement sélective par rapport au Si (gravure 10 à 1000 fois plus rapide selon les oxydes de silicium considérés et la concentration du HF). Parmi les métaux courants, le HF et le BHF gravent les métaux Titane et Aluminium, avec une vitesse de gravure élevée, et ne gravent pas, ou très lentement, les métaux Or, Argent, Cuivre, Palladium, Nitrure de Titane, Vanadium, Nobium, Tantale, Tungstene, Chrome, Mobidium [Williams 03].

La gravure humide du SiO_2 par acide fluorhydrique (HF) tamponné [5] (noté BHF) est la méthode la plus répandue pour suspendre les nanotubes de carbone [Witkamp 06, Peng 06, Minot 03].

Le BHF est plus souvent utilisé que le HF car le HF ne permet pas l'emploi de résines photo- ou électro-sensibles positives. En effet, celles-ci sont soit gravées par l'acide, soit se décollent de la surface au bout d'un court temps d'exposition sous l'effet du pH très faible de la solution d'acide [Williams 96].

Le traitement à l'acide fluorhydrique est fréquemment utilisé pour extraire des poudres de nanotubes les catalyseurs [Fonseca 98]. L'effet principal reporté à ce jour sur les nanotubes eux-mêmes consiste en leur fluoration [6] [Kim 09, Osuna 10]. La littérature ne reporte pas à notre connaissance de modifications du comportement mécanique des nanotubes liées à l'exposition à l'acide fluorhydrique.

Gravure humide au KOH La gravure humide (anisotrope) au KOH [Walters 99] est également utilisée avec des nanotubes de carbone. Le KOH ne permet pas l'emploi de masque de gravure par résine lithographiée positive [Williams 96], car le KOH grave ces résines très rapidement.

Gravure sèche par RIE La gravure sèche RIE (*Reactive Ion Etching*) du SiO_2 est également une méthode très utilisée [Williams 96] de gravure directive du SiO_2. Les gaz les plus utilisés pour la gravure du SiO_2 sont les gaz CF_4, CHF_3 et SF_6. Ils gravent le Silicium et le SiO_2 avec des vitesses comparables (50 à 100 nm/min), et gravent très lentement la plupart des métaux courants.

Pour des temps d'exposition longs, ces plasma gravent des films de nanotubes à des vitesses de l'ordre de 2 à 6 nm/min en fonction des types de nanotubes, du gaz choisi (CHF_3 ou SF_6) et des paramètres du plasma [Hou 08]. Pour des temps d'exposition courts (inférieurs à 2 min [Zhu 05]), les nanotubes

5. Il s'agit d'un mélange [NH_4F :FH], le plus souvent aux proportions 6 :1 ou 5 :1, dont le pH est proche de 7, donc beaucoup plus élevé que l'acide fluorhydrique non tamponné

6. Ouverture de défauts de surface fluorés sur les nanotubes et remplacement d'un oxygène par un fluor au niveau des défauts de surface COOH existants ; *fluorination* en anglais.

montrent de nombreux indices de fluoration des parois [Valentini 05, Plank 05] mais ne semblent pas gravés.

Pour des temps courts d'exposition au plasma, *i.e.* pour des épaisseurs faibles d'oxyde à graver, la gravure plasma pourrait donc servir d'alternative à la gravure HF ou BHF pour la suspension des nanotubes, après calibration des temps et puissances d'exposition aux plasmas. Cette méthode n'est pas décrite dans la littérature. Elle pourrait être utile quand les empilements technologiques ne permettent pas l'emploi de la gravure HF ou BHF.

IV.2.3.4.3 Procédé mis en œuvre

Deux procédés ont été développés (fig. IV.2.25 page 182).

Gravure humide Le premier procédé est fondé sur la gravure HF ou BHF de la couche sacrificielle (détail en annexe § D.2.3.1 page 255) :

1. Mise en forme de la résine par lithographie *e-beam* (fig. IV.2.25 page 182, image 1). Les motifs sont rectangulaires et forment une piscine autour de la membrane à suspendre (fig IV.2.25 page 182, en bas). La piscine de résine protège l'ensemble du SiO_2 de la puce, en dehors du motif gravé. Au niveau de la membrane de nanotubes, c'est le métal des ancrages lui-même qui sert de masque de gravure. C'est donc l'écartement *G* entre les ancrages qui détermine la largeur suspendue de la membrane.

2. Gravure BHF ou gravure HF (fig. IV.2.25 page 182, image 2). Si la gravure est effectuée au HF, les étapes 1 et 3 ne sont pas réalisées, puisque l'exposition au HF occasionne de toute façon le décollement du masque de résine.

3. Nettoyage de la résine à l'acétone (fig. IV.2.25 page 182, image 3) .

Gravure sèche Une méthode alternative pour la réalisation de l'étape 2 du procédé a été développée car certains des dispositifs contiennent du titane comme couche d'accroche des électrodes en or. Nous avons vérifié que la gravure HF n'est pas utilisable sur ces dispositifs, car elle cause l'effondrement des électrodes par gravure latérale de la couche d'accroche en titane (fig IV.2.24 page suivante).

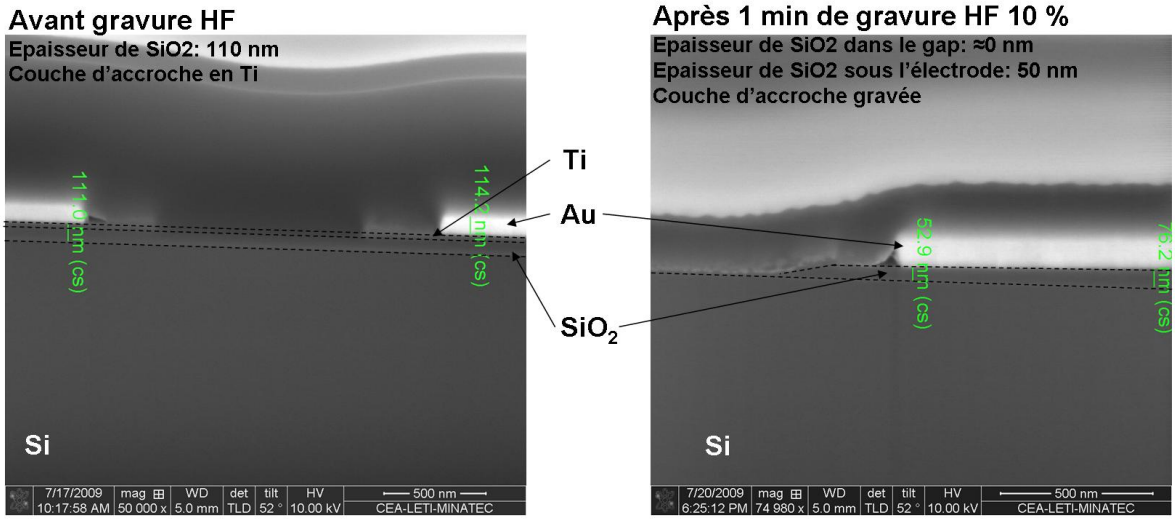


FIGURE *IV.2.24* – *Affaissement des électrodes Ti/Au sous l'effet de la gravure HF. A gauche, empilement technologique avant gravure, avec 110 nm de SiO_2 sous l'électrode Ti/Au. A droite, empilement technologique après 1 min de gravure HF 10 % : Dans le gap, l'oxyde est entièrement gravé ; le HF a pénétré sous les électrodes jusqu'à une grande distance du gap, gravant partiellement l'oxyde et causant l'affaissement de l'électrode. Observation par coupe FIB (Focused Ion Beam) : les couches de TEOS et W sont déposées au dessus de la zone étudiée avant réalisation de la coupe pour garantir l'intégrité de l'empilement technologique après la coupe (réalisation et images : Jean-Marc Fabbri).*

Pour graver l'oxyde sans endommager les électrodes, nous utilisons un procédé de gravure RIE sous plasma CHF_3 focalisé (*cf.* annexe § D.2.3.2 page 256). Ce procédé, qui remplace l'étape 2 (gravure humide) du procédé précédent, n'a pas été testé avec un masque de gravure en résine (étapes 1 et 3).

IV.2.3.4.4 Résultats et discussion

Indicateurs de suspension Le procédé de libération de plusieurs membranes par gravure HF et par gravure RIE est opérationnel (fig. IV.2.26 page 184). La suspension des nanotubes est déterminée sur les images MEB au moyen des deux indicateurs principaux suivants :

- niveaux de gris, contraste et ombre : le contraste entre les nanotubes et le fond est différent quand les nanotubes sont posés et quand ils sont suspendus ; le fond apparaît souvent gris foncé ou noir quand les nanotubes sont suspendus, au lieu de gris clair quand ils sont posés ; nous observons parfois l'ombre des nanotubes sur le fond.
- courbure des nanotubes : les nanotubes posés épousent la topologie du substrat, car ils sont flexibles. Ils sont donc droits au fond du gap et présentent une courbure très importante sur les bords du gap, au niveau de l'interface ancrage-gap. Au contraire, les nanotubes suspendus ne présentent pas cette courbure marquée sur les bords du gap. Ils sont droits sur toute leur longueur ou présentent une légère flèche.

Ces deux indicateurs suffisent en général à vérifier la suspension de membranes peu denses en nanotubes. Pour les membranes très denses, où le fond du gap n'est pas toujours visible et où l'on ne peut être sûr que l'acide fluorhydrique ou le plasma CHF_3 aient pénétré, ces indicateurs peuvent ne pas suffire pour

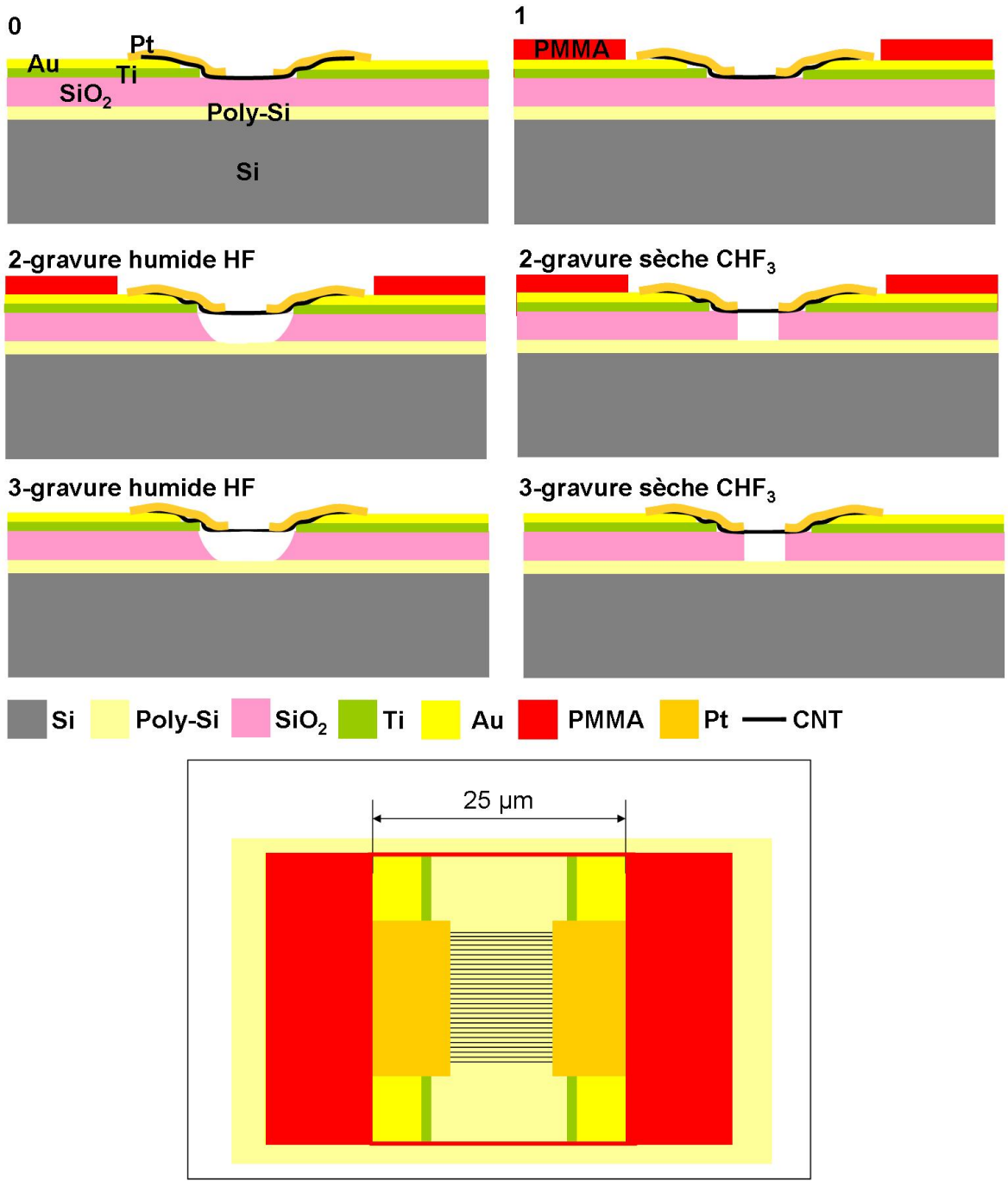


FIGURE *IV.2.25* – *Etapes de libération de la membrane. 0) Etat initial : nanotubes ancrés. 1) Mise en forme de la résine selon le motif dessiné dans l'encart en bas de la figure. 2) Gravure de la couche sacrificielle en SiO_2 : la gravure HF est isotrope ; la gravure RIE CHF_3 est directive. 3) Nettoyage de la résine résiduelle.*

conclure sur la suspension : des caractérisations complémentaires, décrites plus loin (§ IV.3.4 page 207), sont alors nécessaires pour confirmer la suspension des membranes.

Gravure latérale Dans le cas de la gravure humide par acide fluorhydrique, ces caractérisations indiquent une gravure latérale très importante de la couche sacrificielle sous les ancrages, qui servent de masques de gravure (de l'ordre de 500 nm de chaque côté, pour une exposition de 5 min au HF 10 %).

Dans le cas de la gravure sèche, les largeurs suspendues mesurées correspondent ou sont légèrement inférieures à l'écartement des ancrages tel que mesuré au MEB.

***Coating* des nanotubes** Les nanotubes semblent englués (*coated*) dans un matériau non identifié. Ce *coating* a été observé sur des circuits n'ayant pas subi la gravure O_2 des nanotubes non ancrés. Ce *coating* a donc une autre origine que celui qui est observé à la suite du traitement des circuits par plasma O_2 (§ IV.2.3.3.3 page 176).

Il pourrait s'agir d'une conséquence visible de la fluoration des nanotubes sous l'effet de la gravure, ou d'une couche de résine résiduelle, peu visible ou invisible avant gravure et qui deviendrait visible après gravure de la couche sacrificielle en raison de son opacité.

IV.2.3.4.5 Bilan de la gravure de la couche sacrificielle

Nous avons développé deux procédés de gravure de la couche sacrificielle en SiO_2 qui permettent la suspension de nanotubes. Différents indicateurs indiquent sur les images MEB la bonne suspension des nanotubes. Ceux-ci sont englués dans un matériau non identifié qui pourraient influencer leur comportement mécanique après suspension.

IV.2.3.5 Conclusion sur le post-traitement des dépôts

Nous maîtrisons les étapes de post-traitement qui sont nécessaires à la suspension des nanotubes. Il s'agit de l'ancrage des nanotubes, le nettoyage des nanotubes non ancrés et la libération des nanotubes. Plusieurs membranes suspendues de nanotubes ont ainsi été réalisées. Leurs caractérisations, présentées dans le chapitre suivant (§ IV.3 page 185, permettront d'évaluer dans quelle mesure elles répondent au cahier des charges initial.

IV.2.4 Conclusion sur la réalisation des dispositifs

Nous avons sélectionné le processus technologique le mieux adapté à nos objectifs et à nos moyens concrets de réalisation. Par une technique de diélectrophorèse, nous déposons des nanotubes en solution de façon dense et bien alignée sur un substrat ; ensuite, plusieurs étapes de post-traitement permettent de suspendre les nanotubes.

Par imagerie MEB, nous montrons que nous avons réalisé des membranes suspendues et denses de nanotubes de carbone alignés. Pour compléter ces observations MEB et surtout vérifier la compatibilité des dispositifs réalisés au cahier des charges, nous avons mis en œuvre d'autres types de caractérisations, qui sont présentées dans le chapitre suivant.

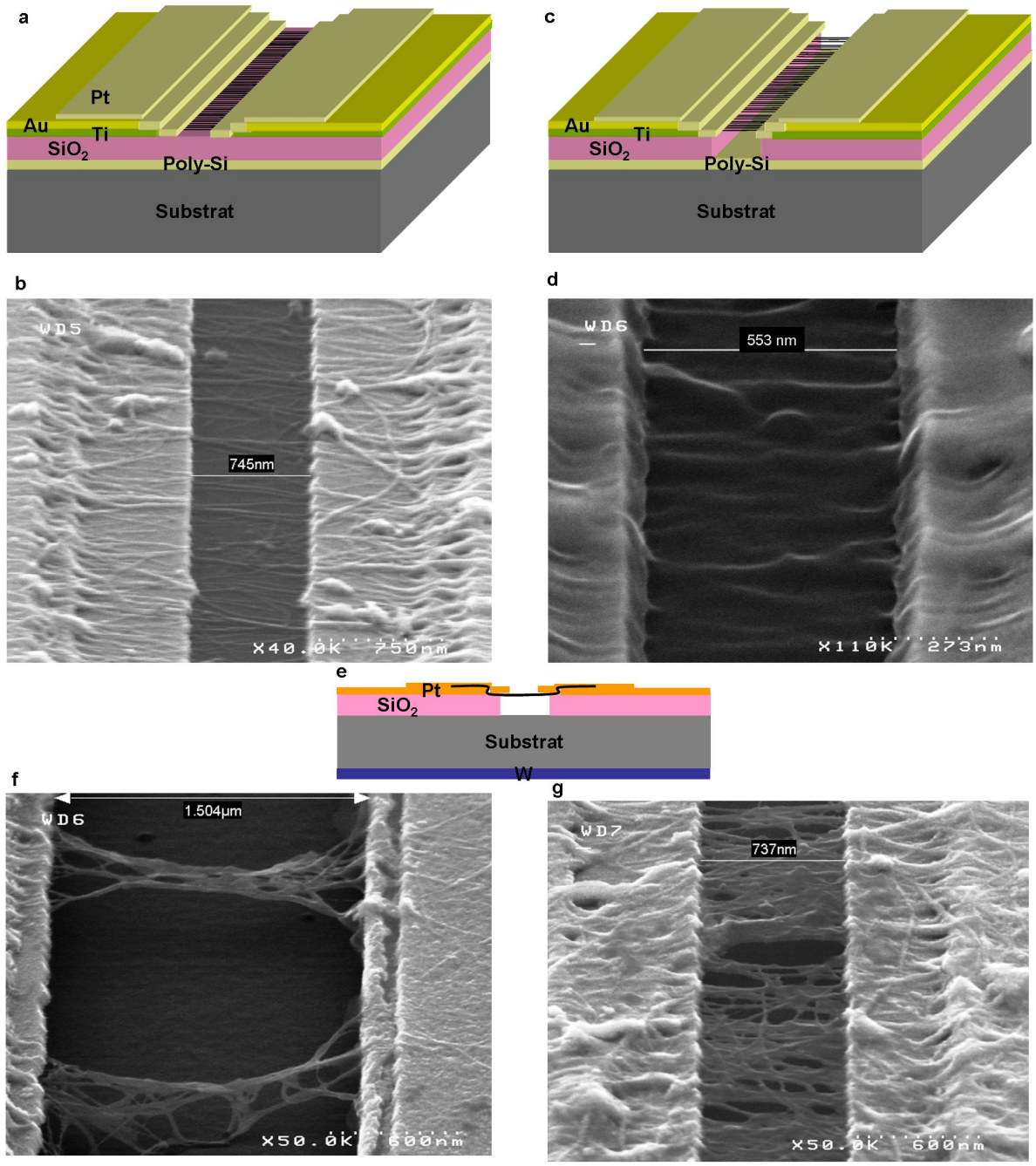


FIGURE *IV.2.26* – *Libération des membranes. a) Schéma et b) Image MEB de l'état initial : dispositif après ancrage des membranes. c) Schéma et d) Image MEB du dispositif après libération RIE. Les nanotubes sont englués, probablement suite à leur fluoration sous l'effet du plasma CHF_3. e) Schéma et f), g) Images MEB du dispositif après gravure HF (non tamponné) : e) empilement technologique ; f) poutres de nanotubes ; g) membranes de nanotubes.*

Chapitre IV.3

Caractérisation des dispositifs

IV.3.1 Introduction

La partie précédente a décrit le procédé de réalisation des membranes suspendues de nanotubes et les résultats obtenus. En particulier, l'imagerie MEB indique qualitativement la réalisation de membranes suspendues denses de nanotubes de carbone alignés. Le présent chapitre vise à compléter ces observations qualitatives par des informations quantitatives, afin de mieux comprendre les objets réalisés et déterminer leur degré d'avancement par rapport aux critères d'évaluation proposés au paragraphe IV.1.2 page 149.

Les caractérisations entreprises sont les suivantes :

- Caractérisations morphologiques : évaluation de densité et de degré d'alignement par traitement d'images MEB ; évaluation d'épaisseur par imagerie AFM ; preuve de suspension des membranes par contact sous pointe AFM.
- Caractérisations mécaniques : évaluation du module d'Young par contact sous pointe AFM
- Caractérisations vibratoires : réponse fréquentielle d'une membrane en mode quasi-statique et dynamique basse-fréquence évaluée par vibrométrie laser-doppler et par mesures électriques (préliminaires) avec amplification proche-capteur.

Dans le cadre des travaux présentés ici, ces méthodes permettent d'évaluer la qualité des réalisations technologiques par rapport aux critères d'évaluation applicatifs définis au § IV.1.2 page 149 et par rapport à l'état de l'art.

IV.3.2 Organisation des dépôts de nanotubes

IV.3.2.1 Introduction

Le chapitre « Réalisation », et en particulier le paragraphe § IV.2.2 page 153 « Dépôt des nanotubes », souligne la difficulté de comparer « à l'œil » l'alignement et la densité de différents dépôts de nanotubes. Le présent paragraphe applique aux images MEB des dépôts une méthode quantitative d'évaluation de l'alignement et de la densité. Cette technique permet de comparer les réalisations à l'état de l'art, d'évaluer leur qualité par rapport au cahier des charges et de proposer des pistes d'optimisation.

L'alignement des dépôts de nanotubes est caractérisé par les méthodes suivantes :

- Emploi d'ondes électromagnétiques polarisées : le dépôt est exposé à une onde électromagnétique polarisée. L'intensité du faisceau réfléchi ou transmis est mesurée en fonction de l'angle entre le polariseur et l'axe du dépôt. Si le dépôt est aligné, l'intensité varie en fonction de l'angle : elle est maximale quand le polariseur et les nanotubes sont parallèles ; minimale quand ils sont

orientés selon un angle de 90°. Le degré d'alignement peut être quantifié par un paramètre d'ordre, souvent exprimé sous forme d'une fonction linéaire de $< cos^2(\alpha) >$ [Lagerwall 07]. Dans cette expression, α désigne l'ensemble des orientations de tout ou partie des objets déposés par rapport à une axe privilégié. Les intensités maximales et minimales du faisceau sont reliées au nombre $S =< \frac{3}{2}cos^2(\alpha) > -\frac{1}{2}$ par les relations $D = \frac{I_{//}}{I_p}$ et $S = \frac{D-1}{D+2}$ [Lagerwall 07].

- Comptage nanotube par nanotube : chaque nanotube d'une image du dépôt est identifié et son orientation moyenne évaluée. Les résultats sont donnés sous forme d'une distribution angulaire de nanotubes [Russell 06], dont est extrait un paramètre d'ordre (en général une fonction linéaire de $< cos^2(\alpha) >$) [Dierking 04].

La méthode d'analyse des dépôts développée devra donc permettre d'extraire des images un paramètre d'ordre comparable à la quantité $< cos^2(\alpha) >$ usuellement utilisée comme paramètre d'ordre.

La densité de nanotubes est souvent évaluée en nombre de nanotubes ou en nombre de faisceaux de nanotubes par unité de longueur de motif. Elle est déterminée par comptage à l'œil sur images MEB [Lu 09] ou AFM [Li 07]. Il n'est pas clairement explicité si tous les nanotubes sont comptés, ou bien uniquement les nanotubes traversant. De façon générale, la littérature donne très peu de détails sur les méthodes de comptage employées.

IV.3.2.2 Méthode de traitement d'images

Nous souhaitons extraire d'un grand nombre d'images MEB de dépôts de nanotubes des informations sur la qualité de l'alignement et la densité des dépôts réalisés. Nous employons pour cela un code de traitement d'images spécialement développé pour cette problématique. Nous présentons dans le présent paragraphe les principales caractéristiques de la méthode. Pour ne pas alourdir la lecture, les détails de la méthode et de son étalonnage sont fournis en annexe (§ E page 257).

IV.3.2.2.1 Images à traiter

Nous disposons d'un ensemble d'environ 1200 images prises sur environ 110 motifs sur lesquels nous avons effectué un dépôt par diélectrophorèse. Le nombre d'images par dépôt varie entre 1 (quand le dépôt de nanotubes sur le motif considéré a échoué) et 20. Nous souhaitons extraire de ces images de façon systématique des informations sur la densité et le degré d'organisation des dépôts.

L'image IV.3.1 page suivante est typique des images à traiter :

- Le motif est vertical. Il est constitué par deux électrodes en Au et leur couche d'accroche en Ti qui forment deux marches de part et d'autre de la couche sacrificielle en SiO_2 [1] (fig. IV.2.7 page 163).
- L'échantillon est incliné de 45° par rapport à l'axe du faisceau électronique (fig. IV.3.2 page suivante). Cette inclinaison est nécessaire pour observer les nanotubes car elle permet d'obtenir du contraste entre arrière-plan et nanotubes.
- Le fond du gap (SiO_2) apparaît gris foncé voire noir ; les nanotubes sont d'un gris plus clair avec une texturation de surface ; le métal d'électrode (Au) est gris clair. Le contraste est en général faible entre le fond du gap et les nanotubes. Le grossissement, la netteté et la distribution de niveaux de gris varient image par image. Les images peuvent être bruitées.
- Les nanotubes et faisceaux de nanotubes [2] sont globalement horizontaux, mais certains sont en travers. En raison de leur flexibilité, l'orientation des nanotubes par rapport au gap peut dépendre de la position le long des nanotubes. Les nanotubes peuvent traverser ou non le gap. Ils n'ont pas

1. Nous appelons *gap* la région du motif comprise entre les électrodes

2. Dans la suite de ce chapitre, pour alléger les tournures, le terme nanotube est utilisé à la fois pour désigner des nanotubes isolés et des nanotubes en faisceaux, sauf précision contraire.

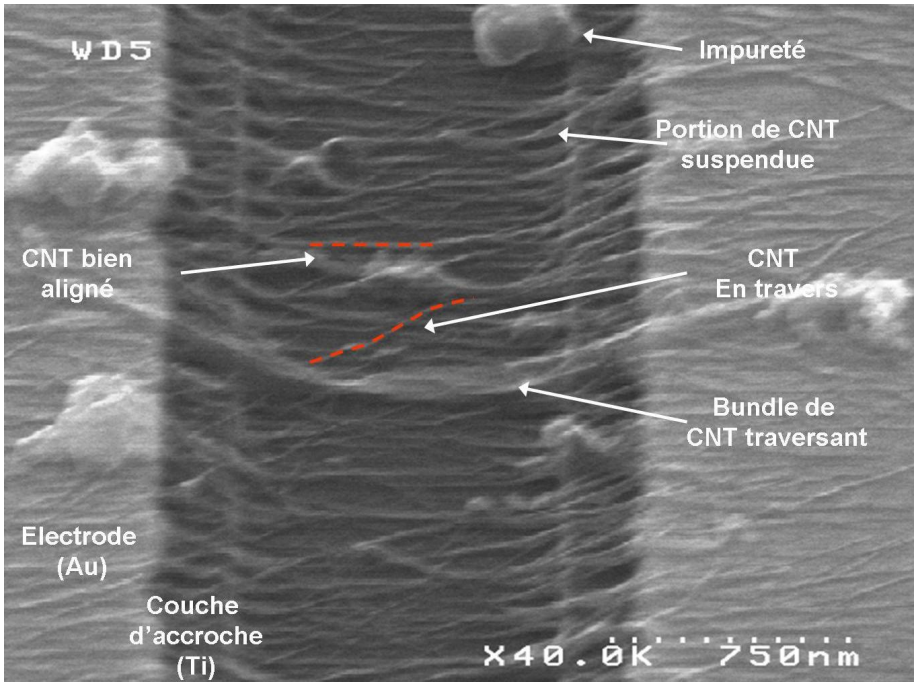


FIGURE *IV.3.1* – *Image caractéristique des dépôts de nanotubes*

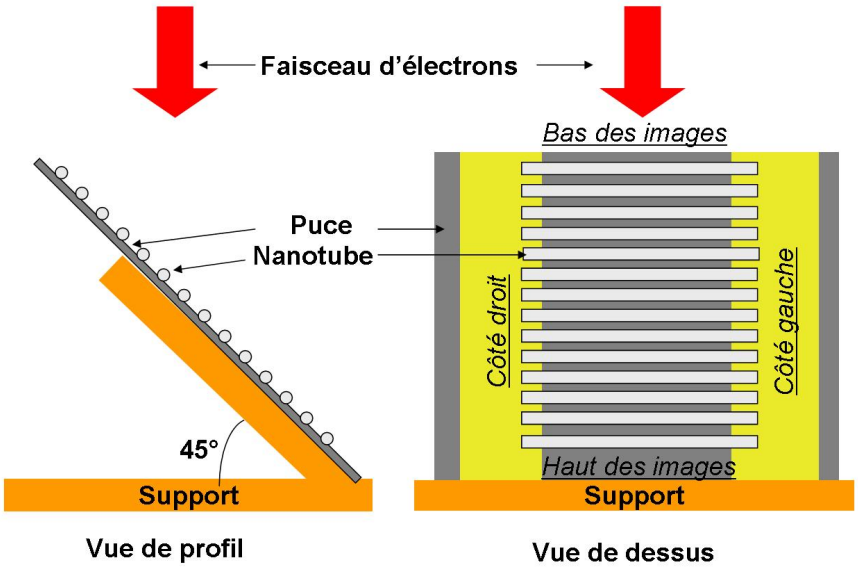


FIGURE *IV.3.2* – *Schéma d'observation des échantillons : l'échantillon est incliné de 45° par rapport à l'horizontal. L'axe du motif est vertical. Le haut des motifs apparaît en bas sur les images.*

tous la même largeur. Ils présentent souvent des pattes d'oies sur les bords du gap. La topologie des bords du gap cause une suspension des nanotubes sur quelques nanomètres.

- Des impuretés sont présentes.

Sur ces images complexes, il semble donc très difficile d'estimer le nombre de nanotubes « à l'œil » sans assistance numérique. L'orientation moyenne des nanotubes n'est pas facilement identifiable non plus, car les nanotubes sont susceptibles de présenter plusieurs orientations sur leur longueur.

Pour évaluer quantitativement et systématiquement la densité et le degré d'alignement des nombreuses images disponibles, nous avons développé, évalué et mis en œuvre une méthode numérique d'analyse d'images. Nous présentons ici le principe de la méthode et les résultats qu'elle a fournis.

IV.3.2.2.2 Méthode de traitement d'image

Le bruit des images et le faible contraste constituent des obstacles importants au développement d'une méthode de traitement d'images, car ils rendent difficile la reconnaissance des nanotubes. La méthode développée surmonte ces difficultés en amplifiant par différentes méthodes complémentaires le contraste entre nanotubes et fond. De façon générale, ces méthodes d'amplification du contraste exploitent l' anisotropie des nanotubes.

Les étapes principales du traitement sont les suivantes (*cf.* annexe § E.1 page 257) :

- Débruitage préliminaire des images par diffusion anisotrope,
- Troncature des images pour analyser uniquement l'intérieur du *gap* (figs. IV.3.3 et IV.3.4 page ci-contre, image a),
- Reconnaissance des nanotubes et extraction de leur squelette (fig. IV.3.4 page suivante, images b et c)
- Détermination des orientations des nanotubes (fig. IV.3.4 page ci-contre, image d)

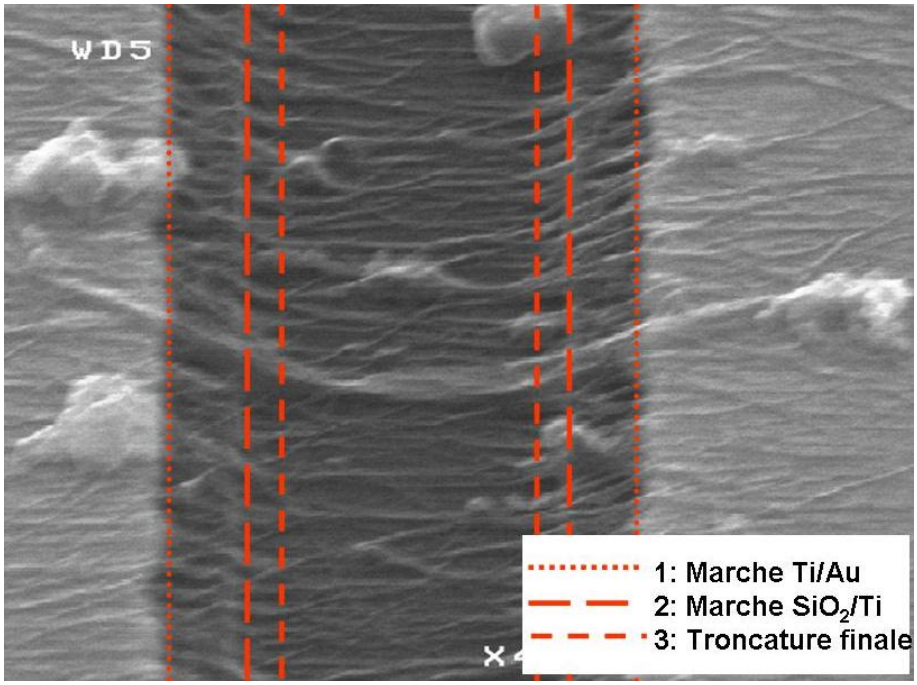


FIGURE *IV.3.3* – *Troncature de l'image pour supprimer les électrodes et les marches de Titane*

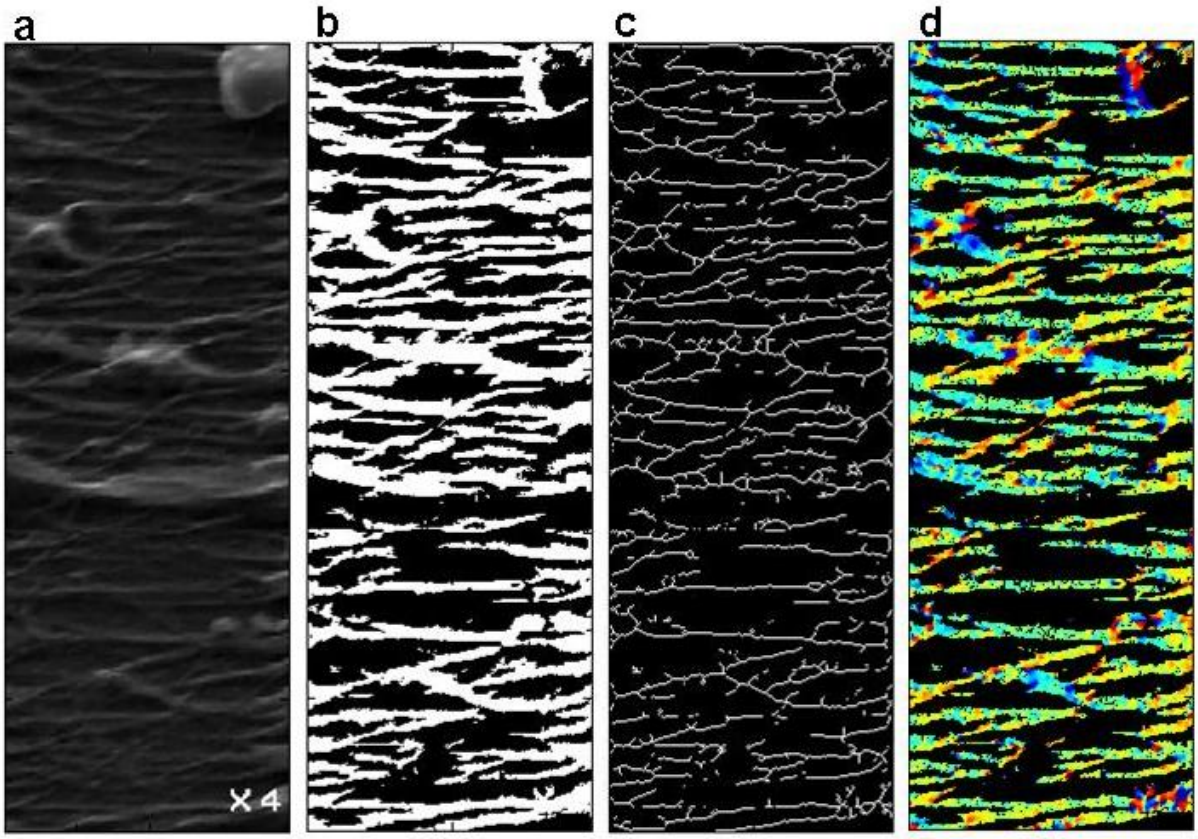


FIGURE *IV.3.4* – *Extraction des nanotubes : A partir de (a) l'image initiale tronquée on extrait (b) les nanotubes, (c) leur squelette, et (d) leurs orientations.*

A l'issue du traitement, nous disposons pour chaque image des informations suivantes :

- Identification des pixels de nanotubes,
- Identification du squelette des nanotubes,
- Distribution des orientations de la tangente au squelette, exprimée en pourcentage du nombre de pixels du squelette. Cette distribution angulaire donne le pourcentage de pixels du squelette dont la tangente a une orientation comprise entre l'angle α et $\alpha + \frac{180}{256}$, pour 256 valeurs du paramètre α compris entre $90° < \alpha < 90°$.

IV.3.2.2.3 Exploitation des informations fournies par la méthode

La méthode fournit des informations en nombre de pixels. Nous les convertissons en informations physiques.

Densités surfacique et linéique de nanotubes La densité surfacique d représente le taux de couverture de la surface par des nanotubes. Elle est égale au rapport du nombre total de pixels de nanotubes sur le nombre de pixels total du gap (eq. IV.3.1).

$$d = \frac{Surface\ NT\ (pix)}{Surface\ Gap\ (pix)} \tag{IV.3.1}$$

La densité linéique de nanotubes N_l est définie comme le nombre de nanotubes par unité de longueur de gap. Pour le déterminer, nous évaluons d'abord le nombre moyen N de nanotubes du gap. Il s'agit du nombre de pixels du squelette divisé par la largeur du gap en pixels. La densité linéique s'en déduit naturellement (eq. IV.3.1 page précédente). C'est la densité linéique, exprimée en nanotubes/µm, qui est le plus souvent utilisée dans la littérature.

$$N = \frac{Longueur\ Squelette\ NT\ (pix)}{Largeur\ Gap\ (pix)}, \quad N_l = \frac{N}{Longueur\ Gap\ (nm)} \tag{IV.3.2}$$

La définition de ces deux grandeurs est illustrée par la figure IV.3.5.

Notons que si le dépôt est idéal, c'est à dire s'il est composé de nanotubes espacés d'un pas régulier e, de même largeur l et traversant horizontalement le gap, les densités surfaciques et linéiques sont respectivement égales à $d = \frac{l}{e}$ et $N_l = \frac{1}{e}$. Dans ce cas idéal, densité surfacique d et linéique N_l sont donc reliées par la relation $N_l = \frac{d}{l}$.

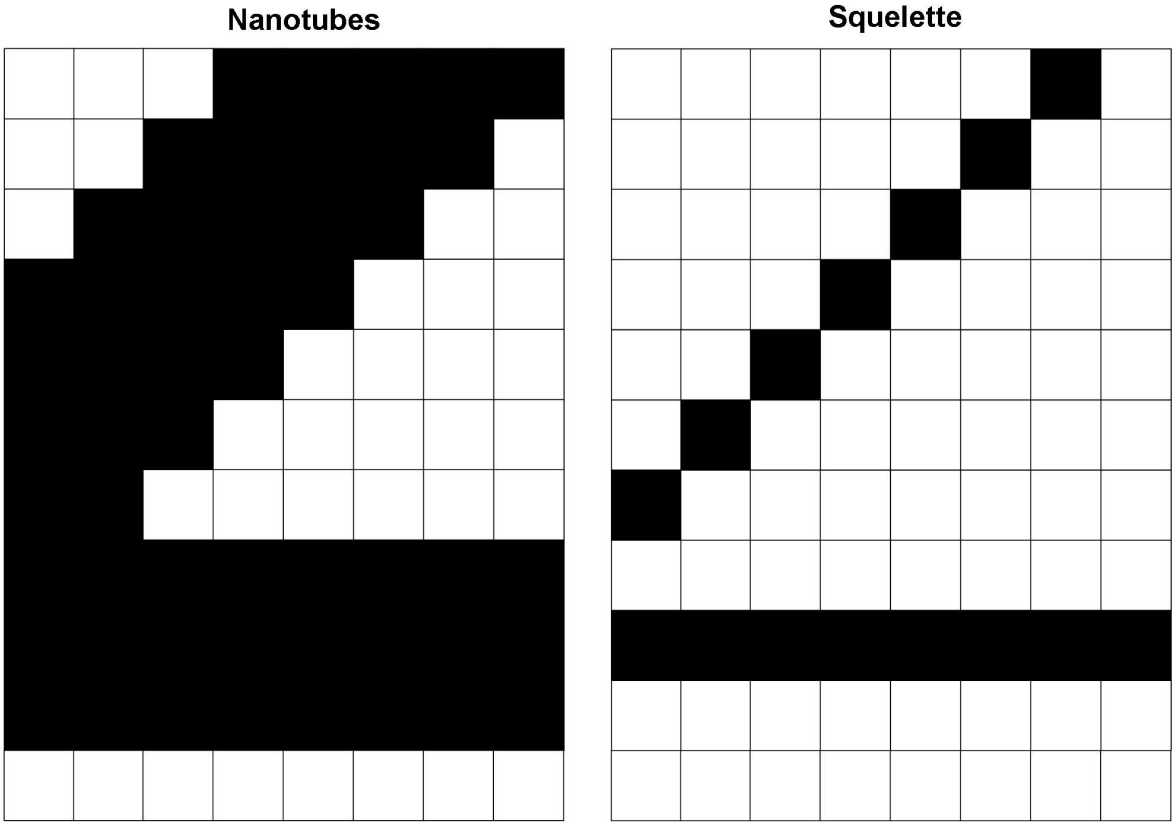


FIGURE *IV.3.5* – *Définition de la densité surfacique et linéique : illustration sur une image de 8 x 11 pixels. a) Deux nanotubes : un nanotube horizontal de 8 pix. de long et 2.25 pix. de large ; un nanotube d'angle projeté 45°, de 6 pix. de long et de 5 pix. de large. La surface de nanotubes est de 53 pix^2. La densité surfacique est donc de 53/88=0,6. b) Squelette des deux nanotubes. La longueur du squelette est de 15 pixels. Le nombre de nanotubes est égale à 15/8=1,875 $\approx$ 2, ce qui valide la définition (eq. IV.3.1 page précédente).*

Paramètre d'ordre En raison de l'inclinaison de l'échantillon par rapport au faisceau électronique, chaque pixel de nanotube de l'image correspond à une longueur réelle de nanotube qui dépend de l'orientation de la tangente au squelette. La distribution angulaire de nanotubes exprimée en pourcentage de pixels de squelette, telle que fournie par la méthode de traitement d'images, n'a donc de sens que par rapport à l'image projetée, pas par rapport à l'objet réel.

Pour obtenir des informations sur l'objet réel, nous convertissons la distribution angulaire $p(\alpha)$ exprimée en pourcentage de pixels du squelette en une distribution angulaire $q(\alpha)$ exprimée en pourcentage de longueur du squelette. Cette nouvelle distribution angulaire donne le pourcentage de longueur de squelette dont la tangente a une orientation comprise entre l'angle α et $\alpha + \frac{180}{256}$, pour 256 valeurs du paramètre α compris entre $90° < \alpha < 90°$.

Les distributions obtenues sont typiquement gaussiennes (fig. IV.3.6 page suivante). La distribution en longueur de squelette a un écart-type plus important que la distribution angulaire en pixels, car la projection a tendance à aplatir les angles.

Nous notons $s = \sqrt{< \alpha^2 >}$ l'écart-type d'une distribution angulaire $q(\alpha)$ en longueur du squelette. Nous observons sur des images de dépôts que l'écart-type s augmente quand le désordre du dépôt associé augmente. Le paramètre s semble donc un bon candidat pour caractériser le degré d'alignement des dépôts. Dans la littérature, c'est plutôt le paramètre $S =< cos^2(\alpha) >$ qui est employé, pour des raisons liées à la méthode de mesure usuelle qui implique des expériences d'optique polarisée.

Pour choisir avec lequel de ces deux paramètres il est souhaitable de travailler, nous calculons la relation entre l'écart type σ et le paramètre d'ordre S dans le cas d'une distribution gaussienne (fig. IV.3.7 page suivante). Entre 22° et 52° d'écart type s de la distribution angulaire, la relation entre S et σ est *quasi*-linéaire. Aux valeurs inférieures d'écart-type, le paramètre s varie plus rapidement que S et est donc plus sensible que S.

Ainsi, l'emploi de S et de s est donc équivalent entre 22° et 52°. Pour des valeurs d'écart type plus faibles (dépôts très bien alignés), l'emploi de s est préférable. De plus, le paramètre s est plus facile à interpréter en termes de répartition angulaire.

Dans la suite, nous préférerons donc utiliser le paramètre s comme paramètre de caractérisation des dépôts de nanotubes. La relation entre S et s pour des distributions angulaires gaussiennes permettra de comparer aisément les valeurs de s obtenues aux résultats présentés dans la littérature.

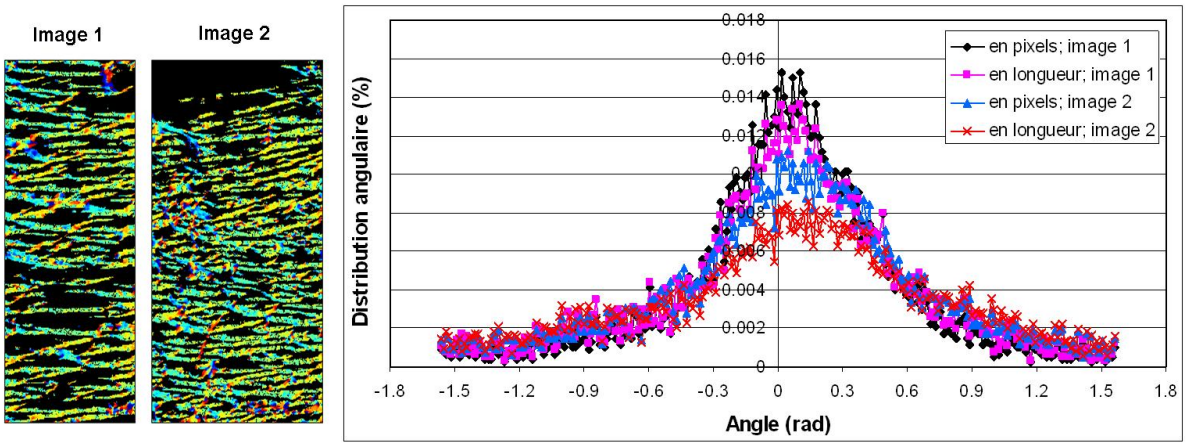


FIGURE *IV.3.6* – *Distribution angulaire en pourcentage du nombre de pixels du squelette et en pourcentage de la longueur totale du squelette pour deux images. L'image 1 présente un dépôt mieux aligné que l'image 2. La distribution angulaire en longueur du squelette a un écart type plus important que la distribution en pixels du squelette.*

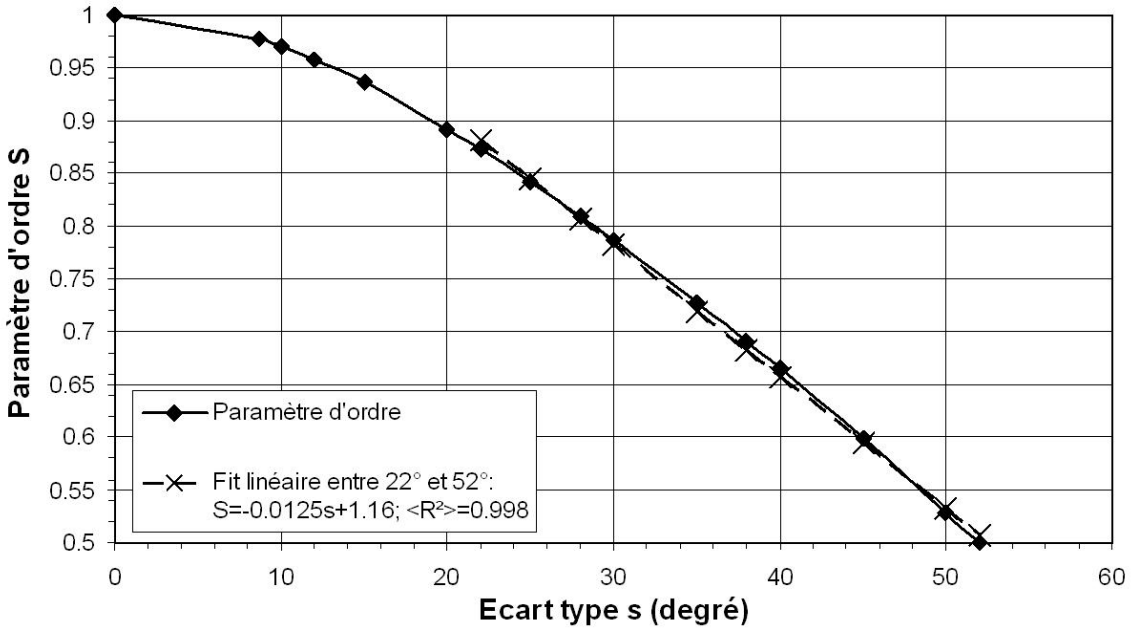


FIGURE *IV.3.7* – *Relation entre le paramètre d'ordre $S = < cos^2(\alpha) >$ et l'écart-type $s = \sqrt{< \alpha^2 >}$ de la distribution angulaire $q(\alpha)$ exprimée en pourcentage de longueur de squelette. Cette relation est établie numériquement dans le cas où $q(\alpha)$ est gaussienne. Entre 22° et 52°, la relation entre S et s peut être fittée par la droite $S = -0.0187s + 1.24$ avec un coefficient de corrélation de 0.998.*

Bilan En résumé, la méthode de traitement fournit les grandeurs utiles suivantes :

- Ecart-type σ, en °, de la distribution angulaire exprimée en pourcentage de longueur du squelette. Cette grandeur caractérise le désordre. Elle peut être reliée au paramètre d'ordre $S =< cos^2(\alpha) >$ utilisé dans la littérature.
- Densité surfacique d de nanotubes, qui caractérise le taux de couverture du gap par les nanotubes.
- Densité linéique N_l de nanotubes : nombre de nanotubes par unité de longueur de gap.

IV.3.2.2.4 Etalonnage de la méthode

A partir d'images de synthèse et d'images réelles simplifiées, nous estimons l'erreur avec laquelle écart-type et densité sont évaluées. La démarche d'étalonnage est détaillée dans l'annexe § E.2 page 264.

Etalonnage par images de synthèse Dans un premier temps, nous créons des images de synthèse très simples (ligne droite sur fond uniforme). Nous montrons ainsi que la méthode évalue convenablement les angles (5° d'erreur maximale) et les longueurs (2 % d'erreur maximale). La densité surfacique est évaluée à 20 % près.

Etalonnage sur des portions d'images réelles Dans un second temps, nous extrayons à partir d'images réelles des portions droites de nanotubes, nous appliquons le traitement d'images et nous calculons l'écart-type de la distribution angulaire obtenue pour chacun des nanotubes. La moyenne des écart-type s est de 9°, soit un paramètre d'ordre S égal à 0.98. Un écart-type de 9°correspond à une image dans laquelle approximativement 90% du squelette de nanotubes est orienté selon un angle inférieur à $\pm$12 °autour de l'horizontal.

Nous interprétons ce résultat de la façon suivante : si nous pouvions étudié par la méthode de traitement d'images un dépôt idéal[3], nous obtiendrions pour ce dépôt un écart-type non nul, de l'ordre de 9°. Cette valeur de 9°est donc le *critère d'alignement optimal* pour la méthode de traitement d'images employée, la valeur minimale d'écart-type que l'on peut atteindre en employant la méthode.

Etalonnage sur images réelles Enfin, à partir de différentes images réelles prises sur le même dépôt, nous évaluons également la sensibilité de la méthode au grossissement et au contraste. Nous en déduis une estimation de l'erreur de la méthode d'analyse sur les observables : l'erreur relative est de 10% sur l'écart-type, 37 % sur la densité surfacique et 19% sur la densité linéique.

Conclusion sur la méthode de traitement d'images

La méthode de traitement d'images développée repose sur l'amplification du contraste des images en exploitant l'anisotropie des nanotubes. Pour chaque image d'un dépôt de nanotubes, la méthode fournit les grandeurs utiles suivantes :

- Ecart-type σ de la distribution angulaire des nanotubes déterminée avec une précision évaluée à 10 %.
- Densité surfacique d de nanotubes, déterminée avec une précision évaluée à 37 %.
- Densité linéique N_l de nanotubes, déterminée avec une précision évaluée à 19 %.

3. par définition constitué de nanotubes parfaitement alignés (*cf.* § IV.3.2.2.3 page 189)

IV.3.2.3 Résultats et discussion

Nous présentons et interprétons les résultats de la mise en œuvre de la méthode de traitement sur un grand nombre d'images de dépôts. Les résultats sont présentés dans les figures IV.3.8 page ci-contre et IV.3.9 page 196. Ces figures regroupent respectivement la densité linéique en fonction de la densité surfacique, et l'écart-type en fonction de la densité, pour toutes les images puis pour tous les motifs. La qualité des dépôts réalisés est comparée à l'état de l'art.

IV.3.2.3.1 Efficacité de la méthode

Environ 650 images sont convenablement analysées par le code de calcul (*cf.* annexe § E.1.7 page 263). Sur un ordinateur de bureau standard (non optimisé pour le calcul numérique), le traitement d'une image dure entre 5 et 15 secondes. L'ensemble des images peut donc être traité en quelques heures au plus avec des interventions minimales de l'opérateur (par exemple changement du nom du répertoire courant). L'évaluation des propriétés des dépôts par traitement d'images MEB semble donc particulièrement efficace par rapport aux méthodes usuelles, par exemple le comptage des nanotubes individuels par observation.

Pour chaque image, la méthode fournit les densités surfacique et linéique ainsi que l'écart-type. Les images sont rassemblées en fonction des motifs où elles ont été prises. Rappelons que le terme *motif* désigne la paire d'électrodes entre lesquelles nous déposons les nanotubes (voir par exemple fig. IV.2.7 page 163). Les valeurs obtenues par image sont ensuite moyennées motif par motif. Nous n'étudions que les motifs pour lesquelles 3 photos ou plus ont pu être analysées : 87 motifs sont concernés.

IV.3.2.3.2 Densités surfacique et linéique

D'après la figure IV.3.8 page ci-contre, les densité surfacique et linéique peuvent être reliées par un modèle statistique linéaire (coefficient de régression du fit linéaire : 0.8) si on considère l'ensemble des images ou des motifs (fig. IV.3.9 page 196). Ce résultat est très pratique, car il permet de travailler de façon réversible en densité surfacique (grandeur d'intérêt pour l'application) ou linéique (grandeur utile pour la comparaison à l'état de l'art).

Les densités linéiques mesurées par image sont comprises entre 0.8 et 22 nanotubes/µm ; par motif entre 4 et 20 nanotubes/µm. La moyenne est de 10 nanotubes/µm. Les densités surfaciques sont comprises entre 0.05 et 0.7 par image ; entre 0.09 et 0.5 par motif ; avec une moyenne de 0.3. En moyenne sur tous nos dépôts, 30 % de la surface de gap est recouverte de nanotubes.

IV.3.2.3.3 Ecart-type et qualité d'alignement

L'écart-type moyen par image et par motif est de σ=38° sur une échelle théorique allant de 9°(alignement optimal défini § IV.3.2.2.4 page précédente) à 52° (pas d'alignement : écart-type maximal d'une distribution gaussienne). Cette valeur moyenne correspond à un paramètre d'ordre de S=0,7, sur une échelle allant de 0.98 à 0.5. L'alignement optimal n'est pas atteint, mais il y a bien alignement global des nanotubes.

Le meilleur alignement observé par image (resp. par motif) a un écart-type de 22° (resp. 28°). Ces valeurs correspondent à un paramètre d'ordre compris entre 0.87 et 0.5 (resp 0.81 et 0.5).

Dans le cas d'une distribution angulaire gaussienne (écart type inférieur à 52°), il est facile de calculer, pour une distribution d'écart-type σ donné, le pourcentage du squelette des nanotubes dont l'orientation est comprise entre $\pm A^\circ$ en fonction du paramètre A (fig. IV.3.10 page 197).

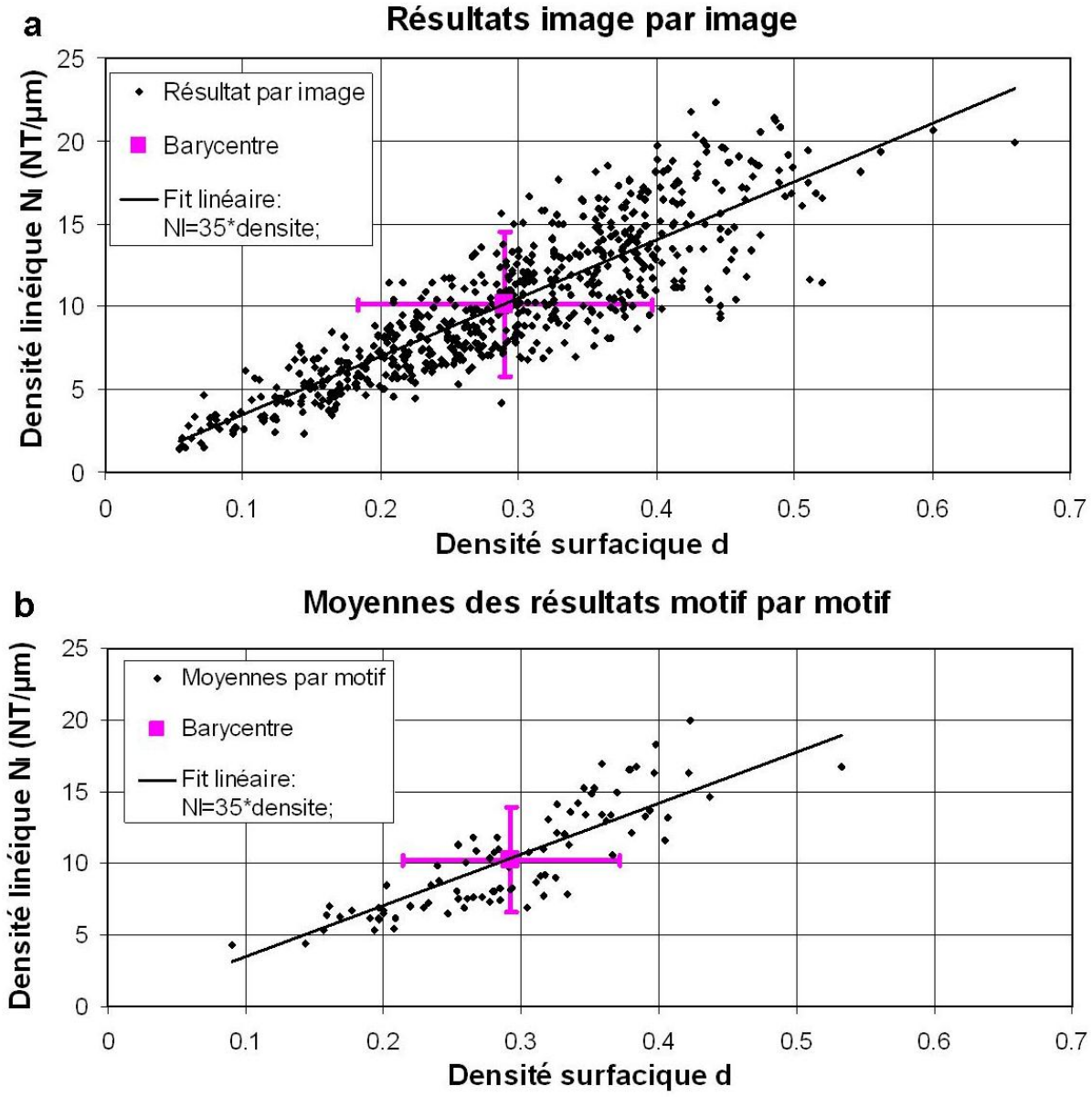


FIGURE *IV.3.8* – *Densité linéique en fonction de la densité surfacique (losanges) a) par images ; b) par motifs ; et barycentre (carrés) des points de la distribution. La relation est globalement linéaire (coefficient de corrélation 0.8)*

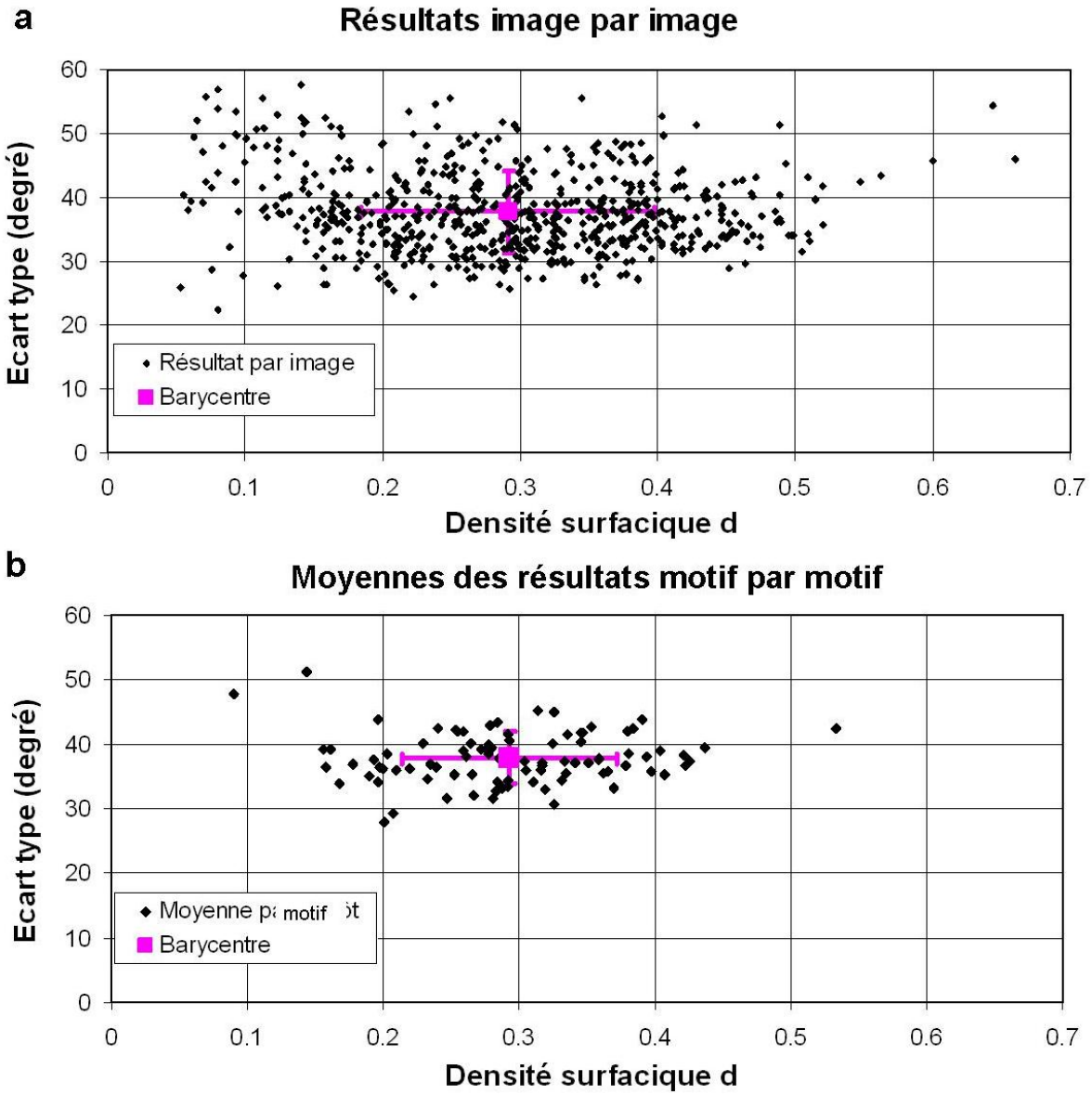


FIGURE *IV.3.9* – *Ecart-type (degré) en fonction de la densité (losanges) a) par images ; b) par motifs ; et barycentre (carrés) des points de la distribution. Ecart-type et densité semblent varier de façon indépendante.*

Le faisceau de courbes obtenu permet d'interpréter les valeurs d'écart-type observé en termes de pourcentage du squelette entre des angles de référence : sur l'image de dépôt qui présente le meilleur alignement (écart type de 22°), 45 % du squelette est orienté entre ±14°. Par comparaison, dans un alignement optimal (σ=9°) 90 % du squelette fait un angle de moins de 14° avec l'horizontale.

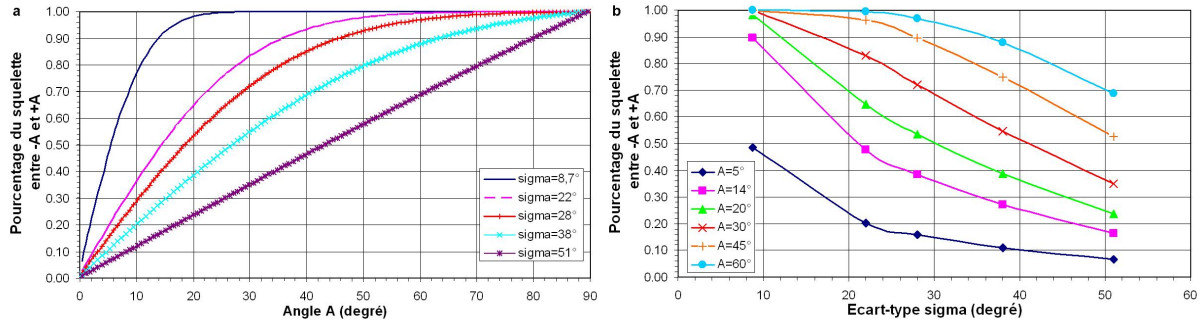


FIGURE *IV.3.10* – *Pourcentage de squelette entre ±A°pour une distribution gaussienne a) en fonction de l'angle A, pour différents écart-type σ ; b) en fonction de l'écart type σ, pour différentes valeurs de l'angle A.*

IV.3.2.3.4 Relation entre écart-type et densité

Il n'y a pas de relation évidente entre le degré d'alignement et la densité (surfacique ou linéique) (fig. IV.3.9 page ci-contre).

Contrairement à l'impression que laissent les observations à l'œil nu, nous constatons que

- les dépôts denses peuvent être très bien alignés
- les dépôts de très faible densité peuvent être très mal alignés.

Notons que l'indépendance entre l'écart type et la densité pourrait jouer un rôle essentiel dans les réalisations technologiques ultérieures. En effet, il pourrait être envisageable d'optimiser indépendamment l'écart type et la densité des dépôts de nanotubes, dans l'objectif d'obtenir des dépôts à la fois très bien alignés et très denses.

IV.3.2.3.5 Comparaison avec l'état de l'art

Le traitement des images fournit des grandeurs compatibles avec celles employées dans la littérature. La qualité des dépôts par rapport à l'état de l'art peut donc être évaluée. Les meilleurs résultats décrits dans la littérature sont les suivants :

- Par diélectrophorèse [Lu 09], des membranes de 50 à 100 faisceaux par µm sont obtenues avec un paramètre d'ordre que l'on peut estimer très grossièrement à $< cos^2(\alpha) > \approx 0.7$ à partir de l'intensité Raman polarisée [4].
- Par croissance sur quartz [Kocabas 06, Ren 09], un alignement de paramètre d'ordre S=1 est reporté pour une densité comprise entre 2 et 10 NT/µm. L'erreur sur la détermination du paramètre d'ordre n'est pas indiquée.
- Pour les nanotubes mélangés à des cristaux liquides, le paramètre d'ordre $S =< cos^2(\alpha) >$ est compris entre 0.95 et 0.85 [Dierking 04, Lynch 02], pour une densité de nanotubes allant de très faible (3 nanotubes par 100 µm dans [Dierking 04]) à faible (densité maximale estimée de l'ordre de 5 nanotubes par µm dans [Lynch 02]).

4. $D = \frac{I_{//}}{I_{perp}} \approx 4$, $S = \frac{D-1}{D+1} \approx 0,5$

- Par la méthode de Langmuir-Blodgett décrite dans [Li 07], un paramètre d'ordre $< cos^2(\alpha) > \approx 0,8$ peut être estimé [5] pour une densité estimée à 5-6 faisceaux environ par 100 nm.

En ce qui concerne le paramètre d'ordre, la méthode de diélectrophorèse développée est donc compétitive par rapport à l'état de l'art des techniques de manipulation de nanotubes *ex-situ*. Les densités obtenues sont encore inférieures aux résultats reportés dans la littérature.

Comme degré d'alignement et densité semblent indépendants, il pourrait donc être possible dans une perspective d'optimisation future des réalisations d'améliorer la densité des dépôts sans diminuer le paramètre d'ordre.

IV.3.2.3.6 Synthèse des résultats

Le tableau IV.3.1 résume les résultats de densités et écart type des images et motifs. La figure IV.3.11 page ci-contre présente les images correspondant aux valeurs extrémales et moyennes de densité et écart type.

		Minimum	Moyenne et écart type	Maximum
Par image	Densité surfacique (%)	5,3	29 ± 11	66
	Densité linéique (NT/µm)	0.8	$10 \pm 4,4$	22
	Ecart-type (°)	22	$38 \pm 6,3$	58
Par motif	Densité surfacique (%)	9.0	$29 \pm 7,9$	53
	Densité linéique (NT/µm)	4,3	$10 \pm 3,7$	20
	Ecart-type (°)	28	$38 \pm 4,0$	51

TABLE *IV.3.1* – *Valeurs extrémales et moyennes de densités et d'écart-type pour l'ensemble des images et des motifs*

IV.3.2.4 Conclusion sur l'organisation des dépôts de nanotubes

Nous avons introduit d'une méthode de traitement d'images MEB de dépôts de nanotubes qui permet la détermination de la densité et du degré d'alignement des dépôts imagés. La méthode a été mise en œuvre sur un grand nombre d'images fournies par l'étude systématique de la diélectrophorèse présentée au paragraphe § IV.2.2.5.3 page 165.

Cette approche de la caractérisation morphologique de dépôt de nanotubes est performante : sans mobiliser d'équipement lourd (et donc coûteux), elle permet d'étudier rapidement les propriétés morphologiques d'un grand nombre de dépôts de nanotubes de carbone. Cette méthode pourrait d'ailleurs être généralisée à d'autres types d'objets filaires et appliquée à d'autres domaines de recherche comme l'étude des vaisseaux sanguins ou l'analyse de réseaux fluviaux ou routiers.

Nous savons réaliser des dépôts présentant différentes densités (entre 9 % et 53 %, ou encore entre 4 nanotubes/µm et 20 nanotubes/µm). Localement, la densité peut atteindre 22 nanotubes/µm et 66 %. Si ces valeurs sont encore faibles par rapport à certains résultats de l'état de l'art, elles sont prometteuses dans la mesure où elles indiquent déjà un taux de couverture de la surface du gap de l'ordre de 2/3 et permettent ainsi d'envisager un actionnement fluide efficace.

5. $D \approx 6, S \approx 0,7$

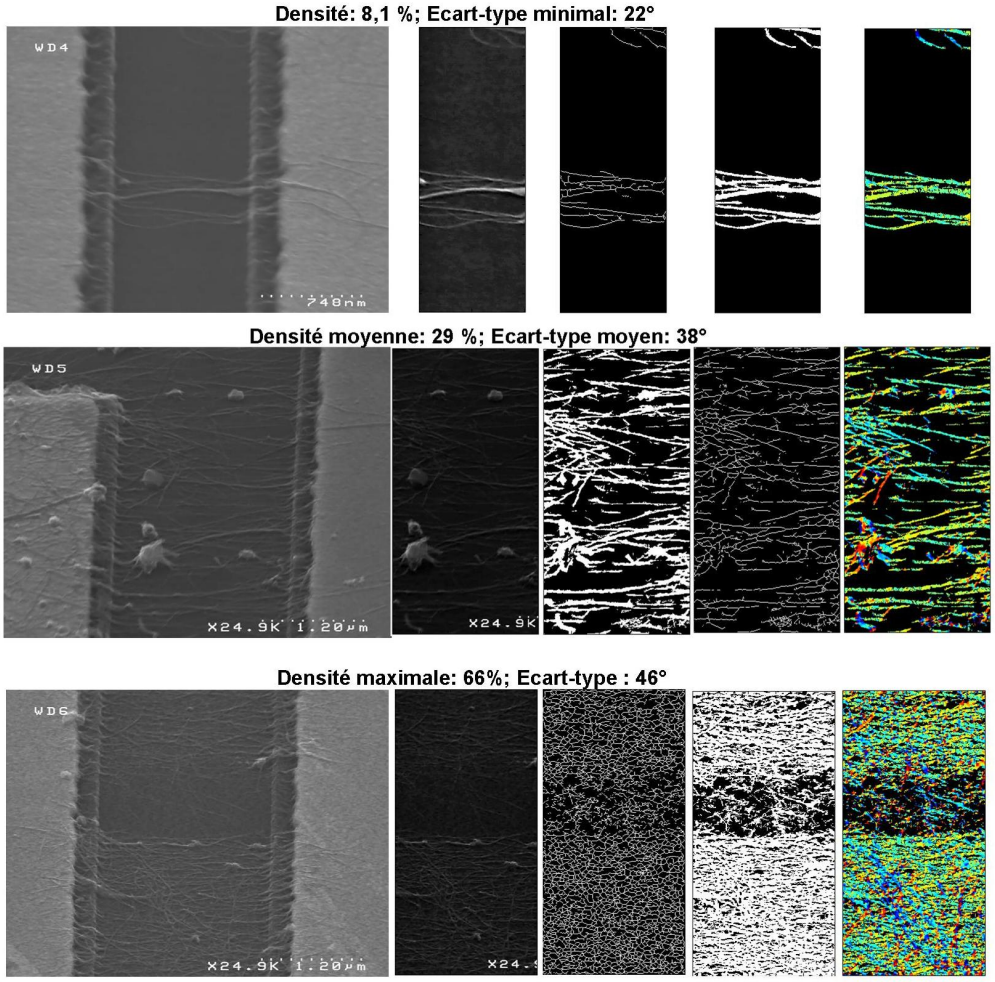


FIGURE *IV.3.11* – *Images correspondant aux valeurs extrémales et moyennes de densité et d'écart type. De gauche à droite, image initiale, image tronquée, reconnaissance des nanotubes, reconnaissance du squelette, orientation des nanotubes.De haut en bas, densité minimale, écart type minimal, densité et écart type moyen, écart type maximal, écart-type minimal*

L'écart-type moyen de la distribution angulaire par motif est de 38°, soit un paramètre d'ordre moyen de 0,7 : les nanotubes déposés présentent donc un bon alignement global. Localement, l'écart-type minimal peut atteindre 22° soit un paramètre d'ordre de 0,87. C'est un résultat de haute qualité comparativement à l'état de l'art des dépôts par diélectrophorèse et plus généralement des techniques de manipulation *ex-situ* des nanotubes de carbone.

IV.3.3 Epaisseur des dépôts de nanotubes par AFM

IV.3.3.1 Introduction

La méthode décrite au paragraphe précédent nous permet de quantifier le degré d'alignement et la densité des dépôts réalisés. Leur densité importante devrait permettre une interaction efficace avec les fluides à actionner. Le bon alignement permet de diminuer l'épaisseur de la membrane en limitant l'entrecroisement des nanotubes. L'épaisseur h est un paramètre critique pour l'application, car l'amplitude des vibrations varie comme h^{-3}. La largeur typique de la membrane étant fixée par le cahier des charges à 1 µm, limiter l'épaisseur de la membrane est la meilleure solution pour augmenter l'amplitude des vibrations et potentiellement améliorer le rapport signal/bruit du futur capteur.

Nous avons donc souhaité caractériser localement l'épaisseur des membranes. La microscopie à force atomique (AFM) est une méthode de choix pour la caractérisation de couches ultraminces (1-10 nm) hétérogènes [Avlyanov 95]. Les autres méthodes de mesure d'épaisseur de couches minces, en particulier les méthodes optiques et rayons X [Yacoot 07], ne semblent pas applicables dans notre configuration : la couche à caractériser est trop fine pour la profilométrie ; elle est non continue et son indice optique est inconnu, ce qui exclut l'ellipsométrie ; la couche n'est pas cristallisée, ce qui exclut la diffraction X ; le clivage détruit la structure, ce qui exclut l'observation des épaisseurs par la tranche au MEB.

Nous avons donc employé la microscopie AFM en mode *tapping* pour estimer localement l'épaisseur des dépôts de nanotubes. Un microscope à force atomique [Bertin 05] consiste en (i) un capteur pointe-levier sensible au champ d'interaction, attractif ou répulsif, entre l'apex d'une pointe et la surface d'un échantillon à étudier, (ii) un système de détection du déplacement du levier, (iii) un système permettant le contrôle tridimensionnel de la position du capteur, (iv) d'une boucle de contre réaction permettant d'asservir la déflexion ou l'amplitude de vibration du levier à une valeur constante (fig. IV.3.12 page ci-contre).

Différents modes de fonctionnement existent [Bertin 05]. Dans le mode le plus intuitif, le mode contact, la pointe est en permanence en contact avec l'échantillon. La déflexion du levier est maintenue constante pendant le balayage en éloignant ou rapprochant la pointe de la surface selon que la force répulsive, entre la pointe et l'échantillon, croît ou décroît. Sous certaines conditions la pointe reproduit la topographie de la surface de l'échantillon et joue le rôle de nano-profilomètre. Un mode de nano-profilométrie moins agressif pour l'échantillon, le mode *tapping*, consiste à faire osciller la pointe près de la surface. C'est ce mode de fonctionnement que nous employons pour éstimer l'épaisseur des dépôts de nanotubes

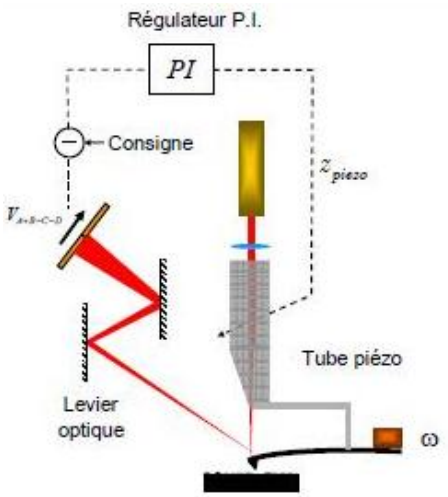


FIGURE *IV.3.12 –* *Principe d'un AFM*

IV.3.3.2 Mode opératoire

IV.3.3.2.1 Instrumentation

Nous utilisons un AFM DI Multimode VEECO, piloté par le logiciel Nanoscope v.5, utilisé avec des pointes TAP300 Al-G produites par Budget Sensors [6]. Avant utilisation, le diamètre de la pointe est inférieur à 10 nm.

Nous réalisons des images de 512 x 512 pixels de la hauteur des dépôts de nanotubes avec une vitesse de progression typique de 0,5 Hz par ligne [7]. L'erreur de mesure sur la hauteur par pixel est inférieure à 0,5 nm. L'erreur moyenne sur la hauteur pour l'ensemble de l'image est de l'ordre de 0.01 nm.

Le tableau IV.3.2 rassemble le nombre et la taille des images prises sur chacun des dépôts dont nous avons étudié l'épaisseur. L'échantillonnage effectué est très restreint par rapport à la grande quantité d'images MEB, car l'acquisition des images AFM est comparativement très longue. Pour les membranes P46-G22 et P52-G31, la position des images est arbitraire. Pour la membrane P48-G41, les images sont prises à des positions voisines.

Echantillon	Largeur du gap	Paramètres de diélectrophorèse	Nombres d'images	Taille des images
P46-G22	2 µm	1 MHz ; 5 Vpp ; 5 min	3	500 nm x 500 nm
P52-G31	1 µm	5 MHz ; 5 Vpp ; 1 min	2	300 nm x 300 nm
P48-G41	1 µm	1 MHz ; 5 Vpp ; 40 s	8	100 nm x 100 nm

TABLE *IV.3.2 –* *Dépôts étudiés : nombre et tailles des images acquises sur chacun des trois motifs considérés.*

6. Pointes en Silicium recouverte d'une couche réfléchissante d'Aluminium ; http://www.budgetsensors.com/tapping_mode_afm_probes.html

7. En 2s, la pointe réalise un aller-retour sur une ligne de 512 pixels, soit 1024 acquisitions de la hauteur du pixel. L'erreur de mesure par pixel est définie comme la différence entre les hauteurs mesurées à l'aller et au retour. L'acquisition d'une image dure environ 20 min.

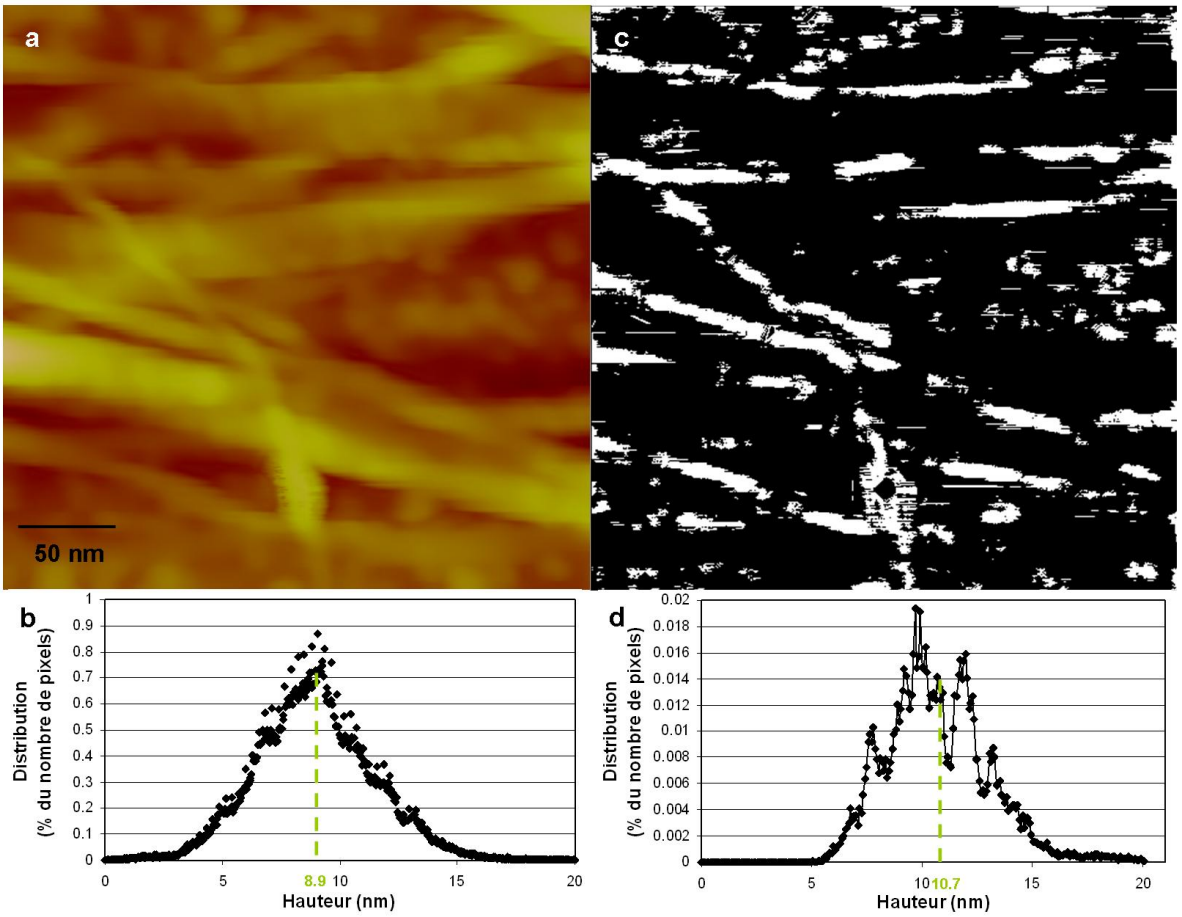


FIGURE *IV.3.13* – *a) Image AFM 300 nm x 300 nm de P52-G31 et b) sa distribution de hauteur (en % de de pixels). La moyenne des hauteurs pour cette distribution est marquée par la ligne pointillée verte. c) Masque d'extraction des nanotubes et d) distribution de hauteur des nanotubes (en % de de pixels) de la nouvelle image.*

IV.3.3.2.2 Traitement des images

Distribution de hauteurs des images Les images obtenues fournissent en 512x512 points de l'échantillon la hauteur mesurée par la pointe par rapport à un niveau de référence arbitraire. Les valeurs obtenues peuvent être biaisées par la dérive du scanner en cours de mesure et l'inclinaison de l'échantillon. Il est d'usage sur l'AFM utilisé de corriger ce biais par un aplanissement linéaire de l'image [8]. La figure IV.3.13a) présente un exemple typique des images obtenues, dont on extrait un histogramme de hauteurs (fig. IV.3.13, image b).

Nous savons que les membranes ont localement une densité surfacique maximale de l'ordre de 70 % (§ IV.3.2.4 page 198). Ainsi, nous faisons l'hypothèse que la couche support en SiO_2 est atteinte par la pointe. Cette couche correspond au minimum de la distribution de hauteurs. Nous définissons donc cette couche comme le niveau de référence des hauteurs. Ainsi les images obtenues présentent-elle bien l'épaisseur de la membrane en chaque pixel .

8. On soustrait à l'image le plan qui *fit* le mieux l'ensemble des données

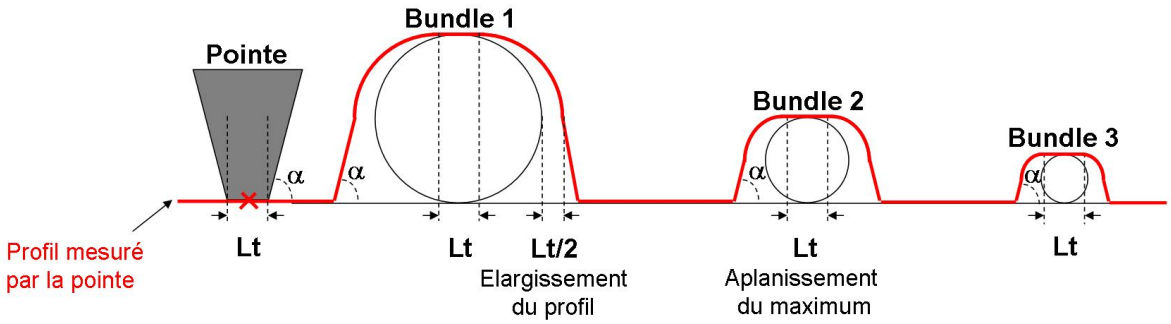


FIGURE *IV.3.14* – *Représentation schématique de l'effet sur les profils mesurés de la convolution du profil réel d'objets cylindriques par une pointe de largeur non négligeable devant la taille des objets : l'effet est un élargissement du profil et un aplanissement des maxima. L'effet est très prononcé pour les objets petits devant la taille de la pointe. La hauteur des maxima reste inchangée. Lt : largeur de la pointe.* α *: angle d'attaque.*

Convolution de l'image par la forme de la pointe Nous définissons l'épaisseur moyenne de la membrane comme la moyenne de la distribution de hauteurs pour les pixels appartenant au dépôt (et non à la couche sacrificielle). Cette définition requiert de savoir distinguer les nanotubes du fond. Une méthode naturelle de séparation pourrait reposer sur un seuillage de l'image : tous les pixels d'épaisseur inférieure à une valeur seuil appartiennent au fond, tandis que les pixels d'épaisseur supérieure constituent les nanotubes. Pour des nanotubes, on pourrait par exemple fixer le seuil à 1,5 nm, puisque c'est l'épaisseur d'un nanotube unique. Sur les images considérés, on obtiendrait alors une densité surfacique de nanotubes de l'ordre de 99%, bien au-delà de la densité maximale de 0,7% obtenue par analyse d'images MEB. Ce n'est donc pas un procédé acceptable.

La difficulté de cette méthode est liée à ce que les profils obtenus résultent de convolution du profil réel des objets par la forme de la pointe (fig. IV.3.14). Il s'agit d'une difficulté connue des mesures AFM, qui joue ici un rôle très important car nous considère des objets dont la taille est du même ordre de grandeur ou plus petite que la largeur de la pointe. La convolution a pour effet d'élargir les dimensions latérales apparentes des objets et d'aplanir les maxima. La hauteur des maxima n'est pas modifiée, mais la distribution de hauteurs l'est.

Pour les petits objets que nous considérons, il faut donc rétablir la forme réelle des objets pour ne pas amplifier la surface de nanotubes par rapport à la surface libre.

Reconstruction de la forme réelle des objets Deux cas se présentent pour reconstruire la forme des objets :

- Cas 1 : Pour les images dont la moyenne de la distribution de hauteur avant tout traitement est du même ordre de grandeur que la largeur de la pointe (P46-G22 ; P52-G31), la forme initiale des objets est bien reconnaissable sur les images initiales (fig. IV.3.13 page ci-contre, image a). Nous utilisons alors la méthode systématique d'extraction des nanotubes décrite au paragraphe précédent pour les images MEB (§ IV.3.2.4 page 198), après avoir appliqué deux fois l'étape de débruitage anisotrope des images (fig. IV.3.13 page ci-contre, image c).
- Cas 2 : Sur une partie des images, la moyenne de la distribution de hauteurs avant traitement est de 1,40 nm et la hauteur maximale est de 4 nm. La hauteur maximale des profils est donc beaucoup plus petite que la largeur de la pointe et le profil réel des objets n'est pas reconnaissable (P48-

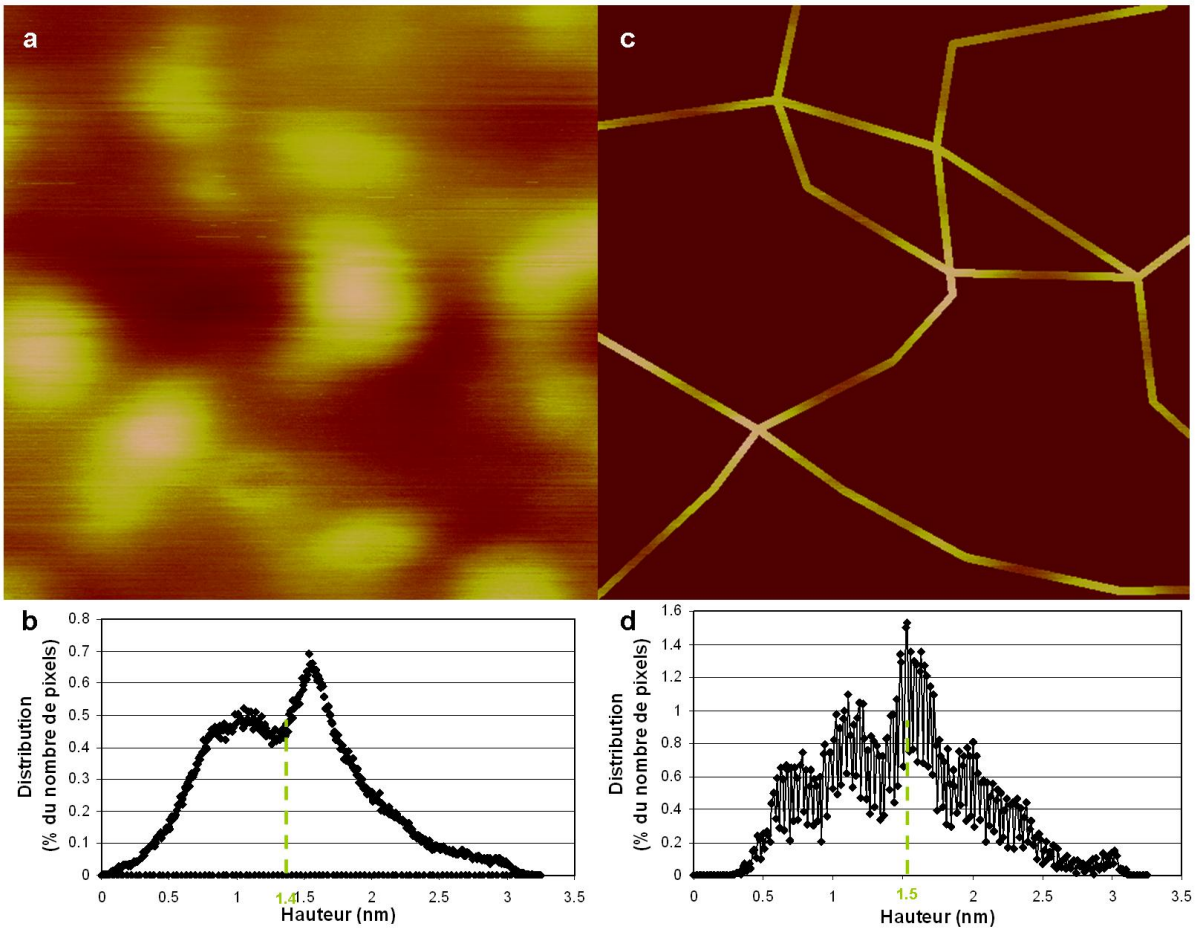


FIGURE *IV.3.15 –* *a) Image AFM 300 nm x 300 nm de P48-G41 avant traitement et b) la distribution de hauteur associée (en % de de pixels). c) Image après positionnement des nanotubes et d) distribution de hauteur (en % de de pixels) des nanotubes de la nouvelle image.*

G41, fig. IV.3.15, image a). Le traitement systématique proposé dans le cas 1 n'est pas adapté au traitement de ces images. Nous faisons l'hypothèse que les images considérées correspondent à des dépôts uniquement composés de nanotubes uniques (diamètre moyen 1,4 nm) qui se croisent aux positions dont la hauteur atteint de 3 à 4 nm. Nous reconstruisons alors la forme des nanotubes « à la main » à partir des régions de hauteurs maximales et des croisements. Comme nous savons que les nanotubes sont non-bundelisés, nous fixons leur largeur à 1,4 nm (fig. IV.3.15).

Dans les deux cas (moyenne de distributions de hauteur comparable au diamètre de la pointe ou petit devant le diamètre de la pointe), nous corrigeons ainsi l'élargissement de profils lié à la convolution de l'image par la pointe.

Post-traitement et validité des méthodes de traitement utilisées Une fois la forme des nanotubes reconstituée, la distribution de hauteur des pixels de nanotubes est exprimée. La moyenne des hauteurs selon cette distribution donne l'épaisseur effective de la membrane. Comme le comportement mécanique des dépôts considérés est déterminé par l'épaisseur à la puissance 3 (moment quadratique), on calcule également la moyenne des hauteurs en norme 3, i.e. $< h >_3 = (\sum h^3 p(h))^{1/3}$.

Référence	$< h >$ (nm) avant TI	$< h >$ (nm) après TI	$< h >_3$ (nm)	densité (%) obtenue par TI	h_{max} (nm)
P46-G22-1	7.87	9.26	9.78	18	17.6
P46-G22-2	10.5	14.1	15.9	10	25.5
P46-G22-3	8.87	10.5	11.6	14	20.2
Moyenne	9.09	11.3	12.4	14	21.1
P52-G31-1	8.78	10.3	11.8	11	22.3
P52-G31-2	8.93	10.7	11.2	14	20.1
Moyenne	8.86	10.5	11.5	13	21.2
P48-G41-1	1.12	1.05	1.32	5.8	2.85
P48-G41-2	1.47	1.53	1.71	7.6	3.64
P48-G41-3	1.74	1.74	1.93	6.6	3.63
P48-G41-4	1.39	1.45	1.70	7.9	3.04
P48-G41-5	1.52	1.67	1.85	6.9	3.05
P48-G41-6	1.40	1.49	1.67	6.8	3.11
P48-G41-7	1.41	1.44	1.58	5.6	2.90
P48-G41-8	1.06	1.09	1.26	8.4	3.46
Moyenne	1.39	1.43	1.63	6.9	3.21

TABLE *IV.3.3* – *Epaisseur moyenne des membranes avant et après traitement des images ; épaisseur moyenne en norme 3 ; densité de nanotubes ; TI=traitement d'images*

Pour le motif P52-G31, où les nanotubes sont extraits « à la main » des images, l'erreur relative entre l'épaisseur moyenne avant et après traitement est de 2,4 %, soit moins de 1Å. Le résultat est donc peu sensible au post-traitement. C'est rassurant, puisque ce post-traitement est subjectif (choix des positions des nanotubes).

Pour les deux motifs P46-G22 et P52-G31, l'erreur relative entre épaisseurs moyennes calculées avant et après traitement des images est respectivement de 20 % et 16 %. Cette différence significative, de l'ordre de 2 nm, correspond à 1 à 2 nanotubes d'épaisseur.

Sans traitement d'images, nous sous-estimons l'épaisseur, puisqu'on considère que le fond de l'image appartient à la membrane, alors qu'il n'y a pas en réalité d'objet. A l'inverse, le traitement d'images revient à fixer un seuil de hauteurs sur les images (respectivement à 4 nm et 3 nm) : on considère que tous les pixels de hauteur inférieure au seuil font partie du fond. On surestime donc l'épaisseur moyenne en néglieant les pixels correspondant à des nanotubes uniques ou des faisceaux de 2 nanotubes.

La densité mesurée sur les images AFM est de l'ordre de 10 % soit plus faible que la densité moyenne du gap mesurée sur les images MEB, qui est plutôt de l'ordre de 30 ou 40 %. Cet écart peut s'expliquer par le fait que nous avons imagé à l'AFM uniquement une petite surface de chacun des dépôts ; il est donc possible que les portions imagées ne soient pas représentatives de l'ensemble des motifs considérés.

IV.3.3.3 Résultats et interprétations

Les différents résultats sont présentés dans le tableau IV.3.3.

L'épaisseur moyenne des dépôts P46-G22 et P52-G31 est comprise entre 9,3 nm et 14 nm. Ces valeurs correspondent à une épaisseur de 7 à 10 nanotubes (de 1,4 nm de diamètre), pour une densité de nanotubes de 10 % à 18 %. Ces valeurs d'épaisseur sont tout à fait comparables avec les valeurs obtenus dans la littérature pour les dépôts par diélectrophorèse, par exemple 15-20 nm dans [Lu 09] (mesuré par

AFM) ou 10 nm chez [Krupke 06] (estimé par absorption) [9].

Le circuit P48-G41 est particulièrement remarquable par son épaisseur extrêmement faible. L'épaisseur moyenne est de 1.4 nm $\pm$ 0.4 nm : dans la zone observée, le dépôt est donc constitué d'une monocouche de nanotubes, comme souhaité dans le cahier des charges des dipositifs (*cf.* § IV.1.2 page 149). La surface totale de la zone où on observe ce dépôt ultra-mince est supérieure à 250 nm x 250 nm [10]. La densité surfacique de nanotubes associée est de l'ordre de 7 %. Une telle finesse de dépôt de nanotubes est exceptionnelle : parmi les méthodes de dépôt de nanotubes (par opposition aux méthodes de croissance), nous avons identifié un seul résultat comparable. Il s'agit d'un dépôt d'épaisseur 2 nm [Li 07] obtenu par la méthode de Langmuir-Blodgett.

Le degré d'alignement élevé des dépôts est probablement un facteur prépondérant pour expliquer la très faible épaisseur des membranes obtenues, car l'alignement limite le croisement des nanotubes. La qualité de la dispersion des nanotubes constitue probablement un autre facteur majeur pour expliquer la faible épaisseur des membranes, puisque l'obtention d'une épaisseur si faible nécessite impérativement que les nanotubes soient débundelisés.

IV.3.3.4 Conclusion sur l'épaisseur des dépôts

La mesure d'épaisseur par AFM est possible pour nos dépôts par le biais d'un traitement d'images adapté. Celui-ci permet de contourner la difficulté constituée par la convolution des profils réels des objets par la forme de la pointe. Pour de futures caractérisations d'épaisseurs par AFM, nous pourrions la déconvolution des profils et de la forme de la pointe en mesurant systématiquement les dimensions de la pointe après imagerie et/ou en utilisant des pointes plus fines, par exemple en nanotubes de carbone [Su 09].

Les dépôts mesurés présentent des épaisseurs moyennes inférieures à 15 nm. Ces faibles épaisseurs sont comparables ou plus faibles que celles reportées dans la littérature pour des dépôts par diélectrophorèse.

Mieux encore, on démontre la possibilité de réaliser, au moins localement, des dépôts de nanotubes mono-couche par diélectrophorèse. Ce résultat est bien meilleur que l'état de l'art sur les dépôts par diélectrophorèse. A notre connaissance, seul un dépôt par Langmuir Blodgett démontre à ce jour à notre connaissance une épaisseur comparable.

On ne sait pas si le très bon résultat obtenu sur P48-G41 est observable sur d'autres dépôts réalisés ou si au contraire il s'agit d'une occurrence exceptionnelle dans nos membranes, car la mesure d'épaisseur sur les dépôts existants n'a pas été systématique. Pour répéter voir améliorer le résultat déjà obtenu, les conditions de dépôt utilisées pour réaliser P48-G41 pourrait servir de point de départ à une série de nouveaux dépôts. La caractérisation systématique de la qualité de la solution avant dépôt [11], puis de l'épaisseur après dépôts, pourrait contribuer grandement à la diminution de l'épaisseur des dépôts.

Une épaisseur de membrane aussi faible était souhaitée par le cahier des charges initial du dispositif car elle pourrait permettre des amplitudes de vibration très importantes des membranes. Nous savons à présent que la diélectrophorèse des nanotubes permet l'obtention d'un dépôt monocouche de nanotubes et nous avons identifié des pistes pour obtenir de façon reproductible de tels dépôts.

9. [Lee 04] reporte également la réalisation par diélectrophorèse de membranes de nanotubes de 2 nm d'épaisseur, mais l'information n'est pas étayée et les images MEB fournies semblent indiquer des dépôts plus épais.

10. il peut y avoir des recouvrements entre les images prises sur P48, de l'ordre du quart de la surface de l'image

11. On pourrait par exemple qualifier le degré de *bundelisation* des nanotubes dans la solution en les déposant à faible concentration par évaporation sur une surface propre éventuellement fonctionnalisée [Auvray 05] et en imageant par AFM le dépôt obtenu pour caractériser le diamètre des bundles.

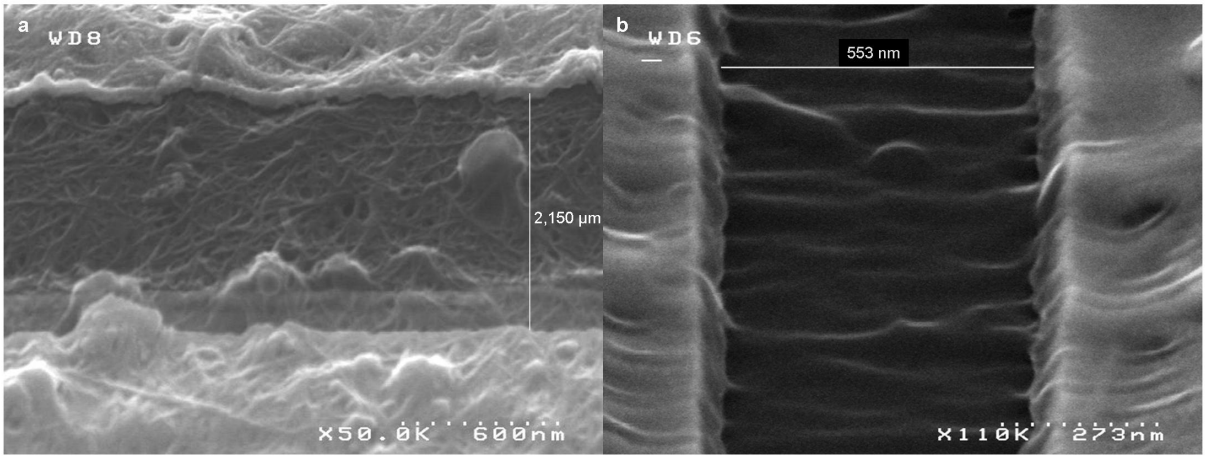


FIGURE *IV.3.16 –* *Membranes suspendues de nanotubes : a) membrane dense b) membrane engluée. Les images MEB ne permettent pas de prouver la suspension*

IV.3.4 Comportement mécanique des membranes suspendues

IV.3.4.1 Introduction

Les deux parties précédentes décrivent les caractérisations morphologiques effectuées sur les membranes avant leur suspension. Elles soulignent la forte densité et la faible épaisseur des membranes ainsi que le degré élevé d'alignement des nanotubes. Ces éléments sont importants pour anticiper le comportement d'actionneur des membranes.

Avant tout actionnement, les membranes doivent être suspendues. Or les images MEB des dépôts peuvent ne pas suffire pour déterminer avec certitude la suspension correcte des membranes, en particulier pour les membranes très denses ou engluées (§ IV.2.3.4.4 page 181, fig. IV.3.16).

Nous utilisons une technique AFM en mode approche-retrait pour confirmer la suspension des membranes puis nous analysons les courbes obtenues pour extraire des informations mécaniques sur la membrane de nanotubes.

IV.3.4.2 Preuve de suspension

IV.3.4.2.1 Principe de la méthode

Afin de prouver la suspension des membranes, nous les caractérisons par AFM en mode approche-retrait. Dans le mode de fonctionnement d'un AFM en approche-retrait, la pointe AFM s'abaisse vers la surface (approche), entre en contact avec la surface, appuie dessus, remonte (retrait) jusqu'à perdre le contact avec la surface puis retourne à sa position d'origine. La position verticale de la pointe et la déflexion de la pointe (proportionnelle à la force appliquée par la pointe sur la surface) sont mesurées simultanément [Cappella 97]. Deux courbes force-distance sont ainsi acquises, une pour l'approche, une pour le retrait (fig. IV.3.17 page suivante). L'emploi des courbes force-distance est une technique reconnue pour la caractérisation des nanofils, nanopoutres et membranes [Tan 06, Salvetat 99, Xu 96].

Deux cas sont possibles :

- Si la membrane est suspendue, un cycle d'approche-retrait correspond à une expérience de flexion trois points sur la membrane encastrée (fig. IV.3.18 page suivante).

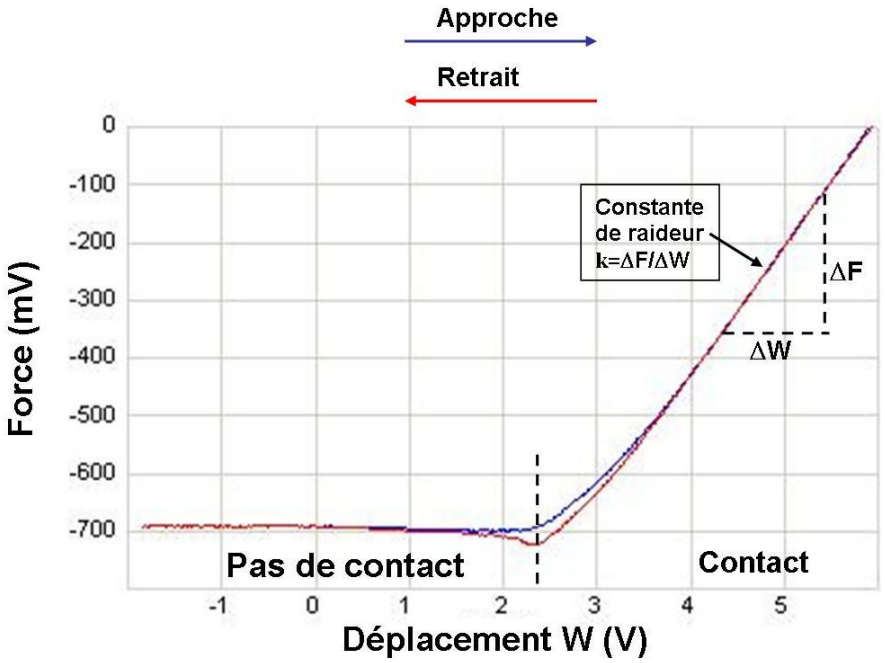


FIGURE *IV.3.17 –* *Courbe force-distance AFM acquise au cours d'une expérience de flexion trois points sur une des membranes suspendues.*

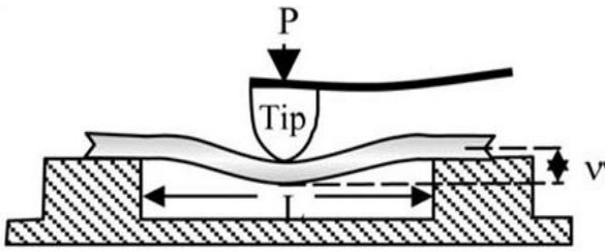


FIGURE *IV.3.18 –* *Représentation schématique d'une expérience de flexion trois points sur une nanofibre au moyen d'une pointe AFM [Tan 06].*

- Si la membrane est posée, un cycle d'approche-retrait correspond à une expérience de nanoindentation. Notons que dans le cas d'enfoncements importants, la nanoindentation donne accès au comportement élasto-plastique du matériau étudié (fig. IV.3.19 page suivante) [Fischer-Cripps 00].

Dans le cadre de petites déformations (faible profondeur d'enfoncement), les courbes force-distance obtenues au contact sont des droites (loi de Hooke) dont la pente, nommée constante de raideur dans la suite, caractérise le comportement élastique du système pointe+membrane au point considéré.

Dans la suite, que la membrane soit posée ou suspendue, nous supposons toujours que la déflexion est suffisamment faible pour être en régime élastique. Nous faisons l'acquisition des courbes force-distance selon des profils de membranes. Nous appelons profil une section de membrane perpendiculaire à l'axe du gap. A partir de la pente des courbes force-distance obtenues selon ces profils, nous déterminons des profils de constantes de raideur du système pointe+membrane.

Nous nous attendons à ce que le profil de constantes de raideur mesuré pour une membrane suspendue soit différent de celui mesuré pour une membrane posée : si la membrane est en contact avec un support

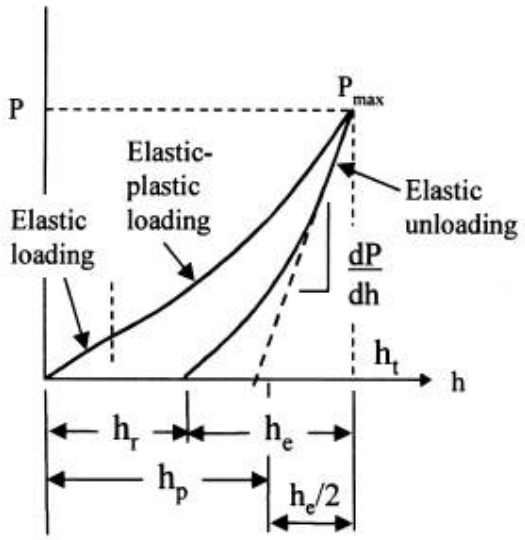


FIGURE *IV.3.19* – *Courbes force-distance pour un échantillon élasto-plastique chargé par un indenteur sphérique. A l'approche, nous observons une réponse élastique initiale suivie d'une déformation élasto-plastique. Après décharge complète, il reste un enfoncement résiduel h_r. [Fischer-Cripps 00]*

sur la totalité de sa surface, la constante de raideur est approximativement constante sur tout le profil, tandis que si elle est suspendue, son profil présente une vallée. Nous exploitons cette différence des profils pour prouver la suspension des membranes : si la constante de raideur minimale mesurée le long du profil est plus faible que la constante de raideur estimée pour une membrane non suspendue, nous en déduisons que la membrane est bien suspendue. Comme constante de raideur de la membrane non suspendue, nous utilisons la constante de raideur mesurée sur les bords de la membrane suspendue, là où les nanotubes sont encore posés sur une surface rigide. La largeur de la vallée donne une estimation de la largeur de suspension de la membrane (fig. IV.3.20 page suivante).

IV.3.4.2.2 Mode opératoire

Nous utilisons à nouveau l'AFM DI Multimode VEECO avec les pointes TAP300 Al-G. La constante de raideur de ces pointes est comprise entre 20 N/m et 75 N/m, avec une moyenne à 40 N/m [12]. L'AFM est utilisé en mode Contact. Nous réalisons un cycle approche-retrait par seconde (1 Hz). Les cycles d'approche-retrait sont réalisés avec des espacements réguliers le long des profils étudiés. Les profils les plus grossiers sont acquis avec des pas de 50 nm, les plus précis avec des pas de 10 nm. Pour chaque paire de courbes force-distance acquises (une à l'approche, l'autre au retrait), nous calculons les deux constantes de raideur associées par un fit linéaire sur 20 nm de chacune des courbes. La valeur des constantes de raideur est indépendante de la vitesse d'acquisition.

12. Données fournisseur

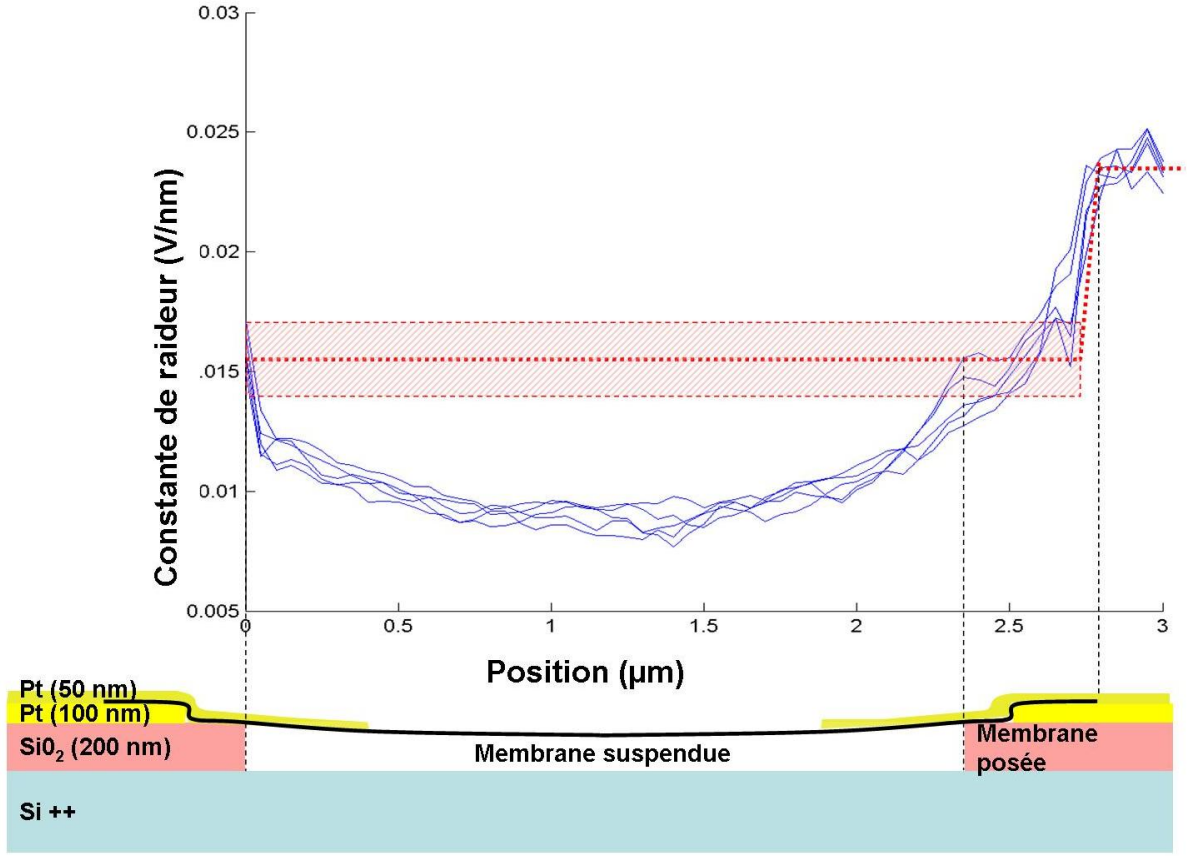


FIGURE *IV.3.20* – *Preuve de suspension d'une membrane. Ligne continue : cinq profils de constantes de raideur. Ligne pointillée horizontale : constante de raideur moyenne estimée pour une membrane équivalente non suspendue. Rectangle rose clair : plage d'incertitude de 4% autour de cette constante de raideur moyenne. En bas : profil schématique de la membrane suspendue. Interpétation : la constante de raideur à mi-largeur est inférieure d'environ 30 % à la constante de raideur de la membrane non suspendue, ce qui prouve la suspension. La similitude entre les cinq profils indique une bonne homogénéité de la membrane. Les profils indiquent une largeur suspendue de 2,3* µm*, plus large que l'espacement entre les ancrages (2* µm*), ce qui témoigne de la gravure latérale de la couche sacrificielle sous les ancrages.*

IV.3.4.2.3 Résultats

La figure IV.3.20 page précédente montre que la méthode proposée peut bien être appliquée aux profils expérimentaux. Sur cette figure, nous observons cinq profils de constantes de raideur qui présentent chacun une vallée très marquée dont le minimum a une valeur inférieure à la valeur de la constante de raideur sur les bords du gap. Nous en déduisons que la membrane observée est suspendue.

Plus généralement, nous avons utilisé cette méthode pour prouver la suspension de membranes dans des configurations où les images MEB sont difficiles à interpréter (par exemple fig. IV.3.16 page 207, image a). Pour toutes les membranes, la méthode nous a permis de déterminer la largeur réelle de suspension. Dans le cas des membranes réalisées par gravure humide, nous observons en particulier que la largeur réelle de suspension est supérieure à l'espacement des ancrages, ce qui indique la gravure latérale de la couche sacrificielle sous la couche d'ancrage (fig. IV.2.25 page 182). Comme attendu, nous n'observons pas cet effet dans le cas de la gravure sèche.

La suspension de membranes de largeur comprise entre 250 nm et 2.9 µm a ainsi pu être démontrée. Suspendre les nanotubes sur des largeurs aussi importantes est difficile technologiquement, car les nanotubes s'affaissent plus facilement lors de la gravure quand la largeur de suspension est importante. Dans la littérature, les membranes de nanotubes de carbone sont suspendues sur des largeurs de 1,5 µm au plus [Lu 09, Lu 10]. Nos dispositifs, dont les dimensions balaient l'ensemble de la plage proposée dans le cahier des charges initial (§ IV.1.2 page 149), démontrent donc des largeurs de suspension exceptionnelles par rapport à l'état de l'art des membranes de nanotubes.

Remarquons également que, d'après les images MEB, l'épaisseur des membranes suspendues est très inférieure à celles des ancrages, à savoir 50 nm. Nous pouvons donc majorer l'épaisseur des membranes par 25 nm. Nous en déduisons une minoration du facteur de forme [13] des membranes obtenues : les membranes les plus larges ont un facteur de forme supérieur à 100, c'est à dire plus de deux fois plus élevé que le facteur de forme des cMUT les plus récents (par exemple 50 dans [Logan 09]) et au moins 25 % plus élevées que les membranes de nanotubes suspendues les plus récentes (78 dans [Lu 10]). Le procédé technologique de réalisation des membranes suspendues satisfait donc très largement le critère initial d'évaluation proposé pour le facteur de forme (§ IV.1.2 page 149).

IV.3.4.3 Estimation de l'épaisseur et du module d'Young

IV.3.4.3.1 Objectif

Nous avons exploité quantitativement les profils de flexion trois points des membranes pour déduire le module d'Young des nanotubes de carbone qui les composent. Il s'agit d'un paramètre particulièrement important pour l'application car à la fois l'amplitude et les fréquences de vibrations des membranes en dépendent. Il est bien connu que l'emploi de l'AFM en flexion trois-points permet l'estimation du module d'Young de nanofils [Tan 06] et nanotubes [Salvetat 99], ainsi que de membranes suspendues [Xu 96].

IV.3.4.3.2 Comportement mécanique de la membrane

Nous considérons deux membranes de nanotubes réalisées sur le même circuit à partir d'un même motif. Ces membranes sont donc composées de nanotubes ayant subi les mêmes traitements préliminaires et ayant été déposés au cours d'un même dépôt par diélectrophorèse. Une des membranes a un espacement d'ancrage moyen de 320 nm, l'autre de 510 nm. Les deux membranes ont été suspendues par gravure RIE au CHF_3. Ces membranes sont engluées dans un matériau non identifié (fig. IV.3.16 page 207), mais nous pouvons distinguer des faisceaux différenciés.

13. (Facteur de Forme)=(Dimension Caractéristique).(Epaisseur)$^{-1}$

Nous faisons donc l'hypothèse que la membrane se comporte mécaniquement comme un grand nombre de poutres parallèles indépendantes encastrées des deux côtés. Sous cette hypothèse, la déformation d'une des poutres sous l'effet de l'enfoncement de la pointe ne cause pas la déformation par cisaillement des poutres qui lui sont voisines : chaque profil mesuré de constante de raideur correspond au profil d'une seule poutre, qui peut être un nanotube unique ou plus vraisemblablement un faisceau de nanotubes.

IV.3.4.3.3 Extraction du produit EI (module d'Young)x(moment quadratique)

Nous nous plaçons dans le cadre du modèle de poutre d'Euler-Bernoulli. Nous négligeons l'effet du cisaillement sur la poutre [14]. La constante de raideur minimale du profil est liée à la largeur de suspension de la poutre L et au produit EI entre E, module d'Young de la poutre et I son moment quadratique, par la relation suivante [Timoshenko 51] :

$$k_{min}(N/m) = 0.0052\frac{E(N/m^2)I(m^4)}{L(m)^3} \tag{IV.3.3}$$

Nous utilisons cette formule IV.3.3 pour déterminer la valeur du produit EI associée aux différents faisceaux mesurés. L'erreur relative sur la détermination du produit EI s'échelonne entre 23 % et 57 %. Cette estimation de l'erreur prend en compte à la fois les erreurs sur l'estimation de L, sur la détermination de k_{min}.

Remarquons que pour pouvoir exprimer k_{min} en N/nm (et non en V/nm), la constante de raideur de chaque pointe doit être déterminée indépendamment. La procédure, analogue à celle décrite dans [Frank 07], consiste à comparer la constante de raideur obtenue en appuyant la pointe sur une surface immobile (le substrat de silicium) et la constante de raideur obtenue par la méthode de Sader (mesure de fréquence de résonance et facteur de qualité) [Sader 99].

IV.3.4.3.4 Détermination du diamètre des faisceaux et de leur module d'Young

Principe de la méthode Parmi les 24 valeurs mesurées, les valeurs du produit EI semblent réparties suivant six marches et nous calculons la moyenne des valeurs du produit EI par marche (fig. IV.3.21 page ci-contre). Nous interprétons ces marches de la façon suivante : chaque marche correspondrait à des valeurs discrètes consécutives du rayon des faisceaux, les faisceaux étant composés d'un nombre entier de nanotubes.

Pour exploiter cette hypothèse, nous déterminons une expression du moment quadratique $I(n)$ en fonction du nombre de nanotubes le long du diamètre du faisceau par un modèle géométrique des faisceaux qui prend en compte leur structure composite en tant qu'assemblage de nanotubes mono-paroi.

Nous pouvons alors déterminer le diamètre des faisceaux correspondant à chacune des marches en identifiant le meilleur fit des valeurs de EI par la fonction $I(n)$. La détermination du module d'Young E est ensuite directe.

---

14. Pour une poutre doublement clampée, le cisaillement est effectivement négligeable si $\frac{L}{h} > 2\sqrt{\frac{E}{G}}$, avec h l'épaisseur de la poutre, supposée inférieure à 25 nm, et G son module de cisaillement, estimé à environ 20 pour un faisceau de nanotubes [Salvetat 99]. E est de l'ordre de 1 TPa. Pour les poutres suspendues sur 500 nm, on peut donc négliger l'effet du cisaillement. Pour les poutres suspendues sur 300 nm de large, on est dans un cas limite. Dans la suite, on supposera le cisaillement négligeable. S'il ne l'est en fait pas, la valeur E_{eff} de E trouvée sera une valeur effective inférieure à la valeur réelle E_{reel} du module d'Young. Les deux valeurs seront reliées par la relation $E_{reel} = E_{eff}(1+48\frac{f_s EI}{L^2 GA})$ avec A l'aire du faisceau, et f_s son facteur de forme [Salvetat 99].

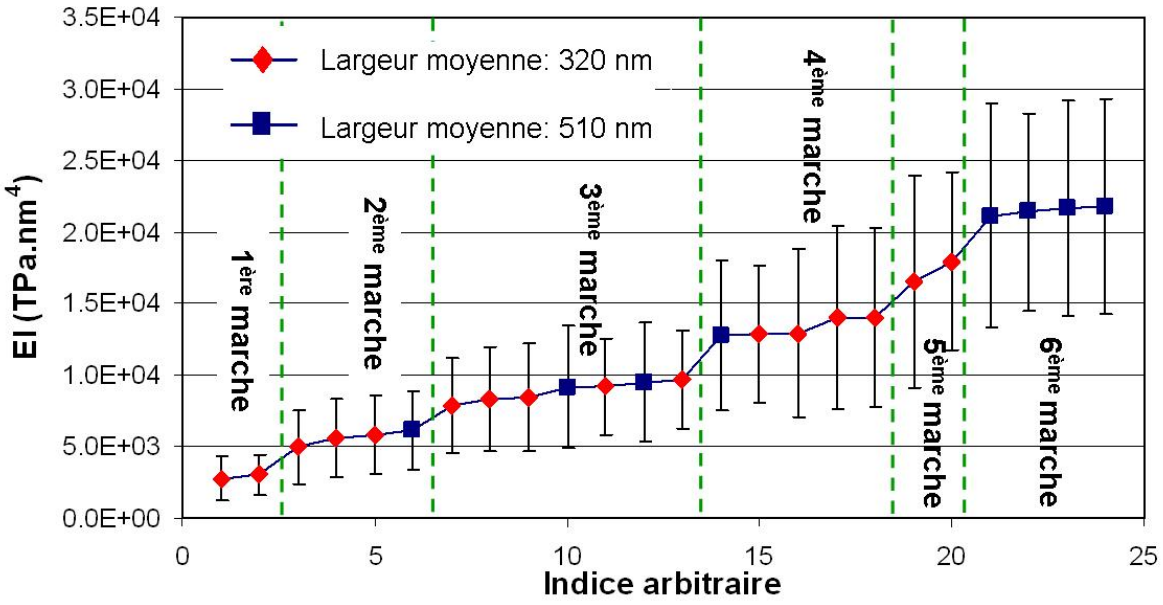


FIGURE *IV.3.21* – *Valeurs du produit EI obtenues sur 24 faisceaux et erreurs estimées, pour deux membranes différentes sur la même puce. Les valeurs semblent réparties suivant 6 marches.*

Géométrie modèle Nous supposons les faisceaux hexagonaux et composés de nanotubes mono-paroi cylindriques positionnés selon un maillage régulier triangulaire tel qu'observé expérimentalement (par exemple [Thess 96, Salvetat 99]). La figure IV.3.22 page suivante montre les paramètres utilisés pour la définition de l'assemblage de nanotubes et la forme des faisceaux considérés.

Nous utilisons dans la suite les notations suivantes :

- d_{NT} diamètre des nanotubes mono-paroi,
- r_{NT} leur rayon,
- d_{WT} l'épaisseur de paroi
- d_{VdW} la distance inter-tubes dans le faisceau,
- $d_{lattice} = d_{NT} + d_{VdW}$ le paramètre de maille des nanotubes dans le faisceau
- I_c le moment quadratique du nanotube mano-paroi par rapport à l'axe horizontal passant par le centre du nanotube,
- S_c la surface de paroi du nanotube,
- N_t le nombre total de nanotubes dans le faisceau,
- $(dz_i)_{i=\{1,N_t\}}$ la distance de tous les tubes i du faisceau à l'axe horizontal ; $dz_i = sin(\alpha) * d_{lattice} * n_i$, avec n_i la coordonnée du tube i selon le deuxième vecteur directeur du maillage ; l'origine du repère est prise sur le nanotube central
- $\alpha = 60°$ l'angle entre les deux vecteurs directeurs du maillage du faisceau,
- I le moment quadratique total du faisceau par rapport à l'axe horizontal passant par le centre du faisceau.

Pour déterminer la valeur de ces paramètres numériques, nous nous référons à la bibliographie théorique et expérimentale sur la géométrie des faisceaux de nanotubes mono-paroi :

- Diamètre des nanotubes d_{NT} : d'après le fournisseur, Carbon Solution Inc., les nanotubes mono-

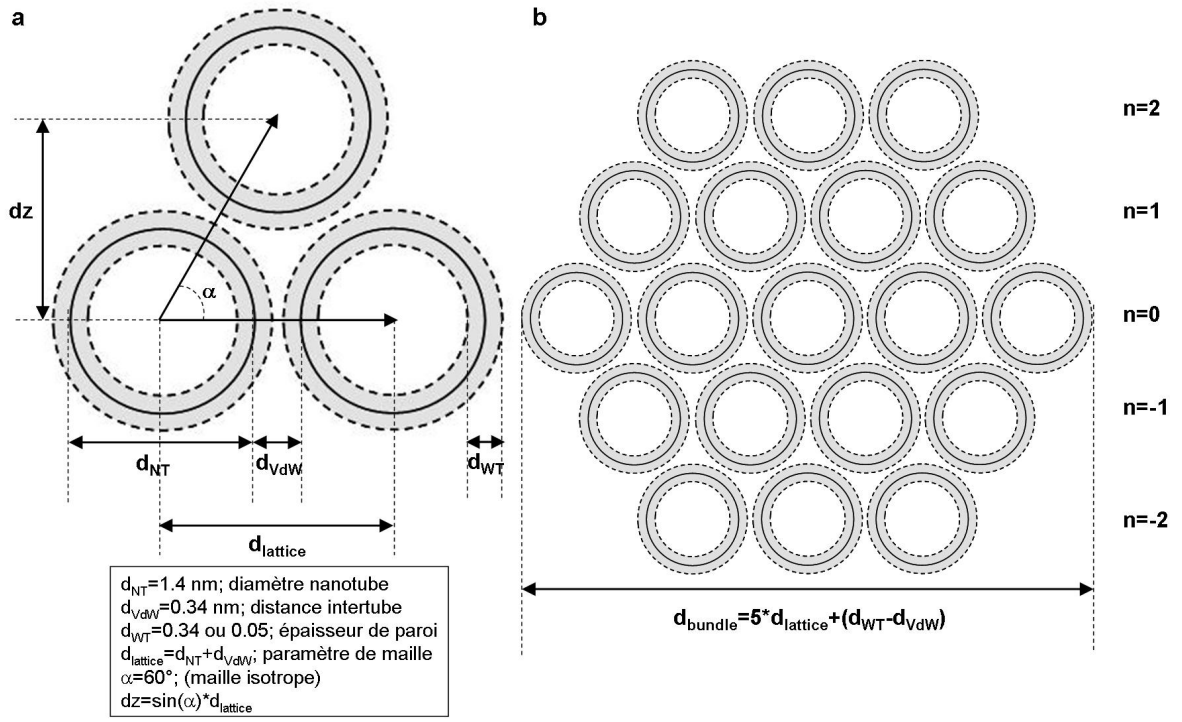


FIGURE *IV.3.22 –* *a) Maille élémentaire triangulaire d'un faisceau de SWNT. Les cercles continus représentent la position des plans carbonés des nanotubes et les cercles pointillés, l'épaisseur des parois autour du plan carboné. b) faisceau de 5 SWNTs de diamètre.*

paroi utilisés (AP-SWNT) ont à l'achat une distribution de diamètre resserrée autour de 1,4 nm [15]. A notre connaissance, les opérations effectuées sur les nanotubes ne modifient pas leur diamètre. Nous posons donc d_{NT}=1,4 nm.

- Distance inter-tube d_{VdW} : Expérimentalement, les valeurs de distance-intertube d_{VdW} de 0.32 [Thess 96] et 0.34 [Salvetat 99] ont été reportées. Ces valeurs sont très voisines des distances intertubes calculées théoriquement dans un modèle de Van der Waals (0.32 nm [Liu 05], 0.314 nm [Charlier 95], 0.315 nm [Henrard 01], 0.311 nm [Sun 05]). Dans la suite, nous retenons la valeur $d_{VdW} = 0.32nm$.
- Epaisseur de paroi d_{WT}, la littérature théorique et expérimentale s'accorde à trouver une valeur du produit (module d'Young)x(épaisseur de paroi) de l'ordre de 0.3-0.35 TPa.nm [Tombler 00, Huang 06]. En revanche, pour déterminer une valeur d'épaisseur de paroi cohérente avec la théorie mécanique, la littérature hésite encore entre une épaisseur de paroi de même ordre de grandeur que l'épaisseur du nuage électronique des nanotubes (0.32 nm [Cai 09]), et une valeur purement mécanique issue de la modélisation des nanotubes par un modèle de coque (0.05-0.07 nm [Liu 05]). Dans la suite, nous retenons $d_{WT} = 0.32nm$.

15. http://www.carbonsolution.com/products/ap-swnt.html

Relation entre le rayon du faisceau et son moment quadratique Pour un nanotube monoparoi, nous établissons les relations suivantes :

$$I_c = \frac{\pi}{4} r_{NT}^4 ((1+\frac{d_{WT}}{d_{NT}})^4 - (1-\frac{d_{WT}}{d_{NT}})^4) \tag{IV.3.4}$$

$$S_c = \pi r_{NT}^2 ((1+\frac{d_{WT}}{d_{NT}})^2 - (1-\frac{d_{WT}}{d_{NT}})^2) \tag{IV.3.5}$$

Remarquons que nous ne pouvons pas ici recourir à la simplification commode $\frac{d_{WT}}{d_{NT}} << 1$.

En utilisant le théorème de Huygens [16], on déduit le moment d'inertie du faisceau :

$$I = N_t I_c + S_c \sum_{i=1}^{N_t} (dz_i)^2 \tag{IV.3.6}$$

$$I = N_t I_c + \frac{3}{4} S_c d_{lattice}^2 \sum_{i=1}^{N_t} (n_i)^2 \tag{IV.3.7}$$

$$\frac{I}{I_c} = N_t + \frac{3}{4} \frac{S_c d_{lattice}^2}{I_c} \tag{IV.3.8}$$

Nous calculons la valeur du rapport $\frac{I}{I_c}$ en fonction du rayon des faisceaux pour des faisceaux de 1 à 17 nanotubes de diamètre. Les résultats obtenus sont fittés (avec un coefficient de corrélation égal à 1) par un polynôme d'ordre 4 $P(r) = \frac{I}{I_c}$, avec r le rayon du faisceau. Les coefficients de $P(r)$ varient en fonction de d_{VdW} et d_{WT}. Le rayon r dépend affinement du nombre de nanotubes n le long du diamètre du faisceau.

Détermination du diamètre des faisceaux mesurées et de leur module d'Young Nous supposons que toutes les tailles de faisceaux sont représentées dans l'échantillonnage. Nous notons n_{min} le nombre de nanotubes selon le rayon du plus petit faisceau mesuré. Nous cherchons le couple (E, n_{min}) qui conduise à la meilleure approximation (en norme quadratique) des 6 valeurs mesurées du produit EI par les valeurs issues du modèle géométrique des faisceaux (les 6 valeurs du produit $EI(n) = I_c P(r(n))$ pour n entier entre n_{min} et $n_{min}+5$).

La valeur de n_{min} trouvée de cette manière donne la taille du plus petit faisceau. Nous en déduisons la taille de tous les faisceaux. Le paramètre E calculé correspond à une estimation globale du module d'Young, que nous noterons E_{global} dans la suite.

Remarquons que puisque nous connaissons à ce stade le rayon r de chaque faisceau, nous pouvons en déduire également le module d'Young de chaque faisceau et le module d'Young moyen E_{indiv} des nanotubes dans les faisceaux. La valeur E_{indiv} est *a priori* plus précise que E_{global}, car E_{global} cumule l'erreur de fit sur les six tailles de faisceaux.

Résultat Nous montrons que la valeur de n_{min} trouvée est indépendante du choix des couples (d_{VdW}, d_{WT}) parmi les différentes valeurs possibles. La dispersion sur les valeurs obtenues pour le produit $E_{global} I_c$ selon le choix des couples (d_{VdW}, d_{WT}) est de l'ordre de 3%, soit très inférieure à l'erreur sur la détermination des produits EI. C'est rassurant étant donné la controverse sur la valeur correcte de l'épaisseur de paroi d_{WT} des nanotubes monoparoi. Dans la suite, nous fixons $d_{NT} = 1.4\ nm$, $d_{VdW} = 0.32\ nm$ et $d_{WT} = 0.32\ nm$.

16. Théorème de Huygens : Soit l'axe Δ passant par le centre de masse d'un objet de surface S, et un axe Δ' parallèle à Δ et distant de d. Soit I_Δ le moment quadratique de l'objet par rapport à Δ et $I_{\Delta'}$ par rapport à Δ'. On a alors $I_{\Delta'} = I_\Delta + S \cdot d^2$.

Nous trouvons alors $n_{min} = 9$, $E_{global} = 1.8\ TPa$ et $E_{indiv} = 1.4\ TPa$. Les faisceaux font entre 16 nm et 24 nm diamètre. Ils ont en moyenne 11.5 nanotubes de diamètre, soit 20 nm de diamètre. La figure IV.3.23 rassemble ces résultats : distribution de tailles de faisceaux, distribution de module d'Young et valeurs moyennes associées. La figure IV.3.23 présente également la valeur de module d'Young effectif que nous obtiendrions en considérant les faisceaux comme des cylindres homogènes, à la manière de Salvetat dans [Salvetat 99]. La moyenne des modules d'Young obtenus par cette méthode est $E_{effcylindreplein} = 1.3\ TPa$.

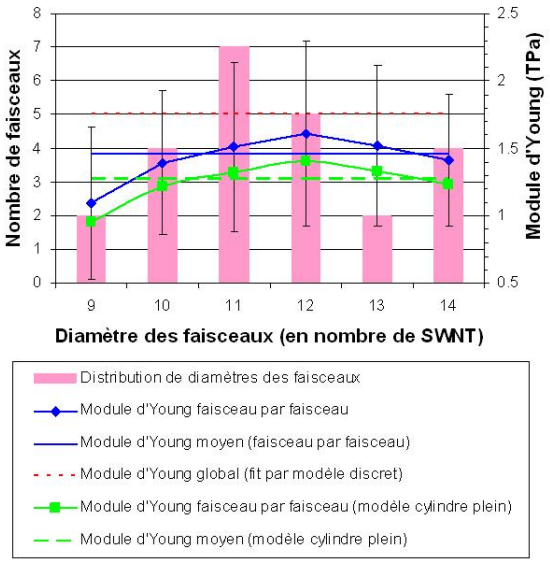


FIGURE *IV.3.23* – *Distribution de diamètres des faisceaux et modules d'Young associés aux différentes tailles de faisceaux. Les modules d'Young sont évalués par différentes méthodes. Le « module d'Young global » E_{global} est la valeur du module obtenu par le fit global des 6 valeurs de EI par le modèle discret. Les « modules d'Young faisceau par faisceau » sont les modules calculés en prenant en compte la structure discrète des faisceaux (moment quadratique $I(n)$) une fois le diamètre des faisceaux déterminé par le fit global. Les « modules d'Young faisceau par faisceau dans un modèle de cylindre plein » sont les modules calculés dans un modèle de cylindre plein une fois le diamètre de chaque faisceau déterminé par le fit global.*

IV.3.4.3.5 Discussion

Remarques sur la méthodologie Soulignons tout d'abord que les valeurs obtenues présentent des ordres de grandeur raisonnables par rapport à la littérature (module d'Young des nanotubes monoparoi de 1 TPa) et à nos observations (épaisseur de membrane inférieure à 25 nm d'après les images MEB), ce qui tend à confirmer la pertinence de notre interprétation des valeurs discrètes du produit EI.

L'observation des valeurs discrètes du produit EI justifie *a posteriori* l'hypothèse de faisceaux au comportement mécanique indépendant, puisque cela signifie que le comportement mécanique des faisceaux n'est pas moyenné par les faisceaux voisins.

La détermination simultanée de l'épaisseur et du module d'Young, usuellement impossible dans les expériences de flexion trois points, est ici permise par la nature discrète des faisceaux. C'est à notre connaissance la première fois qu'une méthode d'interprétation fondée sur la nature discrète des fais-

ceaux a été mise en œuvre avec succès pour interpréter des expériences de flexions sur des nanotubes de carbone.

L'emploi de cette méthode sera à recommander tout particulièrement quand l'épaisseur de la membrane est susceptible d'avoir changée avant ou après suspension ou n'a pas pu être mesurée. En l'occurrence, l'épaisseur de la membrane étudiée ici n'avait pas pu être mesurée préalablement. La seule alternative à l'emploi de la méthode décrite ici aurait donc été d'employer une valeur d'épaisseur typique des membranes réalisées, à savoir 10 nm (*cf.* § IV.3.3 page 200). Nous aurions alors fait une erreur d'un facteur 2 sur l'épaisseur qui aurait conduit à un module d'Young de l'ordre de 10 TPa, clairement trop élevé par rapport à la bibliographie sur le module d'Young des nanotubes.

La taille relativement importante des faisceaux pourrait contribuer au bon fonctionnement de la méthode. En effet, nous pensons que le nombre de nanotubes par faisceaux relativement élevé (60 pour un faisceau de 9 nanotubes de diamètre) limite l'impact sur les résultats d'un écart des faisceaux à la forme cylindrique. L'effet de la dispersion en diamètre des nanotubes est également réduit.

Propriétés de la membrane La membrane, de 20 nm d'épaisseur, est très mince par rapport aux couches minces cristallines utilisées dans les cMUT usuels, dont l'épaisseur est plutôt de l'ordre de 100 nm ou plus. Ce résultat justifie *a posteriori* le choix technologique qui a été fait d'employer des nanotubes de carbone monoparoi pour réaliser les membranes suspendues (*cf.* § II.4.4.1 page 60).

L'épaisseur estimée est toutefois relativement élevée par rapport aux valeurs typiques de l'ordre de 10 nm mesurées par AFM sur d'autres membranes. On peut se demander s'il n'y aurait pas une augmentation d'épaisseur des membranes lors de la suspension, par exemple par agglomération des nanotubes en faisceaux lors de la gravure de la couche sacrificielle.

La valeur élevée de module d'Young obtenue, 1,4 TPa, est très encourageante par rapport à l'application, car elle permet d'anticiper des fréquences de résonance élevées de la membrane. Une telle valeur de module d'Young, du même ordre de grandeur que la valeur théorique de 1 TPa, tendrait également à indiquer la bonne qualité mécanique des nanotubes suspendus. Ceux-ci n'auraient en particulier pas été abimés ni par les procédés de purification ou de dispersion des nanotubes, ni par la gravure sèche de la couche sacrificielle.

IV.3.4.4 Conclusion sur le comportement mécanique des dépôts

Nous avons montré dans ce paragraphe qu'il est possible de prouver la suspension des membranes de nanotubes et de déterminer la largeur suspendue réelle des membranes par une méthode d'approche-retrait AFM. Cette méthode de vérification du bon fonctionnement du procédé technologique de réalisation est robuste et de mise en œuvre simple dans la mesure où elle est fondée sur la comparaison de valeurs. Elle est particulièrement utile pour les membranes denses et pour les membranes où la couche d'oxyde sacrificielle est susceptible d'avoir subi de la gravure latérale.

A partir de la mesure du produit (module d'Young)x(moment quadratique) pour différents faisceaux de nanotubes qui composent la membrane, nous proposons une méthode originale de détermination simultanée de leur épaisseur et de leur module d'Young. Il est certes couramment pratiqué dans la littérature d'utiliser l'épaisseur mesurée avant suspension et le produit EI pour déterminer le module d'Young. Mais rien ne garantit en fait que l'épaisseur de la membrane ne soit pas modifiée par la suspension, par exemple sous l'effet de l'agglomération des faisceaux. La méthode développée ici contourne cette difficulté.

La membrane, composée de nanotubes de module d'Young 1,4 TPa, mesure 20 nm d'épaisseur. Ces résultats, qui soulignent la finesse des membranes étudiées par rapport à l'état de l'art des cMUT, tendent à indiquer la bonne qualité mécanique des nanotubes utilisés.

IV.3.5 Vibrations des membranes suspendues

IV.3.5.1 Introduction

La démonstration dans l'air de vibrations hors-plan des membranes suspendues réalisées est essentielle à la validation du procédé technologique développé. La qualité vibratoire des membranes est évaluée selon les critères précisés au paragraphe (§ IV.1.2 page 149), à savoir la fréquence, l'amplitude des vibrations et la cohérence des membranes pendant les vibrations.

Pour observer et caractériser les vibrations hors-plan des membranes suspendues, nous utilisons la vibrométrie laser Doppler. Cette technique est utilisée depuis les années 1970 pour la mesure optique des déplacements de surfaces vibrantes [Eberhardt 70]. Il s'agit aujourd'hui d'une technique de choix pour la mesure des vibrations des MEMS [Rembe 07].

Le principe est le suivant : la lumière laser réfléchie par une surface vibrante est décalée en fréquence par effet Doppler. Le décalage est proportionnel à la vitesse de la surface. Il est mesuré par interférométrie entre le signal émis et le signal réfléchi [Polytec 10].

La technique étant basée sur la mesure du déphasage de la lumière réfléchie par la surface vibrante, le système vibrant étudié doit avoir une surface réfléchissante importante. La vibrométrie laser a donc été très peu utilisée pour étudier des systèmes dont la surface est plus petite que la taille du faisceau laser, comme c'est la cas pour la plupart des dispositifs à nanotubes de carbone.

Pour imager les vibrations de nanotubes, c'est donc plus souvent la microscopie à force atomique en mode dynamique qui est utilisée [Paulo 08], car c'est une technique bien adaptée aux objets nanométriques. A notre connaissance, le seul exemple reporté à ce jour de vibrométrie sur nanotubes de carbone est [Biedermann 09] : il s'agit de la mesure du spectre de vibrations thermiques de nanotubes multi parois individuels de plusieurs centaines de nanomètre de diamètre. Les vibrations elles-mêmes ne sont pas imagées.

Les vibrations de nanotubes de carbone mono-paroi n'ont donc à notre connaissance jamais été étudiées par vibrométrie laser. Nous montrons dans ce chapitre que cette technique est particulièrement pertinente pour la caractérisation des membranes de nanotubes réalisées. Après avoir décrit le mode opératoire, nous démontrons la mise en vibration d'une membrane sous l'effet d'une tension d'actionnement. Nous étudions son comportement vibratoire en fonction des paramètres de l'excitation.

IV.3.5.2 Mode opératoire

IV.3.5.2.1 Préparation de l'échantillon

Nous considérons une membrane de 2 µm de large et de 40 µm environ de long libérée par gravure HF. La membrane est suspendue au-dessus d'un substrat d'épaisseur environ 750 µm de Si fortement dopé positif, qui constitue l'électrode d'actionnement de la membrane.

La face arrière de la puce en silicium est recouverte d'une couche conductrice mince de tungstène d'environ 100 nm d'épaisseur. L'échantillon est collé par de la laque d'argent (conductrice) sur un support en cuivre. Cet assemblage permet d'établir un contact électrique avec le substrat conducteur en Si++ (fig. IV.3.24 page suivante).

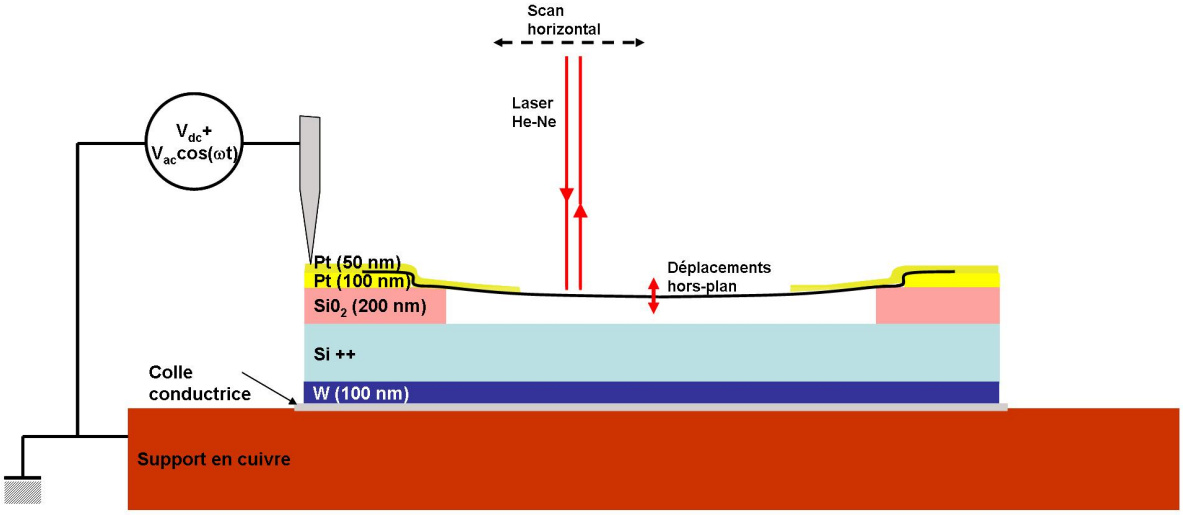


FIGURE *IV.3.24* – *Schéma de principe (vue en coupe) de la mise en œuvre de la vibrométrie laser sur une membrane de nanotubes de carbone en vibrations hors plan.*

IV.3.5.2.2 Actionnement de la membrane

Nous appliquons une tension $V = V_{DC} + V_{AC}cos(\omega t)$ sur les deux électrodes supportant la membrane de nanotubes, et nous plaçons l'électrode face arrière à la masse par l'intermédiaire du support en cuivre.

La membrane, métallique, est alors actionnée par effet capacitif : sous l'effet d'une différence de potentiel entre l'électrode et la membrane, il s'exerce entre l'électrode et la membrane une force $\boldsymbol{F}$ perpendiculaire au plan de l'électrode, attractive et d'intensité F proportionnelle à la capacité entre membrane et électrode.

Pour des vibrations de faible amplitude devant la distance membrane-électrode (ici égale à environ 300 nm), l'intensité de cette force F peut être supposée proportionnelle à V^2 (par exemple [Sazonova 04]). Si la tension appliquée est variable, comme c'est le cas ici, la force est variable et la membrane se déplace par rapport à l'électrode immobile.

Nous distinguons 3 cas :

- Tension alternative pure : Si $V_{DC} = 0\ V$, on a $f \propto V_{AC}^2(1 + cos(2\omega t))$. La membrane est soumise à une force constante verticale attractive proportionnelle à V_{AC}^2, à laquelle se superpose une force périodique de pulsation 2ω et d'intensité proportionnelle à V_{AC}^2.
- Polarisation continue et faible tension alternative : Si $V_{AC} << V_{DC}$, on a $f \propto V_{DC}^2 + 2V_{DC}V_{AC}cos(\omega t)$. La membrane est soumise à une force constante verticale attractive proportionnelle à V_{DC}^2, à laquelle se superpose une force périodique de pulsation ω et d'intensité proportionnelle à $2V_{AC}V_{DC}$.
- Cas général : la force appliquée se décompose en une force constante d'intensité proportionnelle à V_{DC}^2, en une force alternative de pulsation ω et d'intensité A_1 proportionnelle à $2V_{DC}V_{AC}$ et enfin en une force alternative de pulsation 2ω et d'amplitude A_2 proportionnelle à V_{AC}^2 et égale à $\frac{V_{AC}}{2V_{DC}}A_1$.

Si V_{AC} est non nul, la membrane, dont le comportement mécanique est celui d'une plaque, subit donc la superposition de deux forces, une force continue qui déplace sa position moyenne et une force périodique qui pilote les vibrations de la membrane autour de sa position moyenne.

Si le comportement de la plaque est linéaire, elle vibre autour de sa position moyenne à la pulsation de l'excitation, i.e. à 2ω si $V_{DC} = 0$, à ω si $V_{DC} >> V_{AC}$ ou à ω et à 2ω sinon. Si le comportement mécanique est non linéaire, différentes harmoniques fréquentielles peuvent apparaître en plus des composantes à la

(aux) fréquence(s) d'excitation.

IV.3.5.2.3 Description de l'équipement

Nous mesurons les vibrations de la membrane à l'aide d'un vibromètre laser Doppler Polytec' MSA-400.

Mesure ponctuelle Pour mesurer les vibrations en une position précise de la membrane réfléchissante, le faisceau laser du vibromètre est focalisé sur cet endroit et la membrane est mise en mouvement par application de la tension d'actionnement. Selon la fréquence d'excitation $f = \frac{\omega}{2\pi}$, le détecteur du vibromètre mesure soit la position du point ($f \geq 1MHz$), soit sa vitesse de déplacement($f < 1MHz$). 100 acquisitions successives de la position ou de la vitesse du point sont réalisées à intervalles de temps réguliers. En règle générale, 10 points par période sont acquis. Les valeurs obtenues en vitesse sont converties en valeurs en déplacement par intégration temporelle.

A partir des 100 acquisitions successives, un logiciel dédié, *PSV Software*, calcule par transformée de Fourier rapide le spectre fréquentiel (amplitudes et phases) des vibrations du point sur la bande passante considérée. La bande passante comprend toujours la fréquence d'excitation et sa première harmonique, mais pas les harmoniques suivantes. La bande passante de l'équipement est limitée à 20 MHz.

Mesure en mode *scanning* La mesure des vibrations est le plus souvent effectuée en mode *scanning* : chaque série de mesure comprend la mesure d'un grand nombre de points positionnés aux intersections d'un maillage rectangulaire régulier. Dans notre cas, la longueur totale (selon l'axe du gap) de la surface étudiée peut varier entre 5 µm et 35 µm. Sa largeur (perpendiculairement au gap) est comprise entre 2 µm et 7 µm. Le pas du maillage est typiquement de l'ordre de 250 nm à 1 µm selon l'axe du gap et de 250 nm perpendiculairement au gap. Il y a donc typiquement 8 points de mesure le long d'un profil de la membrane vibrante. La valeur de 250 nm est la meilleure résolution accessible pour l'équipement utilisée. La résolution est limitée par le diamètre du faisceau laser (lumière rouge) utilisé pour la mesure.

IV.3.5.2.4 Bruit de mesure

Pour estimer le bruit de la mesure, nous incluons au cours de chaque série de mesure la mesure des amplitudes de vibration de points éloignés de 1 à 2 µm de la membrane et supposés immobiles. Pour une excitation à 100 kHz (détecteur en vitesse), sous une tension appliquée de $V_{AC} = 8\ V$ et $V_{DC} = 1\ V$, l'amplitude RMS [17] du bruit est de l'ordre de 3 pm à 5 pm. L'amplitude des pics fréquentiels du bruit à 100 kHz et 200 kHz est de l'ordre de 0,5 pm. Ces valeurs typiques ne changent pas quand on change la tension. A 1 MHz (détecteur en déplacement), pour le même tension appliquée, le bruit RMS est de l'ordre de 25 nm ; l'amplitude des pics à 1 MHz et 2 MHz est de l'ordre de 8 nm et 4 nm respectivement. L'amplitude du bruit ne dépend pas sensiblement de la tension appliquée.

IV.3.5.2.5 Dérive spatiale de la mesure

Si nous répétons 20 fois la mesure des vibrations d'un point approximativement médian de la membrane vibrante, sous une excitation de fréquence 2,4 MHz, avec $V_{DC} = 1\ V$ et de $V_{AC} = 8\ V$, nous constatons que l'écart-type de la mesure est de 56 % sur le pic à 2,4 MHz, 37 % sur le pic à 4,8 MHz.

Cet écart-type de la mesure est très grand devant le bruit de mesure et n'est donc pas lié à une erreur sur la mesure des amplitudes de vibration au point de mesure considéré. Il s'agit d'un effet de la dérive

17. $\sqrt{< |x(t)|^2 >}$, pour $x(t)$ le déplacement

spatiale du faisceau laser : entre deux mesures successives, le faisceau se déplace de telle sorte que l'on ne mesure pas exactement les amplitudes à la même position au cours du temps.

Pour limiter la sensibilité des mesures à la dérive spatiale du laser, nous exploitons les possibilités de la mesure en mode *scanning*. L'observation des profils de vibration permet de recaler les résultats de mesures successives. De plus, au lieu de comparer les résultats point par point, nous comparons la moyenne des amplitudes sur l'ensemble des points des profils et sur l'ensemble des points de la surface.

IV.3.5.2.6 Valeurs exploitées

Pour chaque *scan* de la surface, nous exploitons les quantités suivantes :

- En chaque point, spectre fréquentiel des vibrations (amplitudes et phase) et amplitude RMS (moyenne temporelle) de vibration du point.
- Sur l'ensemble de la surface mesurée (incluant des points immobiles), moyenne des amplitudes RMS et des amplitudes des pics à ω et à 2ω du spectre fréquentiel.
- Sur la membrane vibrante seule (excluant les points immobiles de part et d'autre de la membrane), moyenne des amplitudes RMS et des amplitudes des pics à ω et à 2ω du spectre fréquentiel.
- Sur chaque profil (largeur) de la membrane vibrante seule (excluant les points immobiles de part et d'autre de la membrane), moyenne des amplitudes RMS et des amplitudes des pics à ω et à 2ω.

IV.3.5.3 Résultats et analyses

IV.3.5.3.1 Vibrations d'amplitude nanométrique

La vibrométrie laser met en évidence les vibrations de la membrane de nanotubes de carbone (fig. IV.3.25 page suivante). La membrane ne vibre pas de façon homogène sur toute sa longueur. Les profils de vibration sont variés (fig. IV.3.26 page suivante). L'asymétrie de certains profils pourrait s'expliquer par la présence d'impuretés ponctuelles présentes dans la membrane.

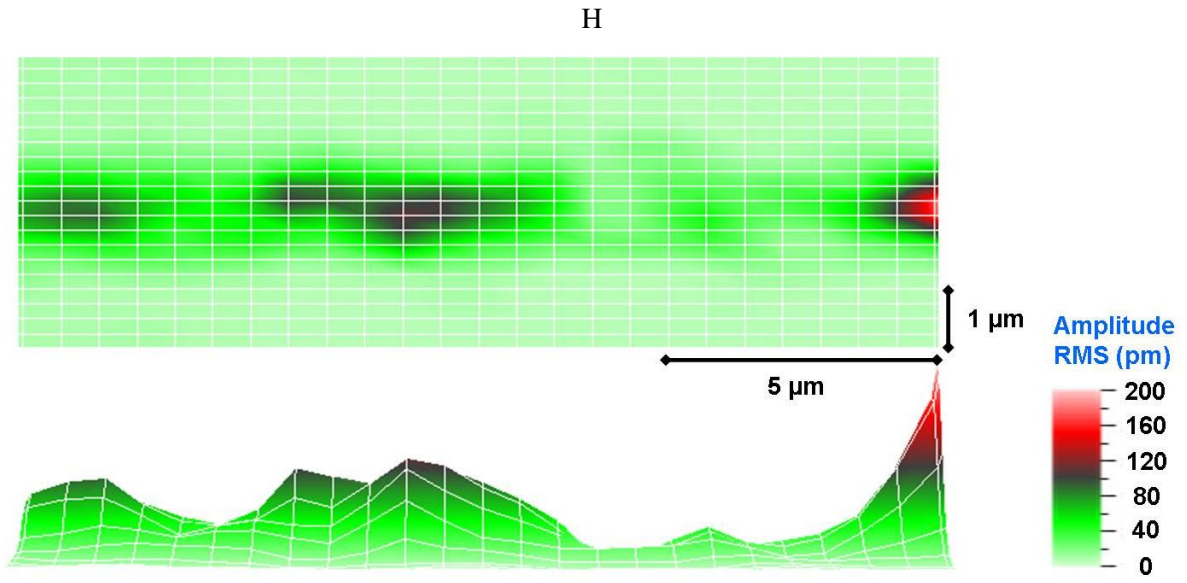


FIGURE *IV.3.25* – *a) Vue de profil et b) vue de dessus de l'amplitude RMS de vibrations d'une membrane de 2 µm de large à 100 kHz sous une tension continue de 1 V et une tension alternative de 8 Vpp. L'amplitude RMS du bruit est 5 pm ; sous ces paramètres de tension, l'amplitude maximale RMS est 0.18 nm. Les points effectifs de mesure sont les intersections du maillage blanc superposé aux deux images.*

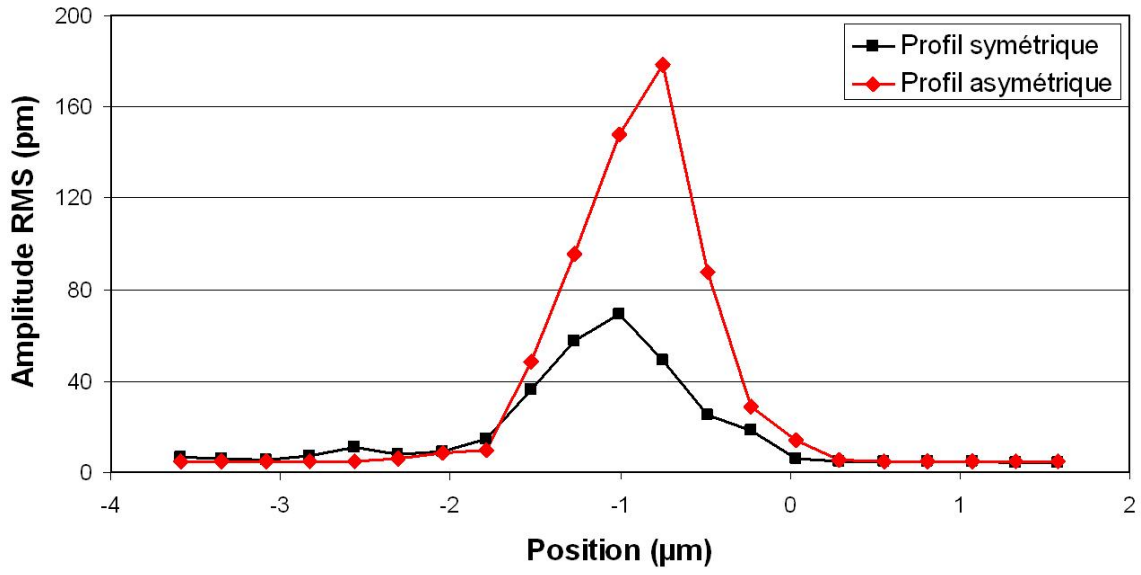


FIGURE *IV.3.26* – *Amplitudes de vibration RMS selon deux profils de vibration de la membrane : profil symétrique, en noir, et profil asymétrique, en rouge.*

Nous constatons en différentes positions de la membrane et pour différents paramètres électriques

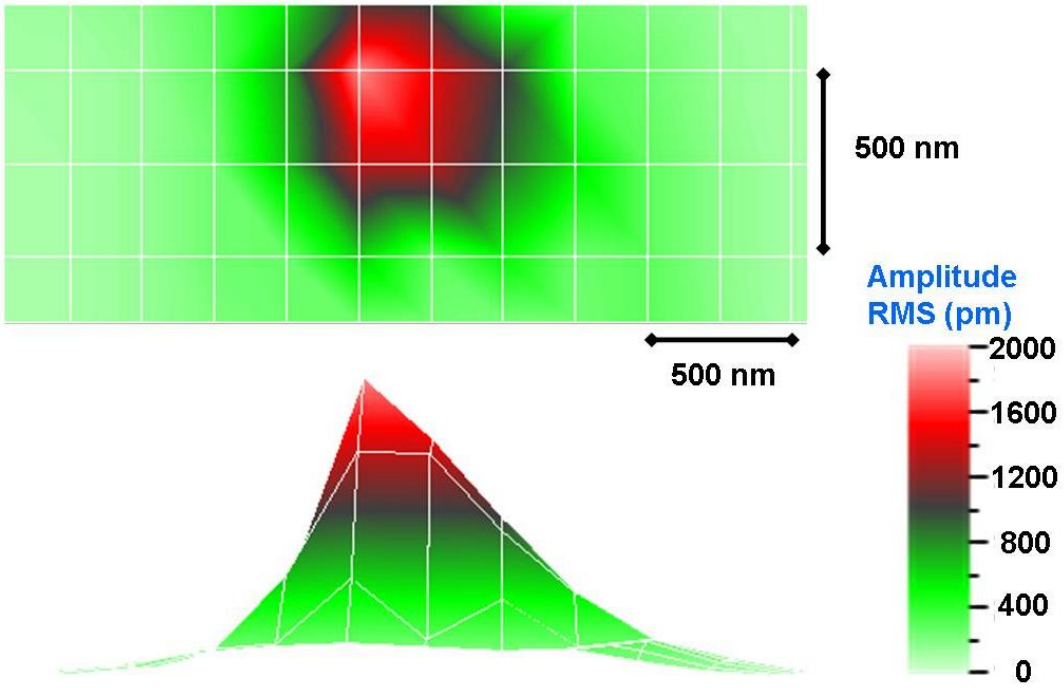


FIGURE *IV.3.27* – *Cartographie a) vue de profil et b) vue de dessus de l'amplitude RMS de vibrations de la portion de membrane vibrant avec le plus d'amplitude ($\omega = 3,7MHz$, $V_{DC} = 1V$, $V_{AC} = 8Vpp$). L'amplitude RMS du maximum est de 1,6 nm. En ce point, l'amplitude du pic à ω est de 2,0 nm ; celle du pic à 2ω de 1,3 nm.*

des amplitudes RMS de vibration supérieures à 1 nm. La mesure dont les résultats sont montrés figure IV.3.27, qui a été réalisée sous les conditions $\omega = 3,7MHz$, $V_{DC} = 1V$, $V_{AC} = 8Vpp$, présente le point où l'amplitude des vibrations est la plus importante. En ce point, l'amplitude RMS de vibration atteint 1,7 nm. L'amplitude du pic de fréquence ω est de 2,0 nm et celle du pic de fréquence 2ω, 1,3 nm. L'amplitude pic à pic de déplacement est de 5,6 nm, c'est à dire plus de 200 fois plus élevée que le bruit.

IV.3.5.3.2 Influence des paramètres électriques

Spectre fréquentiel des vibrations Les amplitudes à 100 kHz et 200 kHz du spectre fréquentiel sortent du bruit par plus de deux ordres de grandeur (fig. IV.3.28 page suivante), ce qui prouve que les vibrations sont bien engendrées par les variations de la tension d'actionnement (et non par exemple par du bruit thermique). Les amplitudes à 200 kHz sont en général légèrement plus faibles qu'à 100 kHz.

Réponse fréquentielle Nous avons étudié le comportement fréquentiel de la membrane sur la plage de fréquence 1 kHz-10 MHz dans différentes zones de la membrane où l'amplitude varie peu spatialement dans la direction de l'axe du gap. Dans de telles régions de la membrane, la dérive spatiale du laser perturbe peu la mesure : il est donc possible de comparer deux *scans* successifs. Pour chaque série de mesure, nous calculons l'amplitude moyenne sur la membrane du pic mesuré à la fréquence d'excitation.

Les résultats obtenus (fig. IV.3.29 page 225) semblent indiquer que les amplitudes moyennes sont indépendantes de la fréquence jusqu'à 4 MHz. La fréquence de coupure du système complet (incluant

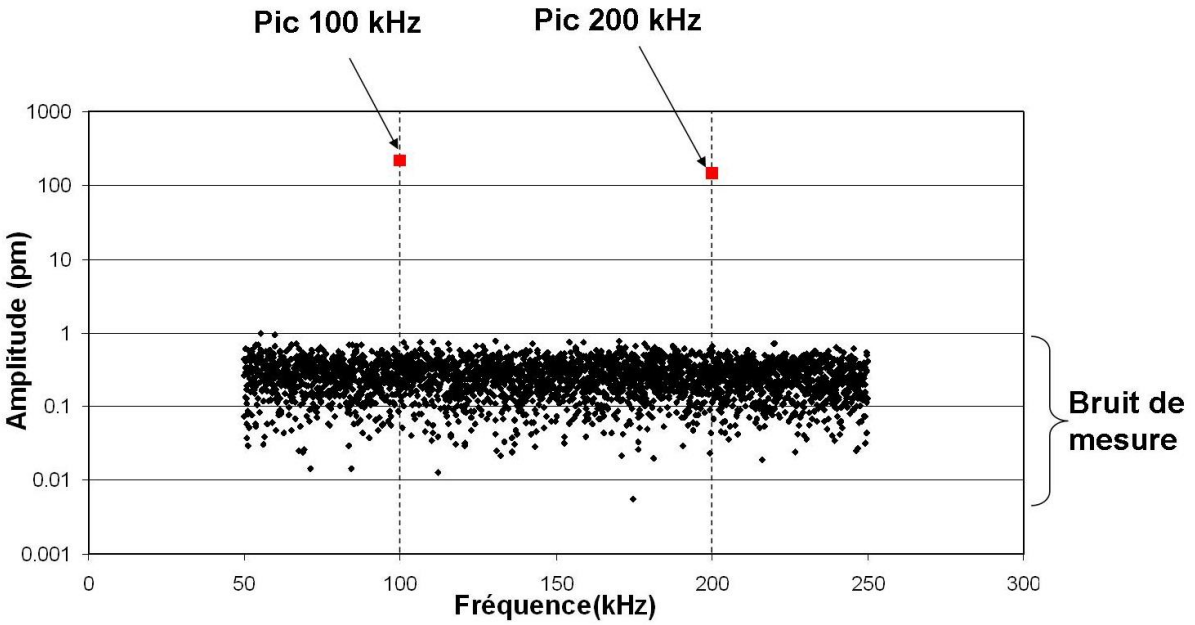


FIGURE *IV.3.28 –* *Spectre des vibrations d'un des points de la membrane*

membrane vibrante, puce, électronique externe, instrumentent de mesure) se situe entre 5 MHz et 10 MHz. A 5 MHz, les amplitudes de certains profils sortent encore du bruit ; à 10 MHz, les amplitudes maximales obtenues sont de même ordre de grandeur que le bruit.

Influence de la tension appliquée L'amplitude moyenne de vibration augmente avec la tension alternative V_{AC} appliquée. Sur la plage de tensions étudiée, l'amplitude du pic à fréquence 200 kHz reste toujours inférieure à celle du pic à 100 kHz.

IV.3.5.3.3 Analyse

La mesure réalisée constitue à notre connaissance la première démonstration mondiale de la vibration de nanotubes de carbone mono-paroi par vibrométrie laser. Cette mesure optique est rendue possible par la cohérence de la membrane réalisée, qui permet que l'objet vibrant soit réfléchissant sur une surface non négligeable devant la surface du spot laser. La cohérence est capitale pour l'application, puisqu'elle est la clé d'un actionnement efficace des fluides.

La mesure d'amplitudes de vibration nanométriques montre que la membrane étudiée vérifie bien le critère d'évaluation proposé au paragraphe § IV.1.2 page 149. Les amplitudes atteintes sont très supérieures à tous les résultats cités dans la littérature sur les amplitudes de vibration des nanotubes mono-paroi (par exemple 10 pm pour un nanotubes mono-paroi dans [Paulo 08]).

Obtenir des vibrations de 5 nm d'amplitude pic à pic est d'autant plus significatif que les nanotubes mano-paroi utilisés ont un diamètre de 1,4 nm en moyenne, i.e. qu'ils vibrent sur une amplitude supérieure à plus de 3 fois leur diamètre.

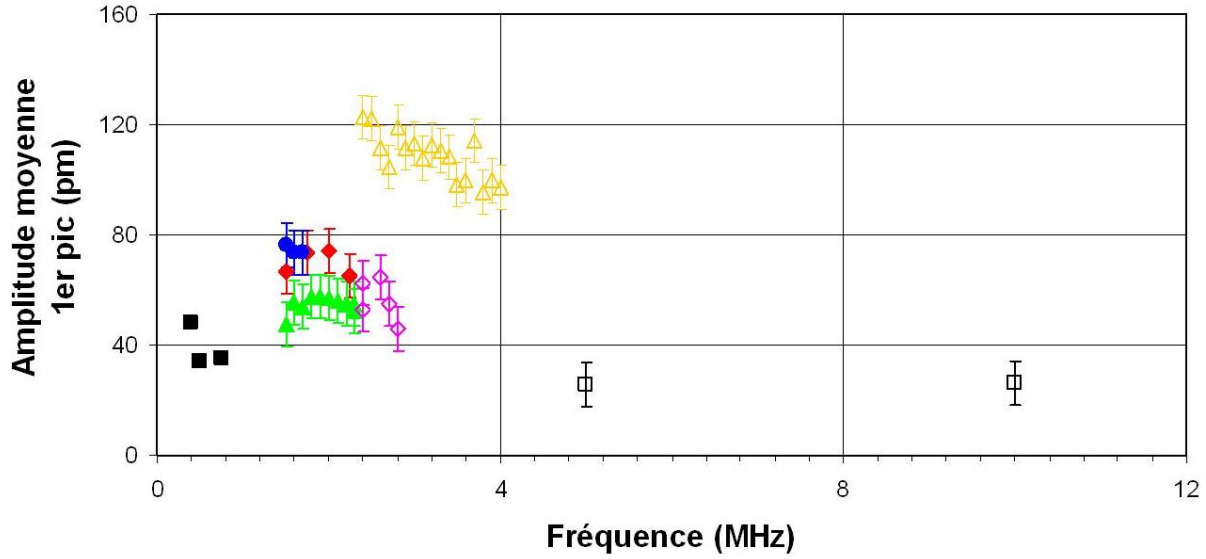


FIGURE *IV.3.29* – *Réponse fréquentielle de différentes portions de la membrane : amplitude moyenne du pic mesuré à la fréquence d'excitation. Les différents symboles correspondent à des mesures effectuées en des emplacements différents de la membrane. Les barres d'erreurs indiquées correspondent au bruit de mesure.*

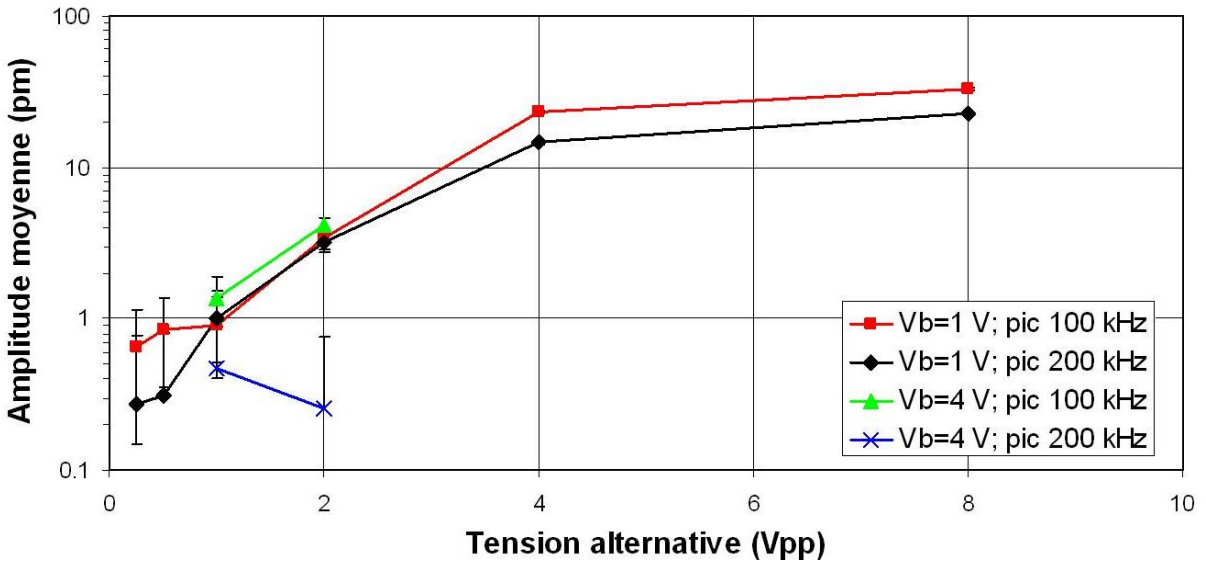


FIGURE *IV.3.30* – *Amplitudes de vibration en fonction de la tension alternative V_{AC} appliquée, à 100 kHz pour une tension de polarisation $V_{DC} = 1V$ et $V_{DC} = 4V$: moyenne sur les pics à 100 kHz et 200 kHz.*

IV.3.5.4 Conclusion sur le comportement vibratoire des membranes suspendues

Par vibrométrie laser Doppler, nous avons démontré des vibrations cohérentes d'une membrane de nanotubes de carbone mono-paroi dans l'air à des amplitudes supérieures au nanomètre et sur une large plage de fréquence (100 kHz-5 MHz). La membrane étudiée vérifie donc le cahier des charges préliminaire de l'application visée.

Les résultats présentés constituent la première démonstration par vibrométrie de vibrations de nanotubes de carbone mono-paroi. Les amplitudes mesurées sont très largement supérieures à l'état de l'art des amplitudes de vibration des nanotubes de carbone mono-paroi.

Ces résultats valident une brique de base essentielle de la démarche de faisabilité entreprise, dans la mesure où ils montrent que les membranes vibrantes de nanotubes de carbone réalisées vibrent bien dans l'air sous l'effet d'une tension d'actionnement. Ces résultats pourront être ultérieurement complétés par la démonstration de vibrations dans l'eau et par la mesure de vibrations dans la gamme de fréquence 100 MHz-1 GHz.

IV.3.6 Conclusion sur la caractérisation des dispositifs

Les paragraphes précédents détaillent différentes caractérisations effectuées sur les membranes posées puis suspendues de nanotubes de carbone. Une partie des caractérisations, d'ordre morphologique, fournit des informations sur l'épaisseur, la densité et le degré d'alignement des dépôts. Les autres sont d'ordre mécanique. Elles confirment la bonne suspension des nanotubes, permettent d'estimer leur module d'Young et de mesurer l'amplitude de vibration des membranes réalisés.

Les caractérisations morphologiques indiquent que les membranes réalisées présentent en moyenne des propriétés de densité, d'épaisseur et de degré d'alignement au niveau de l'état de l'art. Localement, les membranes témoignent même d'une finesse et d'un degré d'alignement exceptionnels par rapport à la littérature sur les méthodes de manipulation *ex-situ* de nanotubes.

Les caractérisations mécaniques indiquent que les membranes sont suspendues sur une longueur très importante par rapport à leur épaisseur, ce qui conduit à des dispositifs de facteur de forme très important par rapport à la littérature. L'évaluation proposée du module d'Young des nanotubes de carbone qui composent les membranes tend à indiquer qu'ils conservent leur bonne qualité mécanique malgré les différents traitements agressifs auxquels ils sont soumis.

Soulignons enfin que les membranes réalisées vibrent dans l'air jusqu'à 5 MHz avec des amplitudes jusqu'à présent inégalées pour des nanotubes de carbone mono-paroi.

Chapitre IV.4

Synthèse sur la faisabilité technologique

IV.4.1 Introduction

Les chapitres précédents présentent une méthode opérationnelle de réalisation de membranes vibrantes de nanotubes puis leur caractérisation morphologique et mécanique. Ils soulignent à la fois la qualité des réalisations par rapport à l'état de l'art et le caractère innovant des caractérisations mises en œuvre.

En parallèle à leur importance dans le domaine de la recherche fondamentale en nanosciences et nanotechnologies, ces résultats s'insèrent dans une étude applicative plus spécifique sur la faisabilité d'un µ-cMUT à nanotubes de carbone pour le suivi de durabilité des matériaux cimentaires. Le présent chapitre replace les résultats technologiques obtenus dans le contexte de l'étude applicative globale en soulignant le degré d'avancement par rapport aux objectifs initiaux présentés au paragraphe § IV.1.2 page 149. L'objectif est de statuer sur la faisabilité technologique du dispositif proposé et de hiérarchiser les pistes de recherche ultérieures.

IV.4.2 Démonstration partielle de la faisabilité technologique

Les critères d'évaluation des membranes sont précisés au paragraphe § IV.1.2 page 149. Rappelons ici comment les dispositifs réalisés vérifient ces critères :

- Forme : les membranes obtenues sont bien rectangulaires
- Dimensions : nous disposons d'images MEB des membranes suspendues et de résultats d'expériences de flexion trois points qui indiquent leur suspension sur des largeurs comprises entre 300 nm et 3 µm, conformément au cahier des charges.
- Alignement : Les membranes obtenues sont constituées de nanotubes bien alignés, avec un paramètre d'ordre moyen de 0,7 et pouvant atteindre localement 0,9.
- Epaisseur : par imagerie MEB et par flexion trois points AFM, nous avons estimé respectivement à moins de 25 nm et à 20 nm l'épaisseur des membranes suspendues réalisées. C'est une épaisseur faible par rapport à l'état de l'art des cMUT. Les facteurs de forme des membranes réalisées peuvent dépasser 100, i.e. plus que doubler les meilleurs résultats dont nous avons connaissance sur les cMUT [Logan 09]. De plus, nous savons déposer des membranes de quelques couches de nanotubes et même localement monocouche, ce qui laisse penser que notre procédé peut permettre d'obtenir des membranes suspendues encore plus minces et de facteur de forme encore plus élevé.
- Densité (surfacique) : sur les membranes non suspendues, la densité moyenne est de l'ordre de 30 % et peut dépasser localement 60 %. Sur les membranes suspendues, la densité n'a pas été mesurée

mais les nanotubes suspendus semblent entourés d'une couche de revêtement qui pourrait encore augmenter le taux de couverture effectif par rapport aux membranes posées.
- Milieu de vibration : nous avons montré que les membranes réalisées pouvaient vibrer dans l'air à pression et température ambiante. L'existence de vibrations dans l'eau reste à démontrer.
- Fréquences de vibration : nous avons montré que les membranes réalisées vibraient à des amplitudes nanométriques jusqu'à 5 MHz. Si la valeur de 5 MHz reste faible par rapport à notre cahier des charges final (100 MHz-1 GHz), il est important de souligner que nous sommes déjà dans la gamme de fréquence ultrasonique.
- Amplitudes de vibration : Les amplitudes sont supérieures à 1 nm et peuvent atteindre 5 nm pic à pic localement, ce qui est conforme au cahier des charges initial et permet d'envisager avec confiance la détection électrique des vibrations.
- Cohérence des vibrations : le succès de l'emploi de la vibrométrie laser sur l'échantillon étudié montre que la membrane vibre de façon cohérente. Toutefois, les amplitudes de vibration ne sont pas constantes sur toute la longueur de la membrane, ce qui indique que la membrane n'est pas homogène sur toute sa longueur.

En résumé, nous disposons de membranes cohérentes et minces de dimensions micrométriques de nanotubes de carbone mono-paroi qui vibrent dans l'air jusqu'à 5 MHz avec des amplitudes nanométriques. Nous validons donc ainsi la faisabilité d'une brique de base technologique essentielle du μ-cMUT à nanotubes, à savoir sa composante membrane vibrante à nanotubes.

IV.4.3 Vers un μ-cMUT à nanotubes

Ce résultat n'est pas une démonstration complète de la faisabilité technologique du μ-cMUT haute fréquence à nanotubes de carbone décrit au paragraphe § II.4.4.2 page 61. En effet, il reste à aborder différentes questions :

- Détection électrique des vibrations : nous avons réalisé un dispositif NEMS, mais pas encore un capteur, dans la mesure où nous avons besoin encore d'instrumentation externe pour mesurer les vibrations. Pour disposer d'un capteur, il nous faudra au moins adjoindre au dispositif une fonction qui convertit ses vibrations en un signal électrique récupérable par l'utilisateur et susceptible d'être traduit en amplitude moyenne de vibration (*cf.* § II.4.4.2 page 61).
- Vibrations dans l'eau : si les vibrations ont bien été démontrées dans l'air, elles restent à démontrer dans l'eau. Cette démonstration requiert un conditionnement du dispositif et une mise en œuvre expérimentale adaptés au milieu fluide.
- Fréquences de fonctionnement : nous devrons également montrer le fonctionnement des dispositifs à des fréquences GHz, par une instrumentation dédiée aux hautes fréquences (vibrométrie laser Gigahertz [Rembe 08]) ou encore par l'emploi d'une instrumentation basse fréquence couplée avec une technique de modulation de fréquence [Paulo 08]. Notons que pour une telle expérience il sera nécessaire de réaliser les membranes suspendues sur des substrats adaptés eux-aussi aux hautes fréquences.
- Sensibilité à la géométrie du milieu : nous devrons déterminer dans quelle mesure les vibrations dépendent de la géométrie du milieu.

Le développement complet du μ-cMUT à nanotubes de carbone, dont nous avons montré ici la faisabilité de la première brique de base, nécessite donc la validation de briques élémentaires supplémentaires.

IV.4.4 Applicabilité à court terme

Introduction

L'ampleur de ces questions pourrait laisser penser que nous sommes encore loin de disposer d'un capteur utile pour l'instrumentation de microporosité. Au contraire, nous montrons dans les paragraphes qui suivent que nous sommes déjà proches d'un capteur utile pour le suivi de durabilité des matériaux poreux.

IV.4.4.1 Détection électrique des vibrations

Nous savons que la membrane peut vibrer dans l'air à basse fréquence avec des amplitudes nanométriques. Si nous pouvons prouver que la détection électrique à basse fréquence de ces vibrations dans l'air est possible, nous aurons démontré la faisabilité d'un µ-cMUT à nanotubes de carbone au cahier des charges allégé par rapport aux exigences initiales (*cf.* § II.4.4.2 page 61).

Or, le LETI a déjà développé un ASIC [1] (fig. IV.4.1) capable de mesurer entre 100 kHz et 20 MHz des capacités variables avec une sensibilité supérieure à 2 aF/$\sqrt{Hz}$, soit 6,3 10^{-3} aF à 100 kHz, 2.10^{-3} aF à 1 MHz et $0{,}89.10^{-3}$ aF à 5 MHz [Colinet 08].

Pour une membrane vibrante de dimension 2 µmx 2 µm suspendue 100 nm au dessus de son électrode, une telle sensibilité indique qu'il est possible de détecter des amplitudes de vibration minimales de 0,06 nm à 100 kHz, 0,02 nm à 1 MHz et 0,009 nm à 5 MHz. Les vibrations basse fréquence de la membrane dans l'air, d'amplitudes nanométriques, sont donc largement détectables par les technologies existantes d'électronique intégrée.

Il n'y a donc plus de verrou technologique à la réalisation d'un µ-cMUT à membrane de nanotubes de carbone fonctionnant dans l'air à basse fréquence. A quoi pourrait servir un tel capteur pour le suivi de durabilité des matériaux cimentaires ?

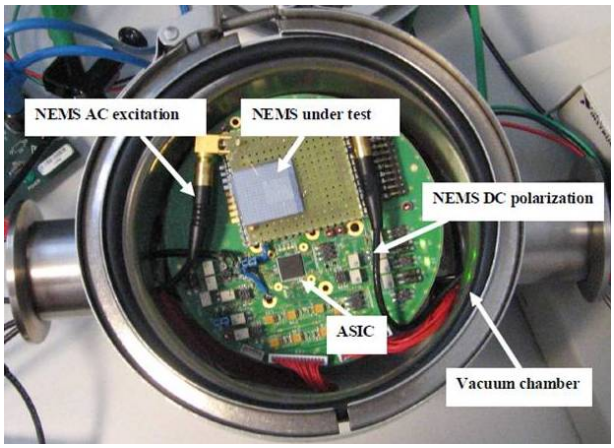


FIGURE *IV.4.1* – *NEMS capacitif couplé à un ASIC du LETI permettant la mesure de capacités variables très faibles dans la plage 100 kHz-20 MHz [Colinet 08]*

IV.4.4.2 Micro-détecteur d'air

Nous savons maintenant que le capteur proposé peut détecter les vibrations de sa membrane à basse fréquence dans l'air. D'après les résultats de modélisation (*cf.* § III.5.2.3 page 117), nous nous attendons

1. *Application Specific Integrated Circuit*

également à ce que, quelle que soit la forme des pores, les vibrations basse fréquence dans l'eau soient d'amplitude plus de quatre ordres de grandeur inférieure à celles dans l'air. Ainsi, les vibrations dans l'eau auraient une amplitude inférieure au seuil de détection des circuits intégrés.

Nous en concluons que le μ-cMUT à membrane de nanotubes de carbone fonctionnant dans l'air à basse fréquence pourrait détecter les pores remplis d'air dans les matériaux cimentaires (par exemple valeur de sortie 1 quand la membrane est en présence d'air, 0 sinon). Notons que dans ce mode de fonctionnement, le capteur ne peut pas différencier la phase liquide de la phase solide du matériau, puisque les vibrations ne sont pas détectables dans l'eau.

IV.4.4.3 Intérêt pour le suivi de durabilité

Pour appréhender l'intérêt de tels microcapteurs pour le suivi des matériaux cimentaires, supposons un grand nombre de ces capteurs implantés dans un matériau cimentaire lors du gâchage (*cf.* II.3.2 page 53). On peut anticiper la réponse des capteurs en fonction de l'état du matériau :

- Juste après le gâchage, le matériau est uniquement constitué de deux phases, la phase solide et liquide. L'ensemble des microcapteurs fournirait alors la valeur 0 puisque les vibrations dans l'eau ne sont pas détectables.
- Pendant la prise, au cours des réactions d'hydratation, l'eau est consommée et des micropores remplis d'air ou de vide apparaissent dans le matériau. Le pourcentage des microcapteurs indiquant la valeur 1 augmenterait avec le temps (capteurs en présence d'air). Le pourcentage de microcapteurs affichant la valeur 1 constituerait un indicateur du degré d'hydratation. Cet indicateur fondé sur des capteurs micrométriques serait *a priori* beaucoup plus précis que les indicateurs usuels puisqu'il serait sensible aux changements de phase de micropores individuels. Rappelons que la cinétique d'hydratation détermine la morphologie de la microstructure, qui influence notablement les propriétés mécaniques à long terme des matériaux ainsi que leur durabilité.
- Dans le matériau solidifié, la répartition spatiale des capteurs en mode 1 (capteurs en présence d'air) pourrait être reliée à la perméabilité aux gaz du matériau. On pourrait ainsi suivre les évolutions de la perméabilité au cours du temps. La perméabilité aux gaz est un indicateur de durabilité reconnu [Baroghel-Bouny 05a].
- Quand le matériau vieillit, l'eau peut pénétrer dans le matériau. C'est très souvent le prélude à une baisse de durabilité du matériau (corrosion des armatures par exemple). La pénétration d'eau pourrait être détectée de façon très précoce par la diminution du pourcentage de capteurs indiquant la valeur 1 (l'air de certains pores est remplacé par de l'eau).

Cette analyse qualitative permet de comprendre tout l'intérêt pour le suivi de la durabilité d'un matériau cimentaire que pourraient présenter les informations fournies par les microdétecteurs d'air proposés. Plus généralement, ces capteurs pourraient être employés de façon pertinente dans tout matériau où la répartition de la phase poreuse gazeuse est susceptible d'évoluer. C'est par exemple le cas dans les os, en particulier en cas d'ostéoporose [Njeh 97].

IV.4.5 Conclusion sur l'applicabilité des dispositifs

La question de la réalisation et mise en vibration des membranes suspendues de nanotubes de carbone constituait la brique de base la plus ambitieuse de l'étude de faisabilité d'un μ-cMUT à nanotubes de carbone. Les travaux effectués valident cette brique élémentaire essentielle de la faisabilité.

En revanche, la preuve de concept complète de la faisabilité du μ-cMUT à nanotubes de carbone opérant à haute fréquence dans l'eau et l'air nécessitera des travaux complémentaires : la mise au point de ce dispositif doit s'inscrire dans une démarche à moyen terme.

Grâce aux importantes amplitudes de vibration mesurées, la détection électrique des vibrations à basse fréquence dans l'air ne constitue plus un verrou technologique. Il apparaît donc envisageable de développer à court terme à partir de ces membranes vibrantes des μ-cMUT opérant à basse fréquence dans l'air. Ils pourraient être employés comme microdétecteurs d'air pour le suivi de la microporosité gazeuse des matériaux cimentaires.

Ils permettraient de suivre l'évolution de la cinétique d'hydratation, de la perméabilité au gaz du milieu et de détecter la pénétration d'eau. Ces capteurs, version simplifiée des capteurs idéaux que nous avons envisagés pour l'application, pourraient alors fournir la première démonstration concrète des performances de microcapteurs immergés pour le suivi de durabilité de matériaux cimentaires.

Chapitre IV.5

Conclusion sur la faisabilité technologique des microcapteurs proposés

Nous avons étudié la faisabilité d'une membrane vibrante mince de nanotubes de carbone alignés, brique de base d'un dispositif μ-cMUT potentiellement pertinent pour l'instrumentation de la microporosité des matériaux cimentaires.

Un procédé de dépôt de nanotubes de carbone par diélectrophorèse a été développé pour déposer les nanotubes en couche mince organisée. Le procédé a été mis en œuvre de façon systématique pour évaluer l'influence des paramètres électriques sur la qualité des dépôts. Le volume de l'étude réalisée en fait une des études les plus systématiques reportées à ce jour. Les résultats soulignent la forte sensibilité des dépôts à la qualité de la solution de nanotubes et aux paramètres du champ électrique.

L'étape de diélectrophorèse permet d'obtenir des membranes denses de nanotubes bien alignés posés sur un substrat. Pour obtenir une membrane vibrante, les nanotubes sont ensuite suspendus au moyen de différentes étapes de post-traitement. Les images MEB des dispositifs réalisés montrent que, à l'issue de ce post-traitement, nous disposons bien de plaques suspendues et denses de nanotubes de carbone alignés.

Pour vérifier la compatibilité avec le cahier des charges des dispositifs réalisés, nous avons introduit différentes caractérisations des dispositifs. Dans un premier temps, la densité des dépôts en nanotubes, leur degré d'alignement et leur épaisseur ont été caractérisés par une méthode d'analyse d'images MEB puis par microscopie AFM. Ces deux types de caractérisations morphologiques soulignent la haute qualité des dépôts réalisés par rapport à l'état de l'art et leur compatibilité par rapport au cahier des charges.

Dans un second temps, les propriétés mécaniques des plaques suspendues ont été évaluées. Des expériences de flexion trois points des plaques au moyen de mesures AFM en mode approche-retrait ont permis de confirmer la suspension de plaques de facteur de forme très élevé par rapport à l'état de l'art cMUT. L'interprétation des résultats en termes de module d'Young semble indiquer la bonne qualité mécanique des nanotubes employés et la faible épaisseur de la plaque par rapport à l'état de l'art des cMUT.

Par vibrométrie laser Doppler, nous avons observé des vibrations cohérentes dans l'air d'une membrane suspendue de nanotubes de carbone mono-paroi. Les amplitudes de vibration pic à pic atteignent jusqu'à 5 nm. Les vibrations sont détectables sur une large plage de fréquence (100 kHz-5 MHz). Il s'agit de la première observation par vibrométrie de vibrations de nanotubes de carbone mono-paroi. Les amplitudes mesurées sont très largement supérieures aux amplitudes de vibration mesurées jusqu'ici pour des nanotubes de carbone mono-paroi.

Ces résultats montrent que la membrane étudiée vérifie le cahier des charges préliminaire de l'appli-

cation visée. Ils valident donc une brique de base essentielle de la démonstration globale de faisabilité d'un μ-cMUT à nanotubes de carbone opérationnel à haute fréquence dans l'eau et l'air. Si la réalisation complète d'un tel dispositif s'inscrit dans une perspective à moyen terme, les résultats obtenus sur les membranes vibrantes à nanotubes de carbone nous permettent d'envisager à court terme la mise au point sans verrou technologique supplémentaire de μ-cMUT fonctionnant dans l'air à basse fréquence.

Ces capteurs pourraient être employés comme microdétecteurs de présence d'air dans les matériaux cimentaires et ainsi fournir des informations pertinentes sur la cinétique d'hydratation du matériau, sa perméabilité au gaz du matériau et l'avancement de ses dégradations.

Partie V

Conclusion générale

Rappel des objectifs L'objectif général des travaux présentés a été d'explorer les possibilités offertes par un nouveau concept de suivi de durabilité des matériaux cimentaires par l'instrumentation *in situ* de leur microporosité au moyen de microcapteurs. La mesure repose sur l'exploration ultrasonique à haute fréquence des micropores individuels du matériau par un grand nombre de transducteurs ultrasoniques de taille micrométrique immergés dans le matériau.

Le cahier des charges fonctionnel de ces éléments sensibles spécfie que ceux-ci doivent pouvoir engendrer et recevoir des ultrasons à haute fréquence en milieu fluide. Leur zone active doit présenter une taille micrométrique. Nous nous sommes inspirés du design des résonateurs NEMS à nanotubes de carbone pour proposer un dispositif innovant potentiellement adapté à ce cahier des charges. Il s'agit d'un microtransducteur ultrasonique dont la plaque vibrante consiste en un assemblage dense et mince de nanotubes de carbone mono-paroi alignés.

Nous avons soutenu la thèse que ce concept d'instrumentation est pertinent et technologiquement viable à l'échelle du pore capillaire. Notre argumentaire se fonde sur une étude numérique de la pertinence du concept d'instrumentation puis une étude technologique de la faisabilité du capteur élémentaire.

Synthèse des résultats Dans l'étude numérique de pertinence, nous nous sommes fixés comme objectif de montrer par une méthode directe que les capteurs proposés peuvent être sensibles aux propriétés de micropores remplis de fluide. Nous avons pour cela développé une méthode spécifique qui intègre la dissipation du fluide à un problème élasto-acoustique microfluidique. Nous avons alors montré que le comportement vibratoire de la plaque vibrante d'un μ-cMUT en interaction avec l'air ou l'eau contenu dans un domaine de taille micrométrique présente des résonances dont les propriétés dépendent du fluide, de la géométrie du domaine et des paramètres de la plaque.

Dans le cas d'un domaine fluide rempli d'air, les résonances observées témoignent d'une faible sensibilité aux variations de géométrie du domaine fluide, tandis que dans un domaine rempli d'eau, les résonances sont très sensibles à la géométrie du fluide, en particulier à la profondeur du domaine. De plus, à basse fréquence, les amplitudes de vibration de la plaque sont quatre ordres de grandeur plus élevées dans l'air que dans l'eau. Nous en avons déduit que les capteurs envisagés pourraient détecter la présence ou l'absence d'eau dans les pores étudiées ainsi que la taille de pores remplis d'eau. Ces informations pourraient être reliées statistiquement à la durabilité du matériau par le biais de la cinétique d'hydratation, de l'avancement des dégradations liées à la présence d'eau ou encore de la perméabilité du milieu.

Ces résultats montrent numériquement la pertinence de l'étude entreprise : les mesures fournies par des micro-transducteurs ultrasoniques immergés en grand nombre dans une structure pourraient effectivement permettre de statuer sur la durabilité de la structure étudiée.

La pertinence de l'étude justifie l'étude de faisabilité technologique du dispositif. Les travaux menés se sont concentrés en particulier sur la démonstration de faisabilité d'une microplaque vibrante en nanotubes de carbone, dans la mesure où il s'agit de la composante la plus innovante du dispositif.

Nous avons développé un procédé qui permet d'obtenir des membranes suspendues de nanotubes de carbone. Une technique de diélectrophorèse des nanotubes en solution, optimisée par une étude paramétrique extensive, nous a permis de bien aligner les nanotubes avec une densité élevée. Les nanotubes ont ensuite été suspendus par plusieurs étapes de post-traitement.

La compatibilité des dispositifs réalisés avec le cahier des charges a été vérifiée au moyen de différentes caractérisations. Dans un premier temps, la densité des dépôts en nanotubes, leur degré d'alignement et leur épaisseur ont été caractérisés par traitement d'images MEB puis par microscopie AFM. Ces deux types de caractérisations morphologiques ont souligné la compatibilité des dépôts de nanotubes réalisés avec le cahier des charges initial et leur haute qualité par rapport à l'état de l'art.

Les expériences de flexion trois points menées sur les membranes de nanotubes au moyen de mesures AFM en mode approche-retrait ont confirmé la suspension des membranes avec des facteurs de forme très élevés par rapport à l'état de l'art des cMUT. L'interprétation des expériences en termes de module d'Young semble indiquer la bonne qualité mécanique des nanotubes employés.

Par vibrométrie laser Doppler, nous avons observé des vibrations cohérentes dans l'air, à pression et température ambiante, d'une membrane suspendue de nanotubes de 2 µmde large. Les amplitudes de vibration pic à pic atteignent jusqu'à 5 nm. Elles sont détectées sur une large plage de fréquence (100 kHz-5 MHz). Ces résultats constituent la première observation par vibrométrie laser de vibrations de nanotubes de carbone mono-paroi. Les amplitudes mesurées sont très largement supérieures aux amplitudes de vibration reportées jusqu'ici pour les nanotubes de carbone mono-paroi.

Ces résultats montrent que la membrane étudiée vérifie le cahier des charges préliminaire de l'application visée. Ils valident ainsi une brique de base essentielle de la démonstration globale de faisabilité d'un µ-cMUT à nanotubes de carbone opérationnel à haute fréquence dans l'eau et l'air.

Si la réalisation complète d'un tel dispositif s'inscrit dans une perspective à moyen terme, les résultats obtenus sur les membranes vibrantes à nanotubes de carbone nous permettent d'envisager à court terme la mise au point, sans verrou technologique supplémentaire, de microdétecteurs de présence d'air pour l'instrumentation de durabilité des matériaux cimentaires.

Bilan et perspectives L'ensemble des travaux présentés constitue une contribution significative à la mise au point d'une nouvelle méthode d'instrumentation de durabilité de matériaux cimentaires fondée sur l'immersion au cœur du matériau d'un grand nombre de microcapteurs à nanotubes de carbone. Soulignons qu'il ne s'agit pas ici d'améliorer des techniques de mesures existantes grâce aux nanotechnologies, mais de proposer la mesure de grandeurs auxquelles seule la mise en œuvre de nanotechnologies est susceptible de donner accès.

Dans l'ensemble, les travaux confirment que les dispositifs envisagés pourraient effectivement permettre de mesurer des grandeurs pertinentes pour le suivi de durabilité des matériaux cimentaires. Les dispositifs n'ont pas encore été réalisés, mais des éléments clés de leur faisabilité ont été établis ; sur la voie de la mise au point complète de ces dispositifs, nous avons montré la faisabilité de microdétecteurs de présence d'air pertinents pour le suivi de durabilité des matériaux cimentaires.

Il nous reste maintenant la tâche essentielle d'assembler toutes les briques de base pour proposer un démonstrateur de ce concept d'instrumentation. Nous avons réalisé l'élément sonde, la membrane vibrante en nanotubes de carbone. Il devra être couplé à un système de détection électrique des vibrations pour obtenir un capteur. Le capteur obtenu devra ensuite être conditionné et implanté dans un « agrégat intelligent », avant d'être mis en œuvre dans des milieux modèles puis réels pour montrer expérimentalement sa pertinence.

A plus long terme, l'extension du concept d'instrumentation à d'autres types de microcapteurs, en particulier chimiques, et à des matériaux non cimentaires pourra être envisagée. Tous les matériaux poreux dont la porosité présente une structure micrométrique sont *a priori* des cibles intéressantes pour nos capteurs. Parmi ceux-ci, citons en deux d'importance : le suivi de la porosité osseuse chez les personnes souffrant d'ostéoroporose ; le suivi de la porosité des sous-sols pétrolifères.

Avec cette étude, nous avons ainsi ouvert de nouvelles perspectives d'instrumentation *in-situ* à la communauté scientifique et industrielle impliquée dans la recherche et le développement sur les matériaux poreux. Mis en œuvre dans les matériaux en laboratoire sous forme de prototypes, les informations fournies par les capteurs que nous proposons seront riches en enseignements nouveaux sur le comportement microstructural des matériaux. Mis en œuvre *in-situ* dans les constructions pour le suivi de leur microporosité, ces capteurs participeront au développement d'infrastructures plus sûres et plus durables.

Annexes

Table des matières

A Bibliographie de l'auteur **243**

B Algorithmes utilisés pour la résolution du problème élasto-acoustique **247**

B.1 Problème acoustique seul 247

B.2 Problème élasto-acoustique 249

C Modélisation de la diélectrophorèse de nanotubes de carbone monoparoi **251**

D Procédé de réalisation des membranes suspendues **253**

D.1 Dépôt des nanotubes de carbone par diélectrophorèse 253

D.1.1 Purification des nanotubes *253*

D.1.2 Mise en solution des nanotubes *253*

D.1.3 Dépôt des nanotubes *254*

D.2 Post-traitement des dépôts 255

D.2.1 Réalisation d'ancrages *255*

D.2.2 Gravure des nanotubes non ancrés. *255*

D.2.3 Gravure de la couche sacrificielle *255*

E Méthode de traitement d'images MEB **257**

E.1 Principe de la méthode 257

E.1.1 Introduction *257*

E.1.2 Débruitage préliminaire des images *257*

E.1.3 Reconnaissance des électrodes et des marches *258*

E.1.4 Reconnaissance des nanotubes *258*

E.1.5 Détermination des orientations *259*

E.1.6 Post-traitement *259*

E.1.7 Exclusion d'images atypiques *263*

E.1.8 Conclusion *263*

E.2 Etalonnage de la méthode 264

E.2.1 Principe de l'étalonnage *264*

E.2.2 Etalonnage sur images de synthèse *264*

E.2.3 Etalonnage sur images réelles *267*

E.2.4 Conclusion *268*

Annexe A

Bibliographie de l'auteur

Bibliographie

[Lebental 08a] B. Lebental & A. Ghis. *Cellule CMUT formée d'une membrane de nanotubes ou de nanofils ou de nanopoutres et dispositif d'imagerie acoustique ultra haute fréquence comprenant une pluralité de telles cellules*, 2008, Brevet n°EN 08 57928 ; WO/2010/057,992.

[Lebental 08b] B. Lebental, A. Ghis & E. Delevoye. *Procédé et dispositif d'analyse acoustique de microporosites dans un matériau tel que le béton à l'aide d'une pluralité de transducteurs CMUTS incorporés dans le matériau*, 2008, Brevet n°EN08 57927 ; WO/2010/057,990.

[Lebental 09a] B. Lebental & F. Bourquin. *Elasto-acoustic modelling of a vibrating plate interacting with water confined in a domain of micrometric size*. Journal of Sound and Vibration, 2009, submitted, Manuscript number : JSV-D-09-01403.

[Lebental 09b] B. Lebental, P. Chainais, P. Chenevier, N. Chevalier, A. Meguekam Sadoand S. Nicoletti & A. Ghis. *Carbon nanotubes based ultrasonic transducer for the instrumentation of cementitious materials*. In GDR-E Nanotubes and Graphene, Coma Ruga, Spain, Septembre 2009.

[Lebental 09c] B. Lebental, A. Ghis, F. Bourquin, J.-M. Caussignac, L. Acauan & S. Sanaur. *In-situ non destructive testing of cementitous materials via embedded ultrasonic transducers made up of carbon nanotubes.* In Proceedings of NDTCE-2009, Nantes, July 2009.

[Lebental 09d] B. Lebental, A. Ghis, F. Bourquin, J.-M. Caussignac, E. Delevoye & P. Chenevier. *Micro-transducteur ultrasonique à base de nanotubes de carbone pour l'instrumentation immergée des matériaux cimentaires*. In Proceedings of CFM-2009, Marseille, August 2009.

[Lebental 10] B. Lebental, A. Ghis, F. Bourquin, J.-M. Caussignac, P. Chenevier, N. Chevalier, E. Delevoye, J.-M. Fabbri, A. Meguekam Sado & S. Nicoletti. *Micro-transducteur ultrasonique capacitif à membrane de nanotubes de carbone : Perspectives pour le suivi immergé de la durabilité des matériaux cimentaires*. In Proceedings of C2I 2010, January 2010.

[Ghis 10] A. Ghis & B. Lebental. *Réseau acoustique ad-hoc de transfert de données dans millieu formé de matériau poreux et d'une phase fluide*, 2010, Brevet n°EN 10 52050.

[Lebental 11] B. Lebental, A. Ghis, E. Delevoye, J.-M. Caussiganc & F. Bourquin. *Prospects for the in-situ embedded non destructive testing of durability in cementitious materials*. Eur. J. Environmental Civil Engineering, 2011. in press.

Annexe B

Algorithmes utilisés pour la résolution du problème élasto-acoustique

B.1 Problème acoustique seul

Nous présentons dans ce paragraphe le code FreeFem++ utilisé pour calculer numériquement l'opérateur $\mathcal{N}$. Rappelons que $\mathcal{N}$ est l'opérateur de Neumann de prolongement de $L^2(\Gamma^s)$ dans $L^2(\Omega)\times H^1(\Omega)^2$ défini au paragraphe § III.3.5.2 page 92 par :

$$\begin{array}{lll} \mathcal{N} : & L^2(\Gamma^s)\longrightarrow L^2(\Omega)\times H^1(\Omega)^2 & \\ & G \longrightarrow (P,U_x^f,U_y^f) & \\ \textit{tel que} & \frac{q}{A}P+div\,\boldsymbol{U}^f=0 & \textit{sur } \Omega \\ & q\boldsymbol{U}^f=-\frac{1}{M^2}\boldsymbol{grad}\,P+\frac{1}{Re_2}\boldsymbol{grad}\,div\,\boldsymbol{U}^f+\frac{2}{Re}div\,\boldsymbol{e}(\boldsymbol{U}^f) & \textit{sur } \Omega \\ & \boldsymbol{U}^f=0 & \textit{sur } \Gamma^f \\ & U_y^f=0 & \textit{sur } \Gamma^s \\ & \boldsymbol{n}.((-P+\lambda div\,\boldsymbol{U}^f)\boldsymbol{Id}+2\mu\boldsymbol{e}(\boldsymbol{U}^f)).\boldsymbol{n}=-G & \textit{sur } \Gamma^s \end{array} \tag{B.1}$$

La formulation variationnelle associée est précisée au paragraphe § III.3.4 page 90.

Le code FreeFem++ employé suit. On remarquera dans ce code que l'écriture algorithmique de la formulation variationnelle est très proche de son écriture symbolique.

```
%%%%%%Définition des paramètres géométriques%%%%%%%
real L=1; %Largeur du domaine
real rl=1.3,l=rl*L; %Longueur du domaine
int n=100; %Paramètre de résolution du maillage,
%i.e. nombre de noeuds du maillage selon la largeur L du domaine
int ml=n*rl; %Nombre de noeuds du maillage selon la longueur l du domaine
int L0=L;

%%%%%%Défintion du domaine (rectangle de largeur (verticale) L %%%%%%
%%%%%%et de longueur (horizontale) l; puis du maillage%%%%%%%
border a(t=0,1){x=t*l;y=0;};
border b(t=0,1){x=l;y=t*L;};
border c(t=1,0){x=t*l ;y=L;};
border d(t=1,0){x = 0; y=t*L;};

mesh th = buildmesh(a(ml)+b(n)+c(ml)+d(n)); %Engendre le maillage
```

```
plot(th,wait=1); %Affiche le maillage

%%%%%%Définition des espaces de fonctions et des fonctions%%%%%%%
func forceR=1; %Chargement homogène
func nulle=0;

fespace VhV(th,[P1,P1b,P1b]);
%P1: espace d'éléments finis employé pour la pression
% (fonctions continues linéaires par morceaux);
%P1b(P1+bubble): espace d'éléments finis employé pour les deux composantes de la vitesse
VhV<complex> [PP,Ux,Uy],[QQ,Kx,Ky],[PP1,Ux1,Uy1],
[force0,forceX,forcey]=[nulle,forceR,nulle];
%emploi de fonctions complexes (on résout le problème sous chargement harmonique)

%%%%%%Paramètres de la formulation variationnelle%%%%%%
real omega=6.04;
real A=2200,M=140,Re=1500*L0,Re2=-2200*L0,rhoe=1000,ce=1500;

%%%%%%Formulation variationnelle
problem vUK2([PP,Ux,Uy],[QQ,Kx,Ky])=int2d(th)(1i*omega*PP*QQ+A*(dx(Ux)+dy(Uy))*QQ
+1i*omega*(Ux*Kx+Uy*Ky)-1/M^2*PP*(dx(Kx)+dy(Ky))+1/Re2*(dx(Ux)+dy(Uy))*(dx(Kx)+dy(Ky))
+2/Re*(dx(Ux)*dx(Kx)+dy(Uy)*dy(Ky)+(dx(Uy)+dy(Ux))*(dx(Ky)+dy(Kx))/2))
-int1d(th,d)(forceR*Kx)+on(a,b,c,Ux=0)+on(a,b,c,d,Uy=0);

vUK2;
%résout le problème vUK2 définit à la ligne précédente
%en calculant la valeur complexe du triplet [PP,Ux,Uy].

%%%%%%Traitement du résultat (représentation graphique;%%%%%%
%%%%%%enregistrement des solutions pour post-traitement)%%%%%%

%%%%%%Définition de fonctions réelles utilisés %%%%%%
%%%%%%pour la représentation graphique des fonctions complexes solutions%%%%%%
fespace VhV2(th,P1b);
VhV2 Vxr,Vxi,Vyr,Vyi,Fxr,Fxi,Fyr,Fyi;

fespace VhV1(th,P1);
VhV1 Pr,Pi;

Vxr=real(Ux);
Vxi=imag(Ux);
Vyr=real(Uy);
Vyi=imag(Uy);
Pr=real(PP);
Pi=imag(PP);

plot(Pr);

%%%%%%Ecriture des solutions dans un fichier texte sous forme de matrice contenant%%%%%%
%%%%%%la valeur des fonctions en 10^4 points environ du maillage%%%%%%
int Ny=100,Nx=rl*(Ny-1);

complex[int,int] Coord(Nx,Ny);
```

```
complex[int,int] VxVal(Nx,Ny);
complex[int,int] VyVal(Nx,Ny);
complex[int,int] PVal(Nx,Ny);

L=L0;

for (int alphai=0; alphai<=Nx-1; alphai++)
{
for (int alphaj=0; alphaj<=Ny-1; alphaj++)
{
Coord(alphai,alphaj)=l/(Nx-1)*alphai+1i*L/(Ny-1)*alphaj;
VxVal(alphai,alphaj)=Vxr(l/(Nx-1)*alphai,L/(Ny-1)*alphaj)+1i*Vxi(l/(Nx-1)*alphai,L/(Ny-1)*alphaj);
VyVal(alphai,alphaj)=Vyr(l/(Nx-1)*alphai,L/(Ny-1)*alphaj)+1i*Vyi(l/(Nx-1)*alphai,L/(Ny-1)*alphaj);
PVal(alphai,alphaj)=Pr(l/(Nx-1)*alphai,L/(Ny-1)*alphaj)+1i*Pi(l/(Nx-1)*alphai,L/(Ny-1)*alphaj);
};
};

{ofstream f("NomFichier.txt");
f<<"l "<<l<<"\n";
f<<"n "<<n<<"\n";
f<<"omega "<<omega<<"\n";
f<<"A "<<A<<"\n";
f<<"M "<<M<<"\n";
f<<"Re "<<Re<<"\n";
f<<"Re3 "<<Re3<<"\n";
f<<"Coord "<<Coord<<"\n";
f<<"VxVal "<<VxVal<<"\n";
f<<"VyVal "<<VyVal<<"\n";
f<<"PVal "<<PVal<<"\n";
};
```

B.2 Problème élasto-acoustique

Le problème fluide-structure est résolu à partir de la forme matricielle du problème (III.3.44 page 94) qui s'écrit (*cf.* § III.3.5.3 page 93) :

$$(P_e + C_{ef}^{-1} S_f^{-1} C_{ef}) U_e^s = G_e \tag{B.2}$$

La définition des différentes matrices est précisée et expliquée au paragraphe § III.3.5.3 page 93.

Ce calcul matricielle est mené à bien dans Scilab version 4.2.1, à l'aide du code suivant :

```
function[Lambda,Mouvement]=IFS(Vx,r,f,a,Omega,e,d,t0)
[Ny,M]=size(Vx);
dx=1/(Ny-1);
%Vx est la matrice des Ny valeurs sur Gamma^{s}
%de M fonctions S(fi)=Trace(N(fi)) calculées
%pour M fonctions fi d'une base de Fourier par élément fini dans FreeFem++

%%%%%%Définitions des bases de fonctions%%%%%%
BaseF=Fourier((M-1)/2,Ny);
%engendre une base orthonormale de Fourier
```

```
[C,BaseE]=BaseEncastree((M-1)/2,dx);
%engendre une base orthonormale de fonctions encastrées

%%%%%%Matrice des opérateurs %%%%%%
[D]=ChgtBase(BaseE,BaseF);
%Génère la matrice de changement de base Cef
[T]=Oscillateur(BaseE,r,f,a,Omega,e,d,t0);
%calcule la matrice Pe de l'opérateur de structure dans la base encastrée

[tau,Reste,Approx,NormeReste]=ProjectionFourier(Vx,M);
S=inv(tau);
%calcule à partir de Vx la matrice Sf
%de l'opérateur du fluide dans la base de Fourier

%%%%%%Vecteur chargement %%%%%%
Force=f*ones(Ny,1);
[Phi,Approx,Reste]=Projection(Force,BaseF);
%Phi est le vecteur Cef*Ge

%%%%%%Résolution%%%%%%
T=D*T+S*D;
%T est la matrice (Cef*Pe+Sf^-1*Cef)

Lambda=inv(T)*Phi;
%Lambda est le vecteur solution Ue^{s} exprimé
%sous la forme de ses coordonnées dans la base encastrée

Mouvement=BaseE*Lambda;
Mouvement=Mouvement/%i/Omega;
%Mouvement est le déplacement d^{s} de la plaque en Ny points de Gamma^{s}.

endfunction
```

Annexe C

Modélisation de la diélectrophorèse de nanotubes de carbone monoparoi

Au § IV.2.2.2.3 page 158, nous avons mis en œuvre une modélisation simple de la diélectrophorèse de particules cylindriques, afin de comprendre les propriétés de la diélectrophorèse de nanotubes de carbone monoparoi en solution.

En particulier, nous avons calculé le coefficient de diélectrophorèse $\Gamma.\varepsilon_m.Re\{K_f\}$ auquel la force de diélectrophorèse est proportionnelle. Dans ce coefficient, Γ désigne une constante qui dépend de la géométrie. Pour une particule cylindrique de rayon r et de longueur l, $\Gamma = \frac{\pi}{6} r^2 l$. K_f dépend de la permittivité complexe du milieu ε_m^* et de la particule ε_p^* sous la forme $K_f = \frac{\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*}{\varepsilon_m^*}$. La permittivité complexe est définie par $\varepsilon^* = \varepsilon - i\frac{\sigma}{\omega}$ avec ε la permittivité réelle et σ la conductivité.

Nous précisons ici les paramètres utilisés pour calculer $\Gamma.\varepsilon_m.Re\{K_f\}$:

- Nous considérons des nanotubes de carbone monoparoi qui présentent les caractéristiques suivantes (typiques des nanotubes que nous avons employés pour l'étude de faisabilité) :
  - longueur l=1 µm ;
  - rayon r=0.7 nm ;
  - épaisseur de paroi d_{WT}=0.32 nm [Huang 06] ;
  - permittivité $\varepsilon_{SC} = 2.5\varepsilon_0$ et $\varepsilon_M = 10^4\varepsilon_0$ (ε_0=8.85e-12 $ASV^{-1}m^{-1}$ la permittivité diélectrique du vide) [Dimaki 04] ;
  - conductance [Li 04d] G_{SC}=50 nSm^{-1} et G_M=3 μSm^{-1} ;
  - conductivité $\sigma_{SC,M} = \frac{G_{SC,M} l}{\pi d_{WT}^2}$.
- La solution de Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) à 1 % (SDS :H_20) est supposée (comme c'est l'usage) avoir une permittivité et une viscosité dynamique (à 20°C) égales à celles de l'eau. Nous posons donc :
  - viscosité dynamique : η_{SDS}=1 mPa.s ;
  - permittivité : $\varepsilon_{SDS} = 80\varepsilon_0$;
  - conductivité : σ_{SDS}=0.125 S [Dimaki 04].
- Pour décrire la solution de N-methylpyrrolidone (NMP), nous employons les paramètres suivants :
  - viscosité dynamique : $\eta_{NMP} = 1.7 mPa.s$ (http://www2.basf.us/diols/bcdiolsnmp_properties.html).
  - permittivité : $\varepsilon_{NMP} = 2.88\varepsilon_0$ (http://www.phantomsnet.net/files/abstracts/TNT2004/Abs) ;
  - conductivité : A défaut d'avoir trouvé une valeur spécifique de conductivité dans la littérature, nous utilisons la valeur $\sigma_{NMP} = \sigma_{IPA}$=1 µS, la NMP étant un solvant isolant comme l'IPA.

La figure C.1 page suivante montre le comportement fréquentiel du coefficient $\Gamma.\varepsilon_m.Re\{K_f\}$ calculé

pour ces paramètres.

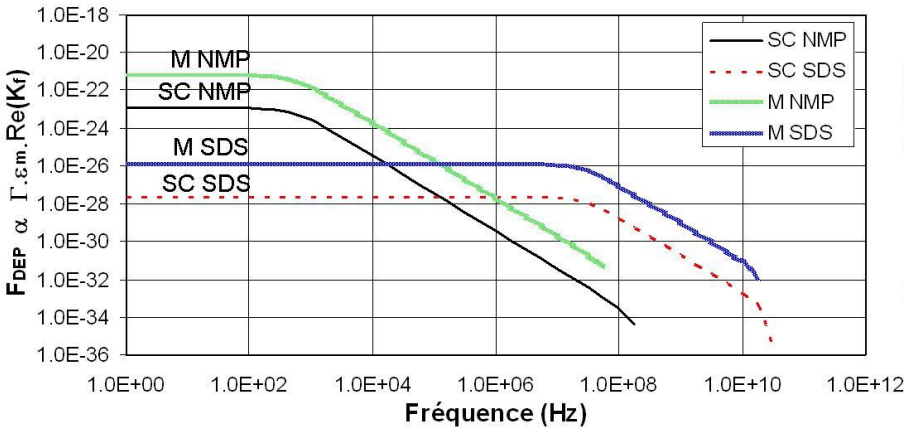


FIGURE *C.1* – *Coefficient $\Gamma.\varepsilon_m.Re\{K_f\}$ (équation IV.2.2) calculé pour des nanotubes semi-conducteurs et métalliques dans une solution de NMP et une solution de SDS :H_2O à 1 % en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué. La force de diélectrophorèse F_{DEP} est proportionnelle à ce coefficient. Les courbes sont tracées jusqu'à la fréquence limite $Re(K_f) = 0$. Elles sont tracées pour des nanotubes semi-conducteurs (SC) ou métalliques (M) plongés dans une solution de SDS :H_2O à 1 % (SDS) ou une solution de NMP pure (NMP).*

Annexe D

Procédé de réalisation des membranes suspendues

D.1 Dépôt des nanotubes de carbone par diélectrophorèse

Dans cette annexe, nous détaillons les étapes du procédé de dépôt des nanotubes par diélectrophorèse.

D.1.1 Purification des nanotubes

Nous utilisons des nanotubes mono-paroi non purifiés (catégorie AP-SWNT) produits par arc électrique chez Carbon Solution Inc. (http://www.carbonsolution.com). Ils ont un diamètre moyen de 1,4 nm et une longueur comprise entre 0,5 µm et 3 µm. Ils sont sous forme de *bundles* de 1 µm à 5 µm de long et 2 à 10 nm de diamètre. La matériau de départ, qui se présente comme une poudre noire, contient 40 à 60 % de matériaux carbonés et 30 wt.% de métaux (catalyseurs) [Itkis 03].

Le procédé de purification est le suivant [Schmidt 09] :

- Dissolution des métaux catalytiques par oxydation sous traitement acide [Dujardin 98] : les nanotubes en poudre sont mis en solution par sonication pendant 20 min à température ambiante dans une solution de HNO_3 :H_20 à 70 :30. La concentration en nanotubes est de l'ordre de 1 mg/mL. La solution est chauffée à reflux à 110°C pendant 3h puis refroidie rapidement dans un bain de glace. Les particules carbonées précipitent instantanément. Le catalyseur reste en solution sous forme de sels de fer. Le mélange est ensuite filtré pour ne conserver que les espèces carbonées. Le traitement à l'acide crée des défauts de parois sur les nanotubes. Les propriétés électro-mécaniques des nanotubes peuvent donc être influencées par cette étape de purification acide [Monthioux 01].
- Dissolution des particules carbonés par oxydation sous traitement basique : Le filtrat de nanotubes et de carbone amorphe est mis en solution dans du NaOH à pH 12 environ pour solubiliser les particules de carbones amorphes par oxydation (formation de groupements COO-). Les particules de carbone amorphe et les plus petits nanotubes sont éliminés par filtration de la solution. Les étapes de mise en solution dans la soude et de filtration sont répétées plusieurs fois en fonction du degré de pureté souhaité des nanotubes déposés sur le filtre.

Nous n'avons pas étudié le rendement de ce procédé.

D.1.2 Mise en solution des nanotubes

Les nanotubes purifiés se présentent sous forme de poudre déposée sur un filtre. Un quart de filtre environ est mis en solution dans 10 mL de NMP par sonication pendant 2 à 3h. Le filtre lui-même est

retiré de la solution au bout de 20 minutes environ. Les solutions obtenues sont très denses en nanotubes (noir homogène).

La sonication favorise le décollement des nanotubes et la pénétration du solvant dans les *bundles* de nanotubes. Elle est connue pour endommager et casser les nanotubes [Lu 96] ; elle a donc un impact sur les caractéristiques morphologiques et mécaniques des nanotubes ainsi que sur les caractéristiques de leur dépôt par diélectrophorèse.

D.1.3 Dépôt des nanotubes

Nous utilisons est le procédé suivant :

- Sonication des nanotubes : Avant chaque série de dépôts, la solution est soniquée 1h à 2h à 70 W [1]. La sonication favorise la re-dispersion des nanotubes après leur éventuelle ré-agglomération entre dépôts successifs.
- Préparation du support de test avant dépôt : Nettoyage des supports de tests successivement à l'acétone (5 min) pour retirer les résidus de résine de protection, puis à l'éthanol ou l'isopropanol (5 min) pour enlever les particules de silicium résultant du clivage. Séchage à l'azote ou l'air filtré.
- Mise en place du circuit électrique : positionnement des pointes sur les plots de contact par micro-manipulateurs manuels sous loupe binoculaire x40, branchement du générateur de tension en série avec une résistance 15 Ω. Le signal du générateur [2] est contrôlé par un oscilloscope [3] en parallèle (fig. IV.2.8 page 163).
- Réalisation des dépôts : dépôt d'une goutte ($\approx$ 10 µL) ; application du champ électrique $V = V_{DC} + V_{AC}cos(2\pi ft)$ pendant un temps T ;
- Nettoyage du support de test après dépôt : trois rinçages à l'eau puis à l'éthanol ; séchage à l'azote ou l'air filtré.

Les plages de paramètres de diélectrophorèse étudiées sont les suivantes : $0\,V \leq V_{DC} \leq 5\,V$, $2\,Vpp \leq V_{AC} \leq 10\,Vpp$, $0.1\,MHz \leq f \leq 10\,MHz$ et $20\,s \leq T \leq 20\,min$

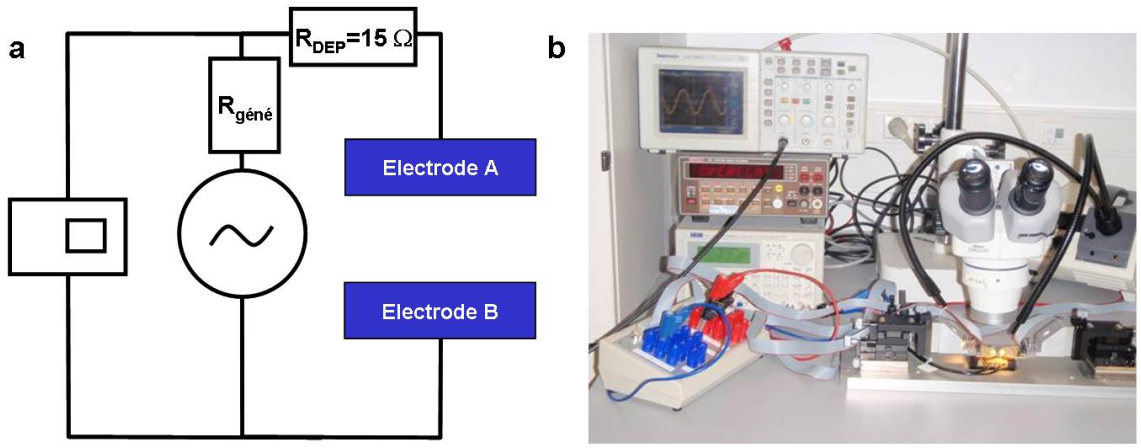


FIGURE *D.1* – *Mise en œuvre de la diélectrophorèse. a) Schéma électrique. b) Mise en place des équipements.*

1. Bac à ultra-sons Transsonic Digital S, Elma
2. TTi TG1010A, 10MHz programmable, 50 Ω
3. Tektronix TDS 2002

D.2 Post-traitement des dépôts

Dans cette annexe, nous détaillons les étapes du procédé de post-traitement des dépôts.

D.2.1 Réalisation d'ancrages

Procédé de réalisation d'ancrages :

1. Mise en forme de la résine par lithographie *e-beam* :
   (a) *Spin-coating* de la résine positive PMMA 4 % [4] (4000 rpm et 2000 rpms pendant 60 s) puis recuit (180° pendant 5 min). L'épaisseur de résine obtenue par ce procédé est de l'ordre de 470 nm.
   (b) Exposition de la résine [5] selon des motifs rectangulaires. La dose typique est 200 $\mu A/cm^2$ sous une tension d'extraction de 20 kV.
   (c) Révélation de la résine : 30 s d'immersion dans une solution MIBK :IPA [6] (1 :3), puis 30 s dans une solution d'IPA.
2. Evaporation [7] d'une couche/bicouche de métal (Pt, Cr/Au) de 50 nm d'épaisseur à 0.1 nm/s.
3. *Lift-off* de la couche métallique : bain d'acétone de durée variable (>10 min ; temps suffisant pour observer le décollement de la couche de métal), éventuellement accompagné de 30s de sonication à faible puissance, puis séchage par flux d'azote filtré.

D.2.2 Gravure des nanotubes non ancrés

Le procédé est le suivant :

1. Mise en forme de la résine PMMA 4 % par lithographie *e-beam* comme au paragraphe § D.2.1.
2. Plasma oxygène [8] : plasma non focalisé avec un débit de 10 sccm pendant 20 s avec une puissance émise de 40 W et une puissance réfléchie 0 W. Les paramètres *load* et *tune* sont réglés respectivement à 11.35 et 0.85. Pour un dépôt typique, 5 s suffisent en fait pour graver intégralement les nanotubes déposés.
3. Retrait de la résine par immersion dans l'acétone (> 10 min), puis séchage par flux d'azote filtré.

D.2.3 Gravure de la couche sacrificielle

D.2.3.1 Gravure humide

Le procédé de gravure humide de la couche sacrificielle est le suivant :

1. Mise en forme de la résine PMMA 4 % par lithographie *e-beam* comme au paragraphe § D.2.1.
2. Gravure humide :
   - au BHF pendant 1-3 min environ (en fonction du support considéré ; ordre de grandeur des vitesses de gravure : 350-450 nm/min pour de l'oxyde déposé et 100-120 nm/min pour de l'oxyde thermique)

4. PMMA=Poly Methyl Méthacrylate ; le PMMA utilisé est dilué dans de l'éthyl-lactate
5. sur un MEB JEOL JSM 7401F 30kV équipé du logiciel Raith
6. MIBK : methyl isobutyl ketone ; IPA : isopropanol
7. Evaporateur Plassys MEB 550S
8. Bâtis de RIE NEXTRAL NE 90 A

- ou gravure HF 10 % pendant 1-2 min (en fonction du support considéré ; ordre de grandeur vitesse de gravure 450 nm/min pour de l'oxyde déposé et 20-30 nm/min pour de l'oxyde thermique) . Si la gravure est effectuée au HF 10 %, les étapes 1 et 3 ne sont pas nécessaire, puisque l'exposition au HF occasionne de toute façon le décollement du masque de résine.

3. Retrait de la résine par immersion dans l'acétone (> 10 min), puis séchage par flux d'azote.

D.2.3.2 Gravure sèche

Pour la gravure sèche du SiO_2, nous utilisons la gravure RIE sous plasma CHF_3 aux conditions suivantes [9] : plasma est appliqué 20 s sous une puissance de 40 W (0 W de puissance réfléchie) et un débit de gaz 50 sccm. Les paramètres *load* et *tune* sont réglés respectivement à 11.8 et 2.10. Le plasma est focalisé sur l'échantillon par un masque de graphite percé d'un trou d'environ 1 cm de diamètre [10].

9. Bâtis de RIE NEXTRAL NE 90 A
10. Vitesse de gravure estimée de SiO_2 : 300 nm/min avec masque de graphite

Annexe E

Méthode de traitement d'images MEB

E.1 Principe de la méthode

Cette annexe détaille la méthode de traitement d'images mise en œuvre au paragraphe § IV.3.2 page 185.

E.1.1 Introduction

Le bruit des images et le faible contraste constituent des obstacles importants au développement d'une méthode de traitement d'images, car ils rendent difficile la reconnaissance des nanotubes. La méthode développée surmonte ces difficultés en amplifiant par différentes méthodes complémentaires le contraste entre nanotubes et fond en exploitant leur anisotropie.

Les étapes principales du traitement sont les suivantes :

- Débruitage préliminaire des images par diffusion anisotrope,
- Reconnaissance des électrodes et des marches de titane (figs. E.1 page suivante et E.2 page 260, image a) afin de tronquer les images,
- Reconnaissance des nanotubes et extraction du squelette (par seuillage de l'image après amplification du contraste des nanotubes) (fig. E.2 page 260, images b et c)
- Détermination des orientations des nanotubes (fig. E.2 page 260, image d)

E.1.2 Débruitage préliminaire des images

Les images sont tout d'abord débruitées à l'aide du logiciel GREYCstoration [1]. L'algorithme principal utilisé se fonde sur des équations aux dérivées partielles de diffusion anisotropes [Tschumperlé 06]. L'avantage de cette méthode est qu'elle préserve les anisotropies, donc les contours et orientations locales.

Le traitement est itératif. Le nombre d'itérations change l'échelle sur laquelle l'image est lissée pour être débruitée. Après 2 itérations, le lissage porte typiquement sur une distance 1 à 3 pixels. Après 10 itérations, le lissage porte sur une distance plus grande, de l'ordre de 10 pixels, ce qui affecte la structure des filaments, mais lisse mieux les grandes régions homogènes telles que les électrodes.

1. Ce programme est développé dans l'équipe IMAGE du laboratoire GREYC (Unité de Recherche CNRS de l'université de Caen). Le logiciel est utilisé sous DOS. Une ligne de commande typique est `GREYCstoration_pc_win32.exe -restore name_input_image.tif -iter2 -bits8 -visu false -o name_output_image.bmp`. Des informations complémentaires sont disponibles à l'adresse http://linuxfr.org/~dtschump/23920.html.

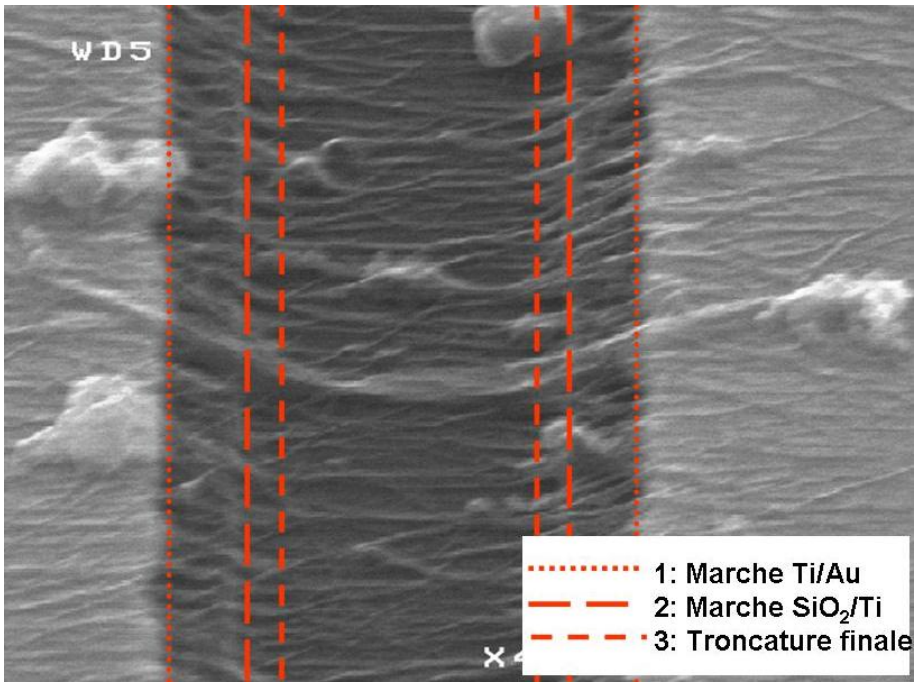


FIGURE *E.1* – *Troncature de l'image pour supprimer les électrodes et les marches de Titane*

E.1.3 Reconnaissance des électrodes et des marches

La reconnaissance des électrodes se fait sur les images ayant subi dix fois l'opération de débruitage (rehaussement du contraste des marches). La méthode se fonde sur une convolution de l'image par des lignes verticales plus ou moins longues, puis sur un seuillage des images résultantes pour extraire les points les plus intenses (fig. E.1).

Le procédé est le suivant :

- Reconnaissance de la marche entre Au et Ti : Les images sont convoluées avec une ligne verticale de hauteur 1/20^{e} de la hauteur de l'image. Par seuillage, les pixels du bord des électrodes sont ensuite extraits et l'abscisse moyenne des électrodes est calculée. Cette valeur est utilisée pour tronquer l'image.
- Marche entre Ti et SiO_2 : L'image résultante est convoluée avec une image de type ligne brillante de profil gaussien en largeur et de même hauteur que l'image. Le résultat de cette convolution est une ligne horizontale de longueur égale à la dimension horizontale de l'image initiale. La position des deux maxima d'intensité de la ligne donne l'abscisse des deux marches. La ligne est plus longue que dans le cas précédent parce que les marches sont en général plus droites. Le profil est gaussien car le contraste est a priori plus faible.
- Troncature finale : L'image résultante est à nouveau tronquée de 20 pixels de part et d'autre du gap. La marge additionnelle permet de supprimer la partie suspendue des nanotubes (fig. IV.3.1 page 187), susceptible de biaiser les histogrammes d'orientation.

E.1.4 Reconnaissance des nanotubes

La reconnaissance du squelette se fait sur des images ayant subi deux itérations de l'opération de débruitage (débruitage à petite échelle ; fig. IV.3.4 page 189, image a). La reconnaissance des nanotubes

se fonde sur la convolution de l'image par des lignes courtes de différentes orientations. Une telle convolution amplifie le contraste de tous les objets linéaires de l'image, quelques soient leurs orientations.

Les opérations successives suivantes sont effectuées sur les images préalablement tronquées comme décrit au paragraphe précédent.

- l'illumination des images est homogénéisée.
- le contraste des nanotubes par rapport au fond est réhaussé en convoluant les images par des lignes droites de 17 pixels avec 16 orientations différentes et en conservant la valeur maximale obtenue sur les différentes orientations.
- l'image résultante est seuillée et les points isolés sont enlevés. L'image résultante ne contient plus que les nanotubes (et autres objets linéaires) (fig. E.2 page suivante, image b).
- le squelette des nanotubes est obtenu par érosion jusqu'à 1 pixel de largeur (fig. E.2 page suivante, image c). [2]

E.1.5 Détermination des orientations

En chaque pixel du squelette, on extrait l'orientation de la tangente au squelette [3] en utilisant la boîte à outils Matlab « Toolbox_diffc » de G. Peyré. (fig. E.2 page suivante, image d). Les valeurs obtenues sont corrigées pour prendre en compte l'inclinaison de l'échantillon de 45°(fig. IV.3.2 page 187) [4].

Les valeurs obtenues sont réparties dans un histogramme normalisé de 256 points entre -90° et 90°. Cet histogramme donne la distribution angulaire normalisée $p(\alpha)$ des tangentes au squelette, exprimée en pourcentage de pixels du squelette dont la tangente a une orientation comprise entre l'angle α et $\alpha + \frac{180}{256}$, pour $-90° < \alpha < 90°$.

La distribution angulaire est typiquement gaussienne (fig. E.3 page suivante). L'écart-type de la gaussienne augmente avec le désordre. Certaines images présentent une distribution angulaire non gaussienne : c'est par exemple le cas des distributions à plusieurs pics.

E.1.6 Post-traitement

E.1.6.1 Données brutes

A l'issue du traitement, nous disposons des données suivantes :

- Identification des pixels de nanotubes.
- Identification du squelette des nanotubes à partir de l'ensemble des pixels de nanotubes.
- Distribution normalisée des orientations de la tangente au squelette.

Ces informations exprimées en nombre de pixels doivent être converties en informations physiques.

E.1.6.2 Définition de la densité surfacique et de la densité linéique de nanotubes

Le rapport du nombre de pixels de nanotubes sur le nombre de pixels total du gap donne une estimation de la densité surfacique *d* de nanotubes (eq. E.1 page 261). Il s'agit du taux de couverture de la surface par des nanotubes. On l'appelle dans la suite simplement *densité*.

2. Fonction Matlab `bwmorph, option 'thin'`. Pour plus d'informations, se référer à la littérature très fournie sur la morphologie mathématique au service du traitement d'images, par exemple [Haralick 87].

3. Lissage de l'image par convolution par une fonction gaussienne d'écart-type 1.5 pixel.
Extraction du gradient : fonction Matlab `compute_grad`
Déduction du tenseur de structure (sur une image rectangulaire): fonction Matlab `compute_structure_tensor_rect`
Extraction de l'orientation à partir des valeurs propres du tenseur de structure: fonction Matlab `perform_tensor_mapping`

4. $\alpha_{reel} = arctan(\sqrt{2}tan(\alpha_{projete}))$

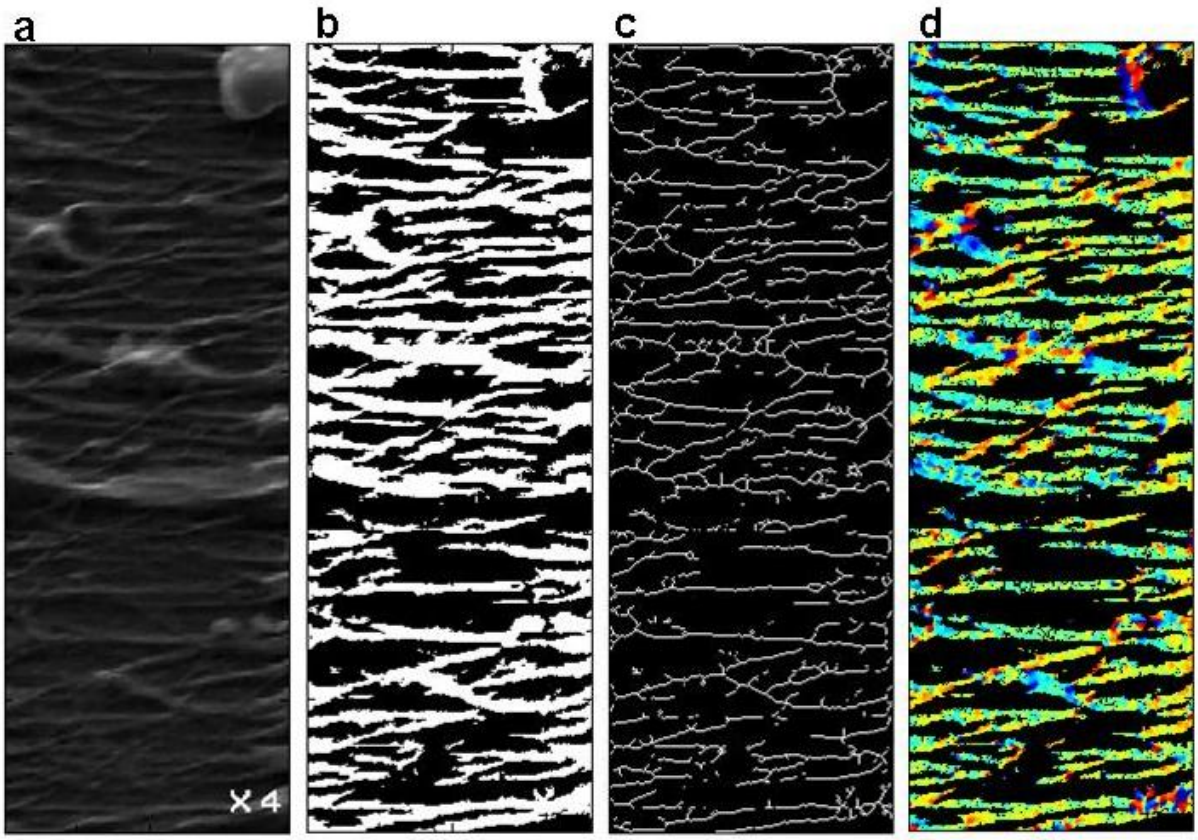


FIGURE *E.2* – *Extraction des nanotubes : A partir de (a) l'image initiale tronquée on extrait (b) les nanotubes, (c) leur squelette, et (d) leurs orientations.*

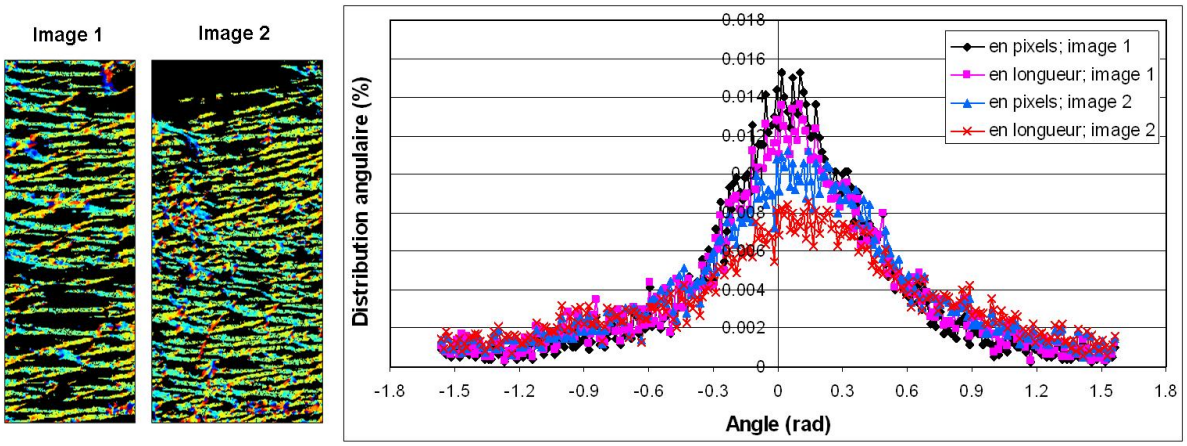


FIGURE *E.3* – *Distribution angulaire en pourcentage du nombre de pixels du squelette et en pourcentage de la longueur totale du squelette pour deux images. L'image 1 est mieux alignée que l'image 2. La distribution angulaire en longueur du squelette a un écart type plus important que la distribution en pixels du squelette.*

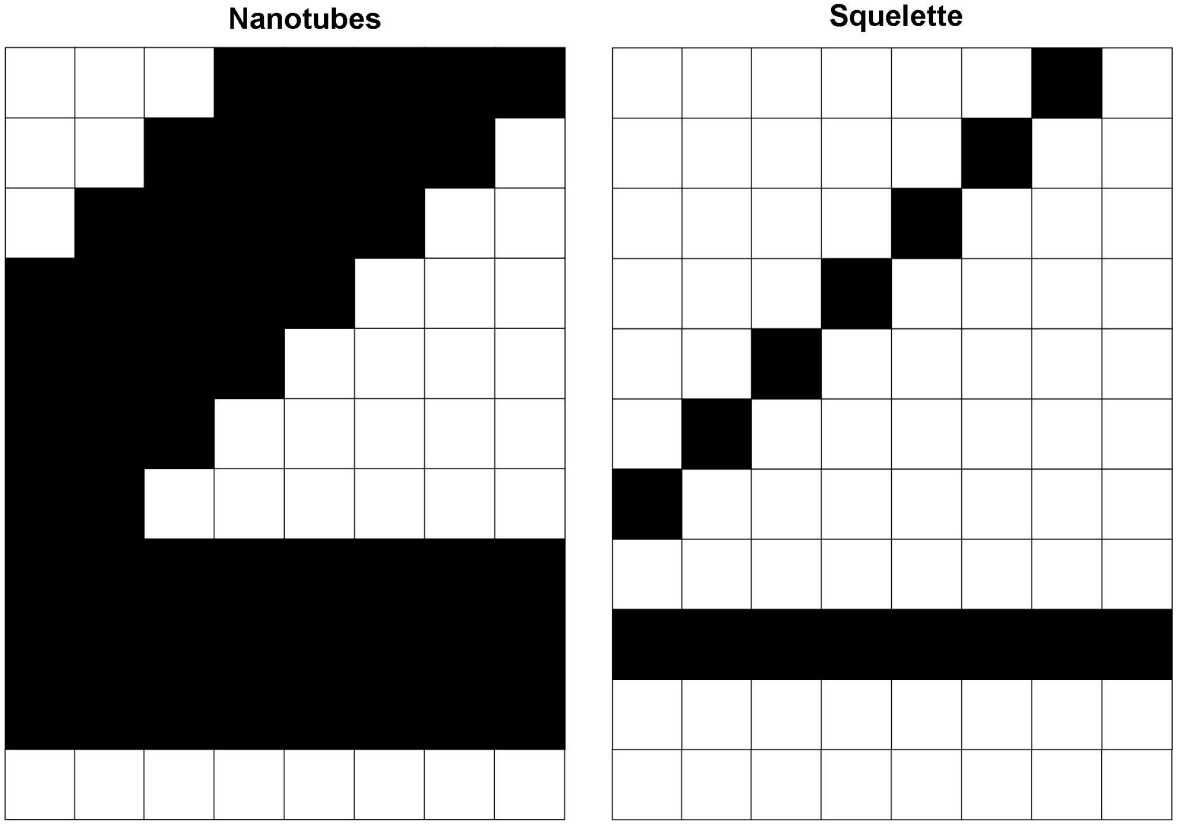


FIGURE *E.4* – *Définition de la densité surfacique et linéique : illustration sur une image de 8 x 11 pixels. a) Deux nanotubes : un nanotube horizontal de 8 pix. de long et 2.25 pix. de large ; un nanotube d'angle projeté 45°, de 6 pix. de long et de 5 pix. de large. La surface de nanotubes est de 53 pix^2. La densité surfacique est donc de 53/88=0,6. b) Squelette des deux nanotubes. La longueur du squelette est de 15 pixels. Le nombre de nanotubes est égale à 15/8=1,875 $\approx$ 2, ce qui valide la définition (eq. IV.3.1 page 189).*

Le nombre de nanotubes par image N peut être estimé par le nombre de pixels de squelette divisé par le nombre de pixels horizontaux du gap. Divisé par la hauteur de l'image en nm (calculée en prenant en compte l'inclinaison de l'échantillon), on obtient la densité linéique de nanotubes définie par le nombre de nanotubes par unité de longueur de gap, N_l (eq. IV.3.1 page 189). Cette grandeur, exprimée par exemple en nanotubes/µm, est celle utilisée dans la littérature.

$$d = \frac{Surface\ NT\ (pix)}{Surface\ Gap\ (pix)}, \quad N = \frac{Longueur\ Squelette\ NT\ (pix)}{Largeur\ Gap\ (pix)}, \quad N_l = \frac{Ni}{Hauteur\ Gap\ (nm)} \tag{E.1}$$

Définissons le dépôt idéal comme un dépôt où tous les nanotubes, de même largeur l, traversent horizontalement le gap et sont espacés d'un pas régulier e. Dans un tel dépôt, la densité est égale au rapport $d = \frac{l}{e}$ et on a aussi $N_l = \frac{1}{e}$. Densité surfacique d et linéique N_l sont donc reliées idéalement par la relation $N_l = \frac{d}{l}$.

Ces deux grandeurs sont illustrée par la figure E.4.

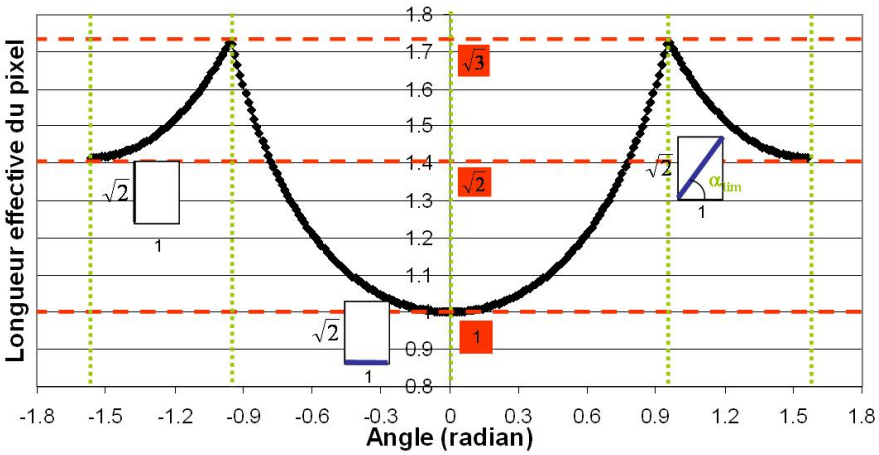


FIGURE *E.5* – *Longueur « réelle »d'un pixel en fonction de l'orientation de la tangente au squelette du pixel considéré, pour une incnlinaison de l'échantillon de* β*=45° (equation E.2).*

E.1.6.3 Distribution angulaire en longueur de squelette

On convertit la distribution des orientations exprimée en pourcentage de pixels du squelette $p(\alpha)$ en une distribution angulaire exprimée en pourcentage de longueur du squelette $q(\alpha)$. Cette nouvelle distribution angulaire donne le pourcentage de longueur de squelette dont la tangente a une orientation comprise entre l'angle α et $\alpha + \frac{180}{256}$, pour $-90° < \alpha < 90°$.

Les deux distributions ne sont pas identiques car la longueur réelle de chaque pixel d'un nanotube de l'image projeté dépend de l'orientation de la tangente au squelette, en raison de l'inclinaison de l'échantillon. La distribution en longueur de squelette a un écart-type plus important que la distribution angulaire en pixels (fig. E.3 page 260).

La distribution angulaire en pourcentage de longueur du squelette est obtenue de la façon suivante : pour une inclinaison β de l'échantillon, 1 pixel du squelette de tangente d'angle α correspond à une longueur « réelle »de squelette $l(\alpha)$ donnée par la formule E.2 (fig. E.5, image a). La distribution angulaire $p(\alpha)$ en pixels est convertie en distribution angulaire $q(\alpha)$ en longueur de squelette par la relation $q(\alpha) = \frac{p(\alpha)l(\alpha)}{\sum_\alpha p(\alpha)l(\alpha)}$

$$l(\alpha) = \begin{cases} \frac{1}{cos(\alpha)} & \text{si } \alpha < arctan(\frac{1}{cos(\beta)}tan(\beta)) \\ \frac{1}{cos(\beta)}\frac{1}{sin(\alpha)} & \text{si } \alpha \geq arctan(\frac{1}{cos(\beta)}tan(\beta)) \end{cases} \quad \text{(E.2)}$$

E.1.6.4 Paramètres d'ordre

La distribution angulaire en longueur du squelette est caractérisée par son écart-type $s = \sqrt{<\alpha^2>}$. La figure E.6 page suivante montre la relation entre l'écart-type σ et le paramètre d'ordre $S = <cos^2(\alpha)>$ utilisé dans la littérature pour une distribution angulaire gaussienne. Entre 22° et 52°, la relation entre S et σ est proche de la linéarité. Dans la suite, on préfère travailler avec la grandeur σ car elle permet de mieux visualiser l'étalement de la gaussienne.

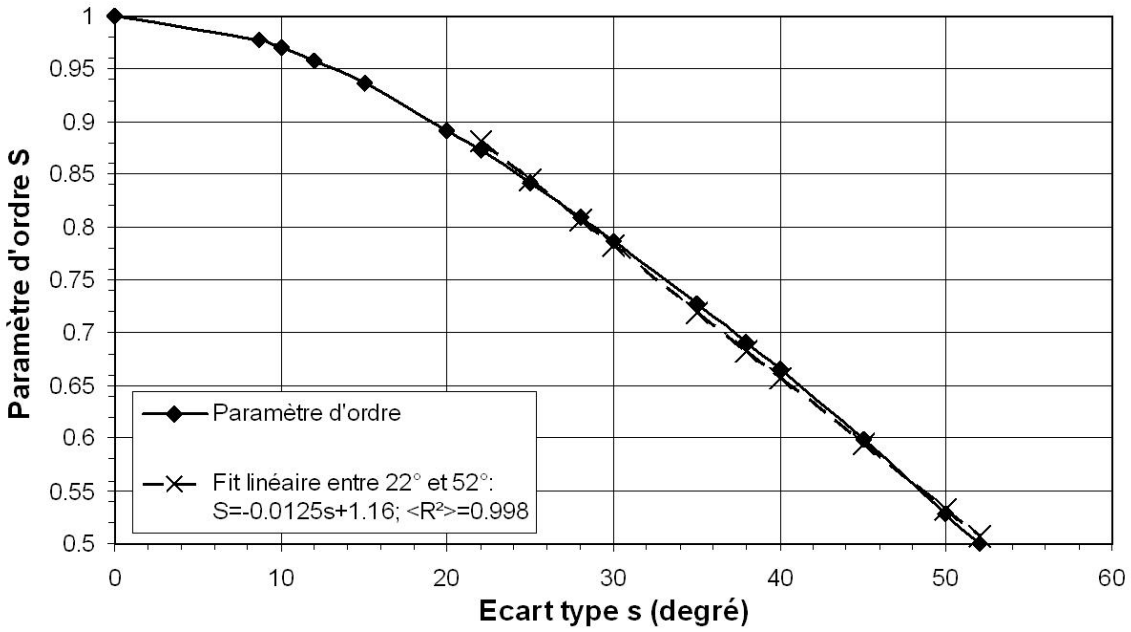


FIGURE *E.6* – *Correspondance entre paramètre d'ordre S et écart-type s. Entre 22° et 52°, la relation entre S et s peut être fittée par la droite* $S = -0.0187s + 1.24$ *avec un coefficient de corrélation de 0.998.*

E.1.7 Exclusion d'images atypiques

Certaines images sont incorrectement traitées par la méthode. Pour les images à très faible densité de nanotubes, le fond de l'image peut être mal discriminé des nanotubes et être pris en compte comme du squelette de nanotube, avec une orientation aléatoire. Le masquage des électrodes ou des marches peut être imparfait, ce qui conduit à un pic principal autour de 90° (fig. E.7 page suivante, images 3 et 4).

Bien qu'un ajustement au cas par cas des paramètres du code puisse probablement permettre d'analyser correctement ces images, nous avons choisi d'exclure des résultats ces images mal traitées.

E.1.8 Conclusion

Une petite fraction des images est mal traitée par le code et exclue du reste de l'étude.

Pour les autres images, la méthode de traitement fournit les grandeurs utiles suivantes :

- Ecart-type σ de la distribution angulaire exprimée en pourcentage de longueur du squelette. Cette grandeur caractérise le désordre. Elle peut être reliée au paramètre d'ordre $S = < cos^2(\alpha) >$ utilisé dans la littérature.
- Densité d de nanotubes, qui caractérise le taux de couverture du gap par les nanotubes.
- Densité linéique de nanotubes, i.e. le nombre de nanotubes par unité de longueur de gap : N_l.

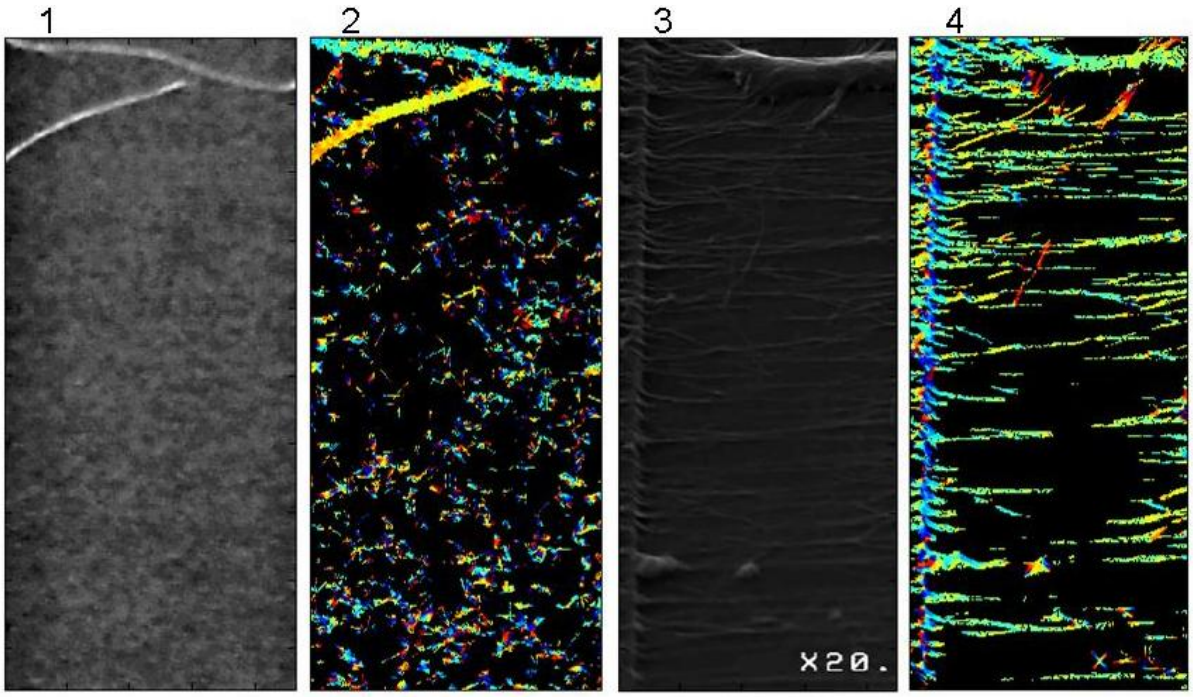


FIGURE *E.7* – *Exemple d'images mal analysées par le code de calcul : 1,2) Dépôt peu dense : le fond est mal discriminé ; 3,4) Mauvaise détection d'une marche*

E.2 Etalonnage de la méthode

E.2.1 Principe de l'étalonnage

A partir d'images de synthèse et d'images réelles simplifiées, nous estimons l'erreur avec laquelle écart-type et densité sont évaluées.

Dans un premier temps, des images de synthèse très simples (ligne droite sur fond uniforme) sont crées ; elles permettent de vérifier que la méthode d'analyse reconnaît bien les angles, les longueurs et les densités.

Dans un second temps, des portions droites de nanotubes sont extraites d'images réelles. Nous vérifions que la texturation des nanotubes ne met pas la méthode d'analyse en défaut. A partir de cet échantillon de nanotubes droit, nous définissons l'alignement optimal pour la méthode d'analyse considérée.

A partir de différentes images réelles prises sur le même dépôt, nous évaluons également la sensibilité de la méthode au grossissement et au contraste.

E.2.2 Etalonnage sur images de synthèse

E.2.2.1 Méthode d'étalonnage

Pour étalonner le code, on considère des images de synthèse carrées composées d'un fond uniforme gris foncé et d'une ligne droite gris clair d'épaisseur et d'orientation variables (fig. E.8 page suivante).

On fait subir aux images deux itérations de l'étape de débruitage, puis l'étape de reconnaissance des nanotubes et du squelette, l'étape d'évaluation des orientations et enfin le post-traitement. On dispose donc pour chaque image de son orientation moyenne α, l'écart-type σ de sa distribution angulaire (en longueur du squelette), sa longueur l et sa densité d.

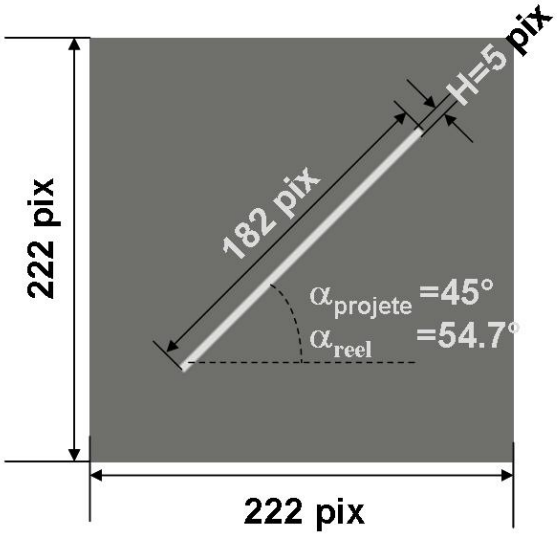


FIGURE *E.8* – *Image typique utilisée pour l'étalonnage du code de calcul. L'angle α_{reel} varie entre 0°et 90°. L'épaisseur H varie entre 3 et 19 pixels. 8 différents niveaux de gris, répartis du blanc pur au noir pur, sont testés.*

E.2.2.2 Résultat de l'étalonnage

Les résultats sont rassemblés dans la figure E.9 page suivante. Ils indiquent une relation compliquée entre les différentes erreurs et l'orientation de la ligne, son contraste avec le fond et sa largeur.

On souligne les points suivants :

- L'erreur angulaire est toujours inférieure à 5° : le code estime correctement les angles.
- Le code est mieux adapté au traitement d'objets plus clairs que le fond et de largeur inférieure ou égale à 15 pixels. Les nanotubes sur les images typiques semblent bien vérifier ces caractéristiques. Le code est donc bien adapté à la reconnaissance des nanotubes.

Si on se limite à analyser les résultats obtenus pour des lignes plus claires que le fond et de largeur inférieure à 15 pixels, on a les résultats suivants :

- L'écart-type des distributions angulaires atteint jusqu'à 10° toutes orientations, couleurs et épaisseurs confondues. L'écart-type n'est pas nul pour une ligne horizontale (alignement parfait), il atteint 2,6°.
- Les erreurs relatives sur les longueurs et les densités atteignent 1,6% et 18%. Le code évalue donc précisément les longueurs. Les densités sont évaluées avec une erreur importante liée au choix du seuillage lors de la reconnaissance des nanotubes.

En résumé, ces images de synthèse permettent de montrer que le code fonctionne bien pour l'estimation des angles et longueurs. L'estimation des densité est possible, avec une erreur de l'ordre de 20 %. L'alignement optimal a un écart-type d'au moins 2,5°.

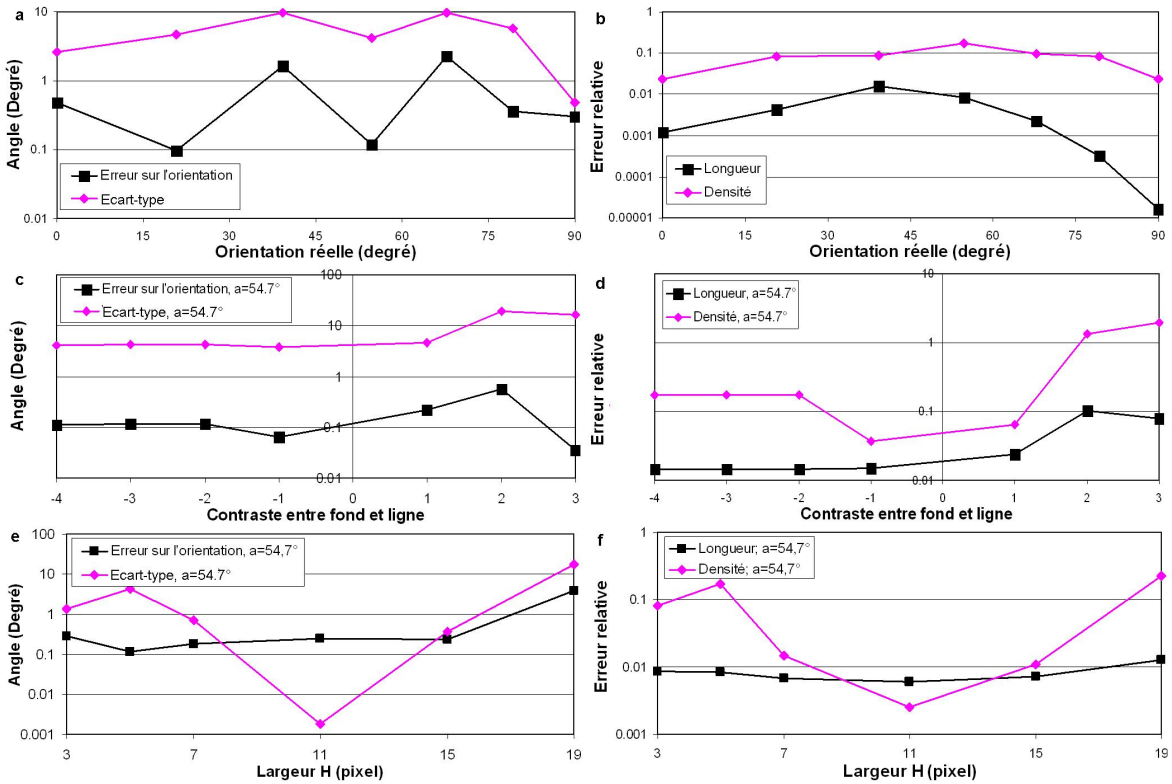


FIGURE *E.9* – *Etalonnage de la méthode. a), c) et e) Ecart-type de la distribution angulaire ; erreur en degré sur l'évaluation de l'orientation en fonction de l'orientation réelle de la ligne, de sa couleur et de sa largeur. b) d) f) Erreurs relatives sur la densité et sur la longueur de la ligne en fonction de l'orientation de la ligne, de sa couleur et de sa largeur. a) et b) Ligne gris clair de 5 pix. d'épaisseur. c) et d) Ligne de 5 pix. orientée à 45°. Les couleurs sont classées de la plus claire à la plus foncées. -2 est la couleur de référence, 0 celle du fond. e) et f) Ligne gris clair orientée à 45°.*

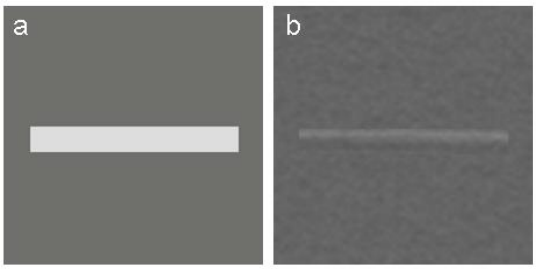


FIGURE *E.10 –* *Image composite utilisées pour évaluer l'impact de la texture des images : a) ligne unie sur fond uni ; b) nanotube sur fond naturel*

E.2.3 Etalonnage sur images réelles

E.2.3.1 Texturation des images réelles

Les images réelles contiennent plus d'informations que les images de synthèse précédentes car les nanotubes et le fond ont une texture. On évalue l'impact de la texturation des objets réels en comparant l'écart-type de la distribution angulaire et les erreurs sur l'orientation, la longueur et la densité les deux images suivantes (fig. E.10) :

1. une ligne épaisse gris clair sur un fond uni gris foncé,
2. une portion horizontale de nanotube droit de même épaisseur que la ligne, collée sur un fond naturel issu de la même image que le nanotube.

Les résultats sont donnés dans le tableau E.1. L'écart-type et les erreurs pour la ligne sur fond uni (image a) et pour le nanotube sur fond naturel (image b) sont du même ordre de grandeur. La texturation des objets ne semble donc pas remettre en question les résultats de l'étalonnage sur images de synthèse reportés au paragraphe précédent.

Image	Err. sur orientation (degré)	Ecart -type (degré)	Err. rel. densité (%)	Err. rel. longueur (%)
a : ligne sur fond uni	0.026	23	0.075	0.059
b : nanotube sur fond naturel	0.080	24	0.13	0.042

TABLE *E.1 –* *Résultats du traitement pour les images E.10. NT=nanotube. err.=erreur. rel.=relative.*

E.2.3.2 Variabilité liée au grossissement et aux conditions de prise de vue

On cherche à évaluer la variabilité de la densité et de l'écart-type en fonction des conditions de prises de vues, en particulier du grossissement, du contraste et de la netteté. En effet, ces paramètres peuvent avoir un effet sur la précision de la méthode. Par exemple, la résolution des images MEB réalisées, de l'ordre de 3 à 7 nm/pix, exclue l'observation des nanotubes de largeur inférieure à un pixel. Cela impacte à la fois densité, degré d'alignement et nombre de nanotubes par unité de longueur du gap, puisque la largeur et l'orientation d'une partie des nanotubes déposés ne sont pas prises en compte.

On considère 5 images du même emplacement d'un dépôt de nanotubes. Les grossissements sont les suivants : 3 nm/pix ; 3,6 nm/pix ; 7,3 nm/pix. Ces grossissements sont typiques de l'ensemble des

images considérées. La netteté et le contraste varient considérablement d'une image à l'autre. L'orientation moyenne du gap varie entre $\pm 2,5^\circ$ entre les images. On calcule l'écart-type, la densité et le nombre de nanotubes par nm pour chaque image, puis on calcule la moyenne, l'écart-type et l'écart type relatif (écart type divisé par la moyenne) des 5 valeurs obtenues pour les 3 quantités étudiées.

L'erreur sur l'évaluation de l'écart-type entre les 5 images est de 10 % ; sur la densité, 37 % ; sur la densité linéique, 19%. On note que l'erreur est plus importante pour la densité. Ce comportement pourrait être lié au fait que cette grandeur dépend du seuillage des images nécessaire à l'extration des nanotubes. Ce seuillage dépend nécessairement beaucoup de la netteté et du grossissement des images.

Ces trois valeurs d'erreur relative obtenues fournissent une estimation grossière de l'erreur de la méthode sur des images réelles, en particulier sur des images composées de plusieurs nanotubes entrecroisés.

E.2.3.3 Définition de l'alignement optimal

En théorie, l'alignement parfait correspond à un écart-type nul (distribution d'orientation en Dirac). L'étalonnage du code effectué sur images de synthèse montre en fait que l'écart-type d'une ligne droite horizontale, dont le degré d'alignement est par définition optimal, n'est pas nul et dépend de son épaisseur et de son contraste.

On définit donc ici la notion d'alignement optimal à partir de nanotubes droits réels : on extrait de l'ensemble des images 8 portions de nanotubes apparemment droites avec une petite portion du fond. On détermine l'écart-type pour chaque image. Ils s'échelonnent entre 3,7° et 14°, avec une moyenne à 8,7° et un écart-type autour de cette moyenne de 3,5°. Le paramètre d'ordre correspondant s'échelonne entre 0.94 et 1 avec une moyenne à 0.98.

Pour fixer les idées, un écart-type de 3,7° (resp. 8,7°, 14°) indiquent que 90% du squelette du nanotube considéré a une orientation comprise entre $\pm$ 9°(resp. $\pm$ 12°, $\pm$ 15°) autour de l'horizontal. [5]

On définit donc dans la suite un alignement optimal comme un dépôt dont l'écart-type est inférieur ou égal à 8,7° ou encore comme un dépôt dont le paramètre d'ordre $S = < cos^2(\alpha) >$ vérifie S>0.98.

E.2.4 Conclusion

L'étalonnage sur images de synthèse montre que la méthode évalue convenablement les angles (5°d'erreur maximale) et les longueurs (2 % d'erreur maximale). L'erreur est plus importante sur la densité (de l'ordre de 20 %). Même pour une ligne droite horizontale (alignement parfait), l'écart-type est de la distribution angulaire est non nul (2,6°). Ces résultats ne semblent pas modifiés si on utilise des images texturées à la manière des images MEB réels.

L'étalonnage sur images de synthèse montre que l'alignement optimal correspond à un écart type de la distribution angulaire de quelques degrés. Un échantillon de quelques portions de nanotubes droits permet de définir l'alignement optimal pour des images réels : il s'agit d'un dépôt de nanotubes dont l'écart-type obtenu par la méthode d'analyse est inférieur à 8,7°, ou encore dont le paramètre d'ordre $< cos^2(\alpha) >$ est supérieur à 0,98. Une telle valeur limite signifie que plus de 90% du squelette de nanotube est comprise dans un angle de ± 12 °autour de l'horizontal.

Enfin, la comparaison des outputs de la méthode sur plusieurs images du même dépôt permet d'estimer grossièrement l'erreur de la méthode d'analyse à 10% sur l'écart-type, 37 % sur la densité surfacique et 19% sur la densité linéique.

5. Pour mémoire : dans une distribution gaussienne d'écart-type σ, 70 % de la masse totale est compris entre $\pm \sigma$.

Bibliographie

[Abelé 05] N. Abelé, V. Pott, K. Boucart, F. Casset, K. Séguéni, P. Ancey & A. M. Ionescu. *Comparison of RSG-MOSFET and capacitive MEMS resonator detection*. Electronics Letters, vol. 41, pages 242–244, 2005.

[Abelé 06] N. Abelé, K. Séguéni, K. Boucart, F. Casset, B. Legrand, L. Buchaillot, P. Ancey & A. M. Ionescu. *Ultra-low voltage MEMS resonator based on RSG-MOSFET*. In MEMS, 2006.

[Abelé 07] N. Abelé. *Design and Fabrication of Suspended-Gate MOSFETs for MEMS Resonator, Switch and Memory Applications*. PhD thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2007.

[Abraham 09] O. Abraham & X. Derobert, editeurs. 7th international symposium on non-destructive testing in civil engineering, nantes, france, june 30th- july 3rd. LCPC, 2009.

[Agrawal 09] A. K. Agrawal, Z. Yi, S. Alampalli, M. Ettouney, L. King, K. Hui & M. Patel. *Remote Corrosion Monitoring Systems for Highway Bridges*. Practice Periodical on Structural Design and Construction, vol. 14, pages 152–158, 2009.

[Al-Tamimi 08] A. K. Al-Tamimi, M. Al-Samarai, A. Elian, N. Harries & D. Pocock. *Guidelines for concrete durability testing in the EAU*. In Advances in Concrete Technologies in the Middle East, 2008.

[Allen 07] A. J. Allen & J. J. Thomas. *Analysis of C-S-H gel and cement paste by small-angle neutron scattering*. Cement and Concrete Research, vol. 37, pages 319–324, 2007.

[Ammar 05] Y. Ammar, A. Buhrig, Marcin Marzencki, B. Charlot, S. Basrour, K. Matou & M. Renaudin. *Wireless sensor network node with asynchronous architecture and vibration harvesting micro power generator*. In Proceedings of the 2005 joint conference on Smart objects and ambient intelligence : innovative context-aware services : usages and technologies, 2005.

[Andersen 09] M. M. Andersen & M. Molin. *Eco-innovation strategies in the construction sector : impacts on nanotech innovation in the Window chain*. In Third Symposium on Nanotechnology in Construction, Proceedings of the NICOM 3, Prague, 2009.

[Andrade 09] C. Andrade & I. Martinez. *Embedded sensors for the monitoring of corrosion parameters in concrete structures*. In Proceedings of the 7th International Symposium on Non-destructive Testing in Civil Engineering, Nantes, France, June 30th-July 3rd, 2009.

[Ansari 09] F. Ansari. *Structural health monitoring with fiber optic sensor*. Frontiers of Mechanical Engineering in China, vol. 4, no. 2, pages 103–110, 2009.

[Arnold 85] D. N. Arnold & F. Brezzi. *Mixed and nonconforming finite element methods Implementation, postprocessing and error estimates*. Mathematical Modelling and Numerical Analysis, vol. 19, no. 1, pages 7–32, 1985.

[Arroyo 04] M. Arroyo & T. Belytschko. *Finite crystal elasticity of carbon nanotubes based on the exponential Cauchy-Born rule*. Physical Review B, vol. 69, page 115, 2004.

[Aïtcin 03] P. C. Aïtcin. *The durability characteristics of high performance concrete : a review*. Cement and Concrete Composites, vol. 25, pages 409–420, 2003.

[Ausman 00] K. D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R. S. Ruoff & M. Korobov. *Organic Solvent Dispersions of single walled carbon nanotubes : toward solution of pristine nanotubes*. Journal of Physical Chemistry B, vol. 104, no. 38, pages 8911–8915, 2000.

[Auvray 05] S. Auvray, V. Derycke, M. Goffman, A. Filoramo, Ol. Jost & J.-P. Bourgoin. *Chemical Optimization of Self-Assembled Carbon Nanotube Transistors*. Nano Letters, vol. 5, pages 451–455, 2005.

[Avlyanov 95] J. K. Avlyanov, J. Y. Josefowicz & A. G. MacDiarmid. *Atomic force microscopy surface morphology studies of in situ deposited polyaniline thin films*. Synthetic Metals, vol. 73, pages 205–208, 1995.

[BAESP 08] BAESP. *La construction en Europe en 2007*. Rapport technique, Bureau de l'analyse économique des secteurs professionnels du MEEDDAT, 2008.

[Balasubramanian 08] K. Balasubramanian & M. Burghard. *Electrochemically functionalized carbon nanotubes for device applications*. Journal of Materials Chemistry, vol. 18, pages 3071–3083, 2008.

[Balayssac 09] J. P. Balayssac, S. Laurens, G. Arliguie, M. A. Plo, D. Breysse & B. Piwakowski. *Evaluation of concrete structures by combining non-destructive testing methods (SENSEO project)*. In Proceedings of the 7th International Symposium on Non-destructive Testing in Civil Engineering, Nantes, France, June 30th-July 3rd, 2009.

[Balogun 09] O. Balogun, R. Huber, D. Chinn & J. B. Spicer. *Laser ultrasonic inspection of the microstructural state of thin metal foils*. Journal Acoustical Society of America, vol. 125, pages 1437–1443, 2009.

[Baltes 01] H. Baltes & O. Brand. *CMOS-based microsensors and packaging*. Sensors and Actuators A : Physical, vol. 92, pages 1–9, 2001.

[Bamber 04] J. C. Bamber, R. J. Dickinson, R. J. Eckersley, G. R. ter Haar, C. R. Hill, S. J. Leeman, D. K. Nassiri & A. P. Sarvazyan. Physical principles of medical ultrasonics, 2nd edition. Wiley, 2004.

[Ban 90] H. Ban, A. Tanaka, Y. Kawai & S. Imamura. *Synthesis of alkali-soluble silicone resin suitable for resist material in microlithography*. Polymer, vol. 31, pages 564–568, 1990.

[Bandyopadhyaya 02] R. Bandyopadhyaya, E. Nativ-Roth, O. Regev & R. Yerushalmi-Rozen. *Stabilization of individual carbon nanotubes in aqueous solutions*. Nano Letters, vol. 2, no. 1, pages 25–28, 2002.

[Banerjee 05] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny & S. S. Wong. *Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes*. Advanced Materials, vol. 17, pages 17–29, 2005.

[Barber 02] R. W. Barber & D. R. Emerson. *The influence of Knudsen number on the hydrodynamic development length within parallel plate micro-channels*. Advances in Fluid Mechanics, vol. 4, pages 207–216, 2002.

[Baroghel-Bouny 04] V. Baroghel-Bouny. Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages - Maîtrise de la durabilité vis à vis de la corrosion des armatures et de l'alcali-réaction - Etat de l'art et guide pour la mise en oeuvre d'une approche performantielle et prédictive sur la base d'indicateurs de durabilité. Documents Scientifiques et Techniques de l'AFGC. Association Française de Génie Civil, July 2004.

[Baroghel-Bouny 05a] V. Baroghel-Bouny. *Nouvelle approche de la durabilité du béton. Indicateurs et méthodes.* Techniques de l'ingénieur, Mai 2005.

[Baroghel-Bouny 05b] V. Baroghel-Bouny. *Nouvelle approche de la durabilité du béton. Méthodologie et exemples.* Techniques de l'ingénieur, Mai 2005.

[Baroghel-Bouny 09] V. Baroghel-Bouny, T. Q. Nguyen & P. Dangla. *Assessment and prediction of RC structure service life by means of durability indicators and physical/chemical models*. Cement and Concrete Composites, vol. 31, pages 522–534, 2009.

[Bartos 09] P. J. M. Bartos. *Nanotechnology in construction : a roadmap for develoment*. In Third Symposium on Nanotechnology in Construction, Proceedings of the NICOM 3, Prague, 2009.

[Basheer 01] L. Basheer, J. Kropp & D. J. Cleland. *Assessment of the durability of concrete from its permeation properties : a review*. Construction and building materials, vol. 15, pages 93–103, 2001.

[Beddoe 94] R. E. Beddoe & K. Lang. *Effect of moisture on fractal dimension and specific surface of hardened cement paste by small-angle X-ray scattering*. Cement and Concrete Research, vol. 24, pages 605–612, 1994.

[Belaïd 05] M. A. Belaïd, K. Ketata, K. Mourgues, H. Maanane, M. Masmoudi & J. Marcon. *Comparative analysis of accelerated ageing effects on power RF LDMOS reliability*. Microelectronics and Reliability, vol. 45, pages 1732–1737, 2005.

[Belgacem 07] B. Belgacem, F. Calame & P. Muralt. *Piezoelectric micromachined ultrasonic transducers with thick PZT sol gel films*. Journal of Electroceramics, vol. 19, pages 369–373, 2007.

[Belishev 07] M. I. Belishev. *Recent progress in the boundary control method.* Inverse problems, vol. 23, pages R1–R67, 2007.

[Beltman 98] W. M. Beltman, P. J. M. Van Der Hoogt, R. M. E. J. Spierinfg & H. Tijdeman. *Implementation and experimental validation of a new viscothermal acoustic finite element for acousto-elastic problems*. Journal of Sound and Vibration, vol. 216, pages 159–185, April 1998.

[Beltman 99a] W. M. Beltman. *Viscothermal wave propagation including acousto-elastic interaction, part I : theory*. Journal of Sound and Vibration, vol. 227, pages 555–586, 1999.

[Beltman 99b] W. M. Beltman. *Viscothermal wave propagation including acousto-elastic interaction, part II : application*. Journal of Sound and Vibration, vol. 227, pages 587–609, 1999.

[Bentz 91] D. P. Bentz & E. J. Garboczi. *Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model*. Cement and Concrete Research, vol. 21, pages 325–344, 1991.

[Benzarti 08] K. Benzarti, M. Quiertant, C. Aubagnac, S. Chataigner, I. Nishizaki & Y. Kato. *Durability of CFRP strengthened concrete structures under accelerated or environmental ageing conditions*. In 2nd International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting, ICCRRR-2, 24-26 November 2008, Cape Town, South Africa, 2008.

[Bertin 05] F. Bertin. *Cours de microscopie à force atomique. Master recherche 2005*. LETI, 2005.

[Biedermann 09] L. B. Biedermann, R. C. Tung, A. Raman & R. G. Reifenberger. *Flexural vibration spectra of carbon nanotubes measured using laser Doppler vibrometry*. Nanotechnology, vol. 20, page 035702, 2009.

[Biondi 06] B. L. Biondi. 3d seismic imaging. Society of exploration geophysicists, 2006.

[Bloomfield 06] P. Bloomfield. *The Challenging Business of Long-Term PublicŰPrivate Partnerships : Reflections on Local Experience*. Public Administration Review, vol. 66, pages 400–411, 2006.

[Bossink 96] B. A. G. Bossink & H. J. H. Brouwers. *Construction waste : quantification and source evaluation*. Journal of Construction Engineering and Management, vol. 122, pages 55–60, 1996.

[Boumiz 96] A. Boumiz, C. Vernet & F. Cohen Tenoudji. *Mechanical properties of cement pastes and mortars at early ages : Evolution with time and degree of hydration*. Advanced Cement Based Materials, vol. 3, pages 94–106, 1996.

[Bourdi 08] T. Bourdi, J. E. Rhazi, F. Boone & G. Ballivy. *Application of Jonscher model for the characterization of the dielectric permittivity of concrete*. Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 41, page 205410, 2008.

[Brachelet 09] F. Brachelet, T. Du, D. Defer & E. Antczak. *Detection of poor filling in prestressed beams specimen by inductive thermography and transfer function analysis*. In Proceedings of the 7th International Symposium on Non-destructive Testing in Civil Engineering, Nantes, France, June 30th-July 3rd, 2009.

[Brenner 90] D. W. Brenner. *Empirical potential for hydrocarbons for use in simulationg the chemical vapor deposition of diamond films*. Physical Review B, vol. 42, pages 9458–9471, 1990.

[Breysse 05] D. Breysse, O. Abraham & J. Berthier. Méthodologie d'évaluation non destructive de l'état d'altération des ouvrages en béton. 2005.

[Bris 05] C. Le Bris. Systèmes multiéchelles : modélisation et simulation ; mathématiques et applications, vol 47. Springer Verlag, 2005.

[Broomfield 02] J. P. Broomfield, K. Davies & K. Hladky. *The use of permanent corrosion monitoring in new and existing reinforced concrete structures*. Cement and Concrete Composites, vol. 24, pages 27–34, 2002.

[Brown 07] M. S. Brown, J. W. Shan, C. Lin & F. M. Zimmermann. *Electrical polarizability of carbon nanotubes in liquid suspension*. Applied Physics Letters, vol. 90, pages 203108–203110, 2007.

[Broyart 08] D. Broyart, M. Lefebvre & T. Nguon. *IQOA Ponts. Campagne d'évaluation 2009. Dossier national*. Rapport technique, SETRA, 2008.

[Bunch 07] J. S. Bunch, A. M. van der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead & P. L. McEuen. *Electromechanical Resonators from Graphene Sheets*. Science, vol. 315, pages 490–493, 2007.

[Bunch 08] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead & P. L. McEuen. *Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets*. Nano Letters, vol. 8, pages 2458–2462, 2008.

[Cai 09] J. Cai, C. Y. Wang, T. Yu & S. Yu. *Wall thickness of single-walled carbon nanotubes and its Young's modulus*. Physica Scripta, vol. 79, pages 025702–025707, 2009.

[Cain 01] R. P. Cain, B. G. Carkhuff, K. R. Grossman R. S. & F. Weiskopf. *Packaging for a Sensor Platform Embedded in Concrete*. In MRS proceedings, symposium N, 2001.

[Calatrava] S. Calatrava & F. Candela. *Cité des Arts et Sciences, Valence, Espagne*.

[Cam 09] V. Le Cam, L. Gaillet, M. Perrin, C. Tessier & L.-M. Cottineau. *A smart and wireless sensors network for cable health monitoring*. In Proceedings of the 7th International Symposium on Non-destructive Testing in Civil Engineering, Nantes, France, June 30th-July 3rd, 2009.

[Cappella 97] B. Cappella, P. Baschieri, C. Frediani, P. Miccoli & C. Ascoli. *Force-distance curves by AFM*. IEEE Engineering in Medicine and Biology Magazine, vol. 16, pages 58–65, 1997.

[Carlier 08] J. Carlier, P. Campistron, D. Callens, C. Soyer, B. Nongaillard, S. Wang & X. Zhao. *Acoustical properties characterization of a composite made of SU8 and nanoparticles for BioMEMS application*. In Acoustics'08, Paris, 2008.

[Cassar 03] L. Cassar, C. Pepe, G. Tognon, G. L. Guerrini & R. Amadelli. *White cement for architectural concrete possessing photocatalytic properties*. In 11th Int. Congr. on the Chemistry of Cement, Durban, South Africa, 2003.

[Chan 05] T. H. T. Chan, L. Yu, H. Y. Tam, Y. Q. Ni, S. Y. Liu, W. H. Chung & L. K. Cheng. *Use of FBG Optical Sensors for Structural Health Monitoring : Practical Application*. In 30th Australian Conference on Optical Fibre Technology, Sydney Australia, 2005.

[Chang 09] Y. Chang, S. D. Jacobsen, C. M. Holl & C. R. Bina. *Developments in GHz-ultrasonic interferometry for elasticity studies in geophysics and materials science : application to diamond*. In American Geophysical Union, Fall Meeting, 2009.

[Chanvillard 99] G. Chanvillard. Le matériau béton : connaissances générales. Les cours de l'ENTPE, 1999.

[Charlier 95] J.-C. Charlier, X.. Gonze & J.-P. Michenaud. *First-Principles Study of Carbon Nanotube Solid-State Packings*. Europhysics Letters, vol. 29, pages 43–49, 1995.

[Chen 01] X. Q. Chen, T. Saito, H. Yamada & K. Matsushige. *Aligning single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field*. Applied Physics Letters, vol. 78, pages 3714–3716, 2001.

[Chen 07] Y. Chen, J. F. Davalos, I. Ray & H.-Y. Kim. *Accelerated aging tests for evaluations of durability performance of FRP reinforcing bars for concrete structures*. Composite Structures, vol. 78, page 101, 2007.

[Chung 04] J. Chung, K.-H. Lee, J. Lee & R. S. Ruoff. *Toward large scale intergration of carbon nanotubes*. Langmuir, vol. 20, pages 3011–3017, 2004.

[Colinet 08] E. Colinet, C. Durand, P. Audebert, P. Renaux, D. Mercier, L. Duraffourg, E. Ollier, F. Casset, P. Ancey, L. Buchaillot & A. M. Ionescu. *Measurement of Nano-Displacement Based on In-Plane Suspended-Gate MOSFET Detection Compatible with a Front -End CMOS Process*. In IEEE, editeur, IEEE International Solid-State Circuits Conference, volume 18, page 332, February 2008.

[Coussy 98] O. Coussy, L. Dormieux & E. Detournay. *From mixture theory to Biot's approach for porous media*. International Journal of Solids and Structures, vol. 35, pages 4619–4635, 1998.

[Coussy 05] O. Coussy. *Poromécanique*. In Ecole thématique "Matériaux Cimentaires" ATILH, 2005.

[Cremona 03] C. Cremona, F. de Souza Barbosa & A. Alvandi. *Modal identification under ambient excitation : Application to bridge monitoring*. Mécaniques et Industries, vol. 4, pages 259–271, 2003.

[Cury 09] A. Cury, C. Crémona & E. Diday. *A methodology based on symbolic data analysis for structural damage assessment*. In 3rd International Operational Modal Analysis Conference, Portonovo, Ancona, Italy, May 4-6,, 2009.

[Daiguji 10] H. Daiguji. *Ion transport in nanofluidic channels*. Chemical Society Reviews, vol. 39, pages 901–911, 2010.

[Damidot 05] D. Damidot. *Développement de la microstructure*. In Ecole thématique "Matériaux Cimentaires" ATILH, 2005.

[Dautray 00] R. Dautray & Jacques-Louis Lions. Mathematical analysis and numerical methods for science and technology, vol. 5, evolution problems 1. Springer Verlag, 2000.

[Deng 07] L. Deng & C. S. Cai. *Applications of fiber optic sensors in civil engineering*. Structural Engineering and Mechanics, vol. 25, pages 577–596, 2007.

[Derobert 09] X. Derobert, G. Villain, R. Cortas & J.-L. Chazelas. *EM characterization of hydraulic concretes in the GPR frequencyband using quadratic experimental design*. In Proceedings of the 7th International Symposium on Non-destructive Testing in Civil Engineering, Nantes, France, June 30th-July 3rd, 2009.

[Diamond 99] S. Diamond. *Aspects of concrete porosity revisited*. Cement and Concrete Research, vol. 29, pages 1181–1188, 1999.

[Dierking 04] I. Dierking, G. Scalia, P. Morales & D. LeClere. *Aligning and reorienting carbon nanotubes with nematic liquid crystals*. Adv. Mater., vol. 16, pages 865–869, 2004.

[Dimaki 04] M. Dimaki & P. Boggild. *Dielectrophoresis of carbon nanotubes using microelectrodes, a numerical study*. Nanotechnology, vol. 15, pages 1095–1102, 2004.

[Dufay 85] J.-C. Dufay & J. Piccardi. *Scorpion. Premier système de radioscopie télévisée haute énergie pour le contrôle non destructif des ouvrages d'art en béton précontraint*. Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées, vol. 139, pages 77–83, 1985.

[Duffo 09] G. S. Duffo & S. B. Farina. *Development of an embeddable sensor to monitor the corrosion process of new and existing reinforced concrete structures*. Construction and Building Materials, vol. 23, pages 2746–2751, 2009.

[Dujardin 94] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, & K. Tanigaki. *Capillarity and Wetting of Carbon Nanotubes*. Science, vol. 265, pages 1850–1852, 1994.

[Dujardin 98] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan & M. M. J. Treacy. *Purification of Single-Shell Nanotubes*. Advanced Materials, vol. 10, pages 611–613, 1998.

[Eberhardt 70] F. J. Eberhardt & F. A. Andrews. *Laser Heterodyne System for Measurement and Analysis of Vibration*. Journal Acoustical Society of America, vol. 48, pages 603–609, 1970.

[Elson 01] J. Elson & D. Estrin. *Time synchronization for wireless sensor networks*. In Proceedings of the 2001 International Parallel and Distributed Processing Symposium (IPDPS), Workshop on Parallel and Distributed Computing Issues in Wireless Networks and Mobile Computing,, 2001.

[Ergun 04] A. S. Ergun, Y. Huang, C.-H. Cheng, Ö. Oralkan, J. Johnson, H. Jagannathan, U. Demirci & G. G. Yaralio. *Broadband capacitive micromachined ultrasonic transducers ranging from 10 kHz to 60 MHz for imaging arrays.* In IEEE Ultrasonics Symposium, 2004.

[Farrar 00] C. R. Farrar, P. J. Cornwell, S. W. Doebling & M. B. Prime. *Structural Health Monitoring Studies of the Alamosa Canyon and I-40 Bridges*. Rapport technique, Los Alamos National Laboratory, United States Departement of Energy, 2000.

[Feng 08] X. L. Feng, C. J. White, A. Hajimiri & M. L. Roukes. *A self-sustaining ultrahigh-frequency nanoelectromechanical oscillator*. Nature Nanotechnology, vol. 3, pages 342–346, 2008.

[Ferrari 10] L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld & J. Plank. *Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements*. Journal of Colloid and Interface Science, vol. in press, 2010.

[Ferrier] J. Ferrier. *Pavillon de France, Shangai, Chine*.

[Fischer-Cripps 00] A. C. Fischer-Cripps. *A review of analysis methods for sub-micron indentation testing*. Vacuum, vol. 58, pages 569–585, 2000.

[Flower 07] D. J. M. Flower & J. G. Sanjayan. *Green house gas emissions due to concrete manufacture*. The International Journal of Life Cycle Assessment, vol. 12, pages 282–288, 2007.

[Fonseca 98] A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, J.-F. Colomer, K. Mukhopadhyay, R. Doome, S. Lazarescu, L. P. Biro, Ph. Lambin, P. A. Thiry, D. Bernaerts & J. B.Nagy. *Synthesis of single- and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts*. Applied Physics, vol. 67, pages 11–22, 1998.

[Foster 09] M. A. Foster, R. Salem, Y. Okawachi, A. C. Turner-Foster, M. Lipson & A. L. Gaeta. *Ultrafast waveform compression using a time-domain telescope*. Nature Photonics, vol. 3, pages 581–585, 2009.

[Frank 07] I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. van der Zande & P. L. McEuen. *Mechanical properties of suspended graphene sheets*. Journal of Vacuum Science and Technology, vol. 25, pages 2558–2561, 2007.

[Fredj 04] I. Ben Fredj, C. Servant, B. Pincent & M. Virlogeux. *Millau Viaduct (France) - Monitoring design and implementation*. In Concrete Structures : the Challenge of Creativity Symposium, Avignon, France, April 26-28, 2004.

[Fuhr 98] P.L. Fuhr & D. R. Huston. *Corrosion detection in reinforced concrete roadways and bridges via embedded fiber optic sensors*. Smart Materials Structures, vol. 7, pages 217–228, 1998.

[Galateanu 97] L. Galateanu. *In situ ageing, a development of the in situ techniques for building-in-reliability*. Microelectronics and Reliability, vol. 37, pages 1639–1642, 1997.

[Garboczi 92] E. J. Garboczi & D. P. Bentz. *Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials*. Journal of Materials Science, vol. 27, pages 2083–2092, 1992.

[Garboczi 96] E. J. Garboczi & D. P. Bentz. *Modelling of the microstructure and transport properties of concrete*. Construction and Building Materials, vol. 10, pages 293–300, 1996.

[Garboczi 98] E. J. Garboczi & D. P. Bentz. *Multiscale Analytical/Numerical Theory of the Diffusivity of Concrete*. Advanced Cement Based Materials, vol. 8, pages 77–88, 1998.

[Gaskill 78] J. D. Gaskill. Linear systems, fourier transforms, and optics. 1978.

[Gaudioso 02] J. Gaudioso & H. G. Craighead. *Characterizing electroosmotic flow in microfluidic devices*. Journal of Chromatography, vol. 971, pages 249–253, 2002.

[Godart 08] B. Godart & A. Le Roux. *Alcali-réaction dans le béton. Mécanisme, pathologie et prévention*, 2008.

[Grate 91] J. W. Grate & M. H. Abraham. *Solubility interactions and the design of chemically selective sorbent coatings for chemical sensors and arrays*. Sensors and Actuators B : Chemical, vol. 3, pages 85–111, 1991.

[Greve 03] D. W. Greve, J. J. Neumann, I. J. Oppenheim, S. P. Pessiki & D. Ozevin. *Robust capacitive MEMS ultrasonic transducers for liquid immersion*. In IEEE Ultrasonics Symposium, 2003.

[Gucunski 09] N. Gucunski, Z. Whang, T. Fang & A. Maher. *Rapid Bridge Deck Condition Assessment Using Three Dimensional Visualization of Impact-Echo Data*. In Proceedings of the 7th International Symposium on Non-destructive Testing in Civil Engineering, Nantes, France, June 30th-July 3rd, 2009.

[Habert 10] G. Habert, C. Billard, P. Rossia, C. Chena & N. Roussel. *Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives*. Cement and Concrete Research, vol. 40, pages 820–826, 2010.

[Hagsäter 07] S. M. Hagsäter, T. Glasdam Jensen, H. Bruus & J. P. Kutter. *Acoustic resonances in microfluidic chips : full-image micro-PIV experiments and numerical simulations*. Lab on Chip, vol. 7, pages 1336–1344, 2007.

[Halicioglu 09] F. H. Halicioglu. *The potential benefits of Nanotechnoloy for Innovative Solutions in the construction sector*. In Third Symposium on Nanotechnology in Construction, Proceedings of the NICOM 3, Prague, 2009.

[Hammond 04] P. A. Hammond & D. R. S. Cumming. *Encapsulation of a liquid-sensing microchip using SU-8 photoresist*. Microelectronic Engineering, vol. 73-74, pages 893–897, 2004.

[Hamon 99] M. A. Hamon, J. Chen, H. Hu, Y. Chen, M. E. Itkis, A. M. Rao, P. C. Eklund & R. C. Haddon. *Dissolution of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Adv. Mater., vol. 11, no. 10, pages 834–840, 1999.

[Han 99] S. M. Han, H. Benaroya & T. Wei. *Dynamics of transversely vibrating beams using four engineering theories*. Journal of Sound and Vibration, vol. 225, pages 935–988, 1999.

[Han 09] B. Han, X. Yu & E. Kwon. *A self-sensing carbon nanotube/cement composite for traffic monitoring*. Nanotechnology, vol. 20, pages 501–505, 2009.

[Haralick 87] R. M. Haralick, S. R. Sternberg & X. Zhuang. *Image analysis using mathematical morphology.* IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, vol. PAMI-9, pages 532–550, 1987.

[Haran 98] F. M. Haran, J. K. Rew & P. D. Foote. *A strain-isolated fibre Bragg grating sensor for temperature compensation of fibre Bragg grating strain sensors*. Measurement Science and Technology, vol. 9, page 1163, 1998.

[Harik 02] V. M. Harik. *Mechanics of carbon nanotubes : applicability of the continuum-beam models*. Computational Materials Science, vol. 24, pages 328–342, 2002.

[Haselbach 08] L. M. Haselbach & S. Ma. *Potential for Carbon Adsorption on Concrete : Surface XPS Analyses*. Environmental Science and Technology, vol. 42, pages 5329–5334, 2008.

[Hecht] F. Hecht, O. Pironneau, A. Le Hyaric & K. Ohtsuka. *FreeFem++, 2nd edition, Version 2.24*. Laboratoire Jacques-Louis Lions, UPMC, Paris.

[Heinzelman 99] W. Rabiner Heinzelman, J. Kulik & H. Balakrishnan. *Adaptive protocols for information dissemination in wireless sensor networks*. In Proceedings of the 5th annual ACM/IEEE international conference on Mobile computing and networking, 1999.

[Henrard 01] L. Henrard, V. N. Popov & A. Rubio. *Influence of packing on the vibrational properties of infinite and finite bundles of carbon nanotubes*. Physical Review B, vol. 64, pages 205403–205402, 2001.

[Hernandez 98] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier & A. Rubio. *Elastic Properties of C and BxCyNz Composite Nanotubes*. Physical Review Letters, vol. 80, pages 4502–4505, 1998.

[Hesse 09] C. Hesse, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer, M. Braeu & P. Gaeberlein. *Quantitative in situ X-ray diffraction analysis of early hydration of Portland cement at defined temperatures*. Powder Diffraction, vol. 24, pages 112–115, 2009.

[Hevin 98] G. Hevin, O. Abraham, H. A. Pedersen & M. Campillo. *Characterisation of surface cracks with Rayleigh waves : a numerical model.* NDT&E International, vol. 31, pages 289–297, 1998.

[Hierold 07] C. Hierold, A. Jungen, C. Stampfer & T. Helbling. *Nano electromechanical sensors based on carbon nanotubes*. Sensors and Actuators A : Physics, vol. 136, pages 51–61, 2007.

[Hilfer 95] R. Hilfer. *Transport and relaxation phenomena in porous media*. Adv. Chem. Phys., vol. 92, pages 1–225, 1995.

[Hill 02] J. L. Hill & D. E. Culler. *Mica : A wireless platform for deeply embedded networks*. IEEE Micro, vol. 22, pages 12–24, 2002.

[Hill 04] J. Hill, M. Horton, R. Kling & L. Krishnamurthy. *The platforms enabling wireless sensor networks*. Communications of the ACM. Special Issue : wireless sensor networks, vol. 47, pages 41–46, 2004.

[Hou 08] Z. Hou, B. Cai, H. Liu & D. Xu. *Ar, O2, CHF3, and SF6 plasma treatments of screen-printed carbon nanotube films for electrode applications*. Carbon, vol. 46, pages 405–413, 2008.

[Houston 92] W. N. Houston, M. S. Mamlouck & R. W. S. Perera. *Laboratory versus non-destructive testing for pavement design*. Journal of Transportation Engineering, vol. 118, pages 26574–26589, 1992.

[Hsu 08] T.-R. Hsu. Mems and microsystems : design, manufacture and nanoscale engineering. 2008.

[Hüttel 08] A. K. Hüttel, M. Poot, B. Witkamp & H. S. J. van der Zant. *Nanoelectromechanics of suspended carbon nanotubes*. New Journal of Physics, vol. 10, page 095003, 2008.

[Hu 05] J. Hu & P. Stroeven. *Local porosity analysis of pore structure in cement paste*. Cement and Concrete Research, vol. 35, pages 233–242, 2005.

[Hu 07] M. Hu, S. Shenogin, P. Keblinski & N. Raravikar. *Air flow through carbon nanotube arrays*. Applied Physics Letters, vol. 91, page 131905, 2007.

[Huang 05] X. M. H. Huang, X. L. Feng, C. A. Zorman, M. Mehregany & M. L. Roukes. *VHF, UHF and microwave frequency nanomechanical resonators*. New Journal of Physics, vol. 7, pages 247–261, 2005.

[Huang 06] Y. Huang, J. Wu & K. C. Hwang. *Thickness of graphene and single-wall carbon nanotubes*. Physical Review B, vol. 74, pages 245413–245411, 2006.

[Hummer 01] G. Hummer, J. C. Rasalah & J. P. Noworyta. *Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube*. Science, vol. 414, pages 188–190, 2001.

[Igarashi 05] S.-I. Igarashi, A. Watanabe & M. Kawamura. *Evaluation of capillary pore size characteristics in high-strength concrete at early ages*. Cement and Concrete Research, vol. 35, pages 513–519, 2005.

[Iijima 93] S. Iijima & T. Ichihashi. *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature, vol. 363, pages 603–605, 1993.

[Imai 69] J. S. Imai & I. Rudnick. *Ultrasonic Attenuation in Liquid Helium at 1 GHz*. Physical Review Letters, vol. 22, pages 694–697, 1969.

[Inc. 10] Lux Research Inc. *The Recession's Ripple Effect on Nanotech*. Rapport technique, 2010.

[INSEE] INSEE. *Définitions et méthodes*. http ://www.insee.fr/fr/methodes/default.asp ?page=definitions/c

[Itkis 03] M. E. Itkis, D. E. Perea, S. Niyogi, S. M. Rickard, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, & R. C. Haddon. *Purity evaluation of As-Prepared Single-Walled carbon nanotubes soot by use of solution-phase Near-IR Spectroscopy*. Nano Letters, vol. 3, pages 309–314, 2003.

[Jacob 92] J. Jacob, S. Lee, J. McMillan & N. MacDonald. *Fast proximity effect correction : An extension of PYRAMID for circuit patterns of arbitrary size*. J. Vac. Sci. Technol., vol. B10, pages 3077–3082, 1992.

[Jensen 99a] O. M. Jensen. *Chloride ingress in cement paste and mortar measured by electron probe microanalysis.* Rapport technique, Department of structural engineering and materials. Technical University on Denmark, 1999.

[Jensen 99b] O. M. Jensen, P. Freiesleben Hansen, A. M. Coats & F. P. Glasser. *Chloride ingress in cement paste and mortar*. Cement and Concrete Research, vol. 29, pages 1497–1504, 1999.

[Jo 07] B.-W. Jo, C.-H. Kim, G.-H. Tae & J.-B. Park. *Characteristics of cement mortar with nano-SiO2 particles*. Construction and Building Materials, vol. 21, pages 1351–1355, 2007.

[Kalinichev 07] A. G. Kalinichev, J. Wang & R. J. Kirkpatrick. *Molecular dynamics modeling of the structure, dynamics and energetics of mineralŰwater interfaces : Application to cement materials*. Cement and Concrete Research, vol. 37, pages 337–347, 2007.

[Kang 06] I. Kang, M. J. Schulz, V. Shanov J.H. Kim & D. Shi. *A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring*. Smart Materials Structures, vol. 15, pages 737–748, 2006.

[Karra 99] C. Karra & M. Ben Tahar. *Boundary Element Analysis of Vibro-Acoustic Interaction between Vibrating Membrane and Thin Fluid Layer*. Flow, Turbulence and Combustion, vol. 61, pages 179–187, 1999.

[Kelly 99] R. G. Kelly & S. H. Jones. *Develoment of an embeddable microinstrument for corrosivity monitoring in concrete*. Final contract report, School of engineering and applied science ; Univeristy of Virginia, 1999.

[Keromnes] Y. Keromnes, A. Galfetti & F. Cusson. *Cité des Arts, Chambéry, France*.

[Khoo 84] I. C. Khoo & R. Normandin. *Nanosecond-laser-induced optical wave mixing and ultrasonic wave generation in the nematic phase of liquid crystals*. Optics Letters, vol. 9, pages 285–287, 1984.

[Kim 09] K. S. Kim, J. H. Ryu, C. S. Lee & J. Jang K. C. Park. *Enhanced and stable electron emission of carbon nanotube emitter arrays by post-growth hydrofluoric acid treatment*. Journal of Materials Science : Materials in Electronics, vol. 20, pages 120–124, 2009.

[Kirby 04] B. J. Kirby & E. F. Hasselbrink Jr. *Zeta potential of microfluidic substrates : 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations*. Electrophoresis, vol. 25, pages 187–202, 2004.

[Klieber 10] C. Klieber, D. Torchinsky, T. Pezeril, K. Manke, S. Andrieu & K. A. Nelson. *High frequency longitudinal and shear acoustic waves in glass-forming liquids*. Journal of Physics : Conference Series, vol. 214, page 012033, 2010.

[Kocabas 06] C. Kocabas, M. Shim & J. A. Rogers. *Spatially Selective Guided Growth of High-Coverage Arrays and Random Networks of Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Integration into Electronic Devices*. Journal American Chemical Society, vol. 126, pages 4540–4541, 2006.

[Koo 03] J. Koo & C. Kleinstreuer. *Liquid flow in microchannels : experimental observations and computational analyses of microfluidics effects*. Journal of Micromechanics and Microengineering, vol. 13, pages 568–579, 2003.

[Korb 09] J.-P. Korb. *NMR and nuclear spin relaxation of cement and concrete materials*. Current Opinion in Colliod and Interface Science, vol. 14, pages 192–202, 2009.

[Kozlov 05] V. F. Kozlov & A. V. Fedorov. *Acoustic properties of rarefied gases inside pores of simple geometries*. Journal Acoustical Society of America, vol. 117, pages 3402–3411, 2005.

[Krishnan 98] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos & M. M. J. Treacy. *Young's modulus of single-walled nanotubes*. Phys. Rev. B, vol. 58, page 14013, 1998.

[Krupke 06] R. Krupke, S. Linden, M. Rapp & F. Hennrich. *Thin Films of Metallic Carbon Nanotubes Prepared by Dielectrophoresis*. Adv. Mater., vol. 18, pages 1468–1470, 2006.

[Kumar 04] R. Kumar & B. Bhattacharjee. *Assessment of permeation quality of concrete through mercury intrusion porosimetry*. Cement and Concrete Research, vol. 34, pages 321–328, 2004.

[Ladabaum 98] I. Ladabaum, X. Jin, H. T. Soh, A. Atalar & B. T. Khuri-Yakub. *Surface Micromachined Capacitive Ultrasonic Transducers*. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, vol. 45, pages 678–690, 1998.

[Lafarge] Lafarge. *Maisons Ocho-al-Cubo, Marbella, Chili*.

[Lafhaj 06] Z. Lafhaj, M. Goueygou, A. Djerbi & M. Kaczmarek. *Correlation between porosity, permeability and ultrasonic parameters of mortar with variable water / cement ratio and water content*. Cement and Concrete Research, vol. 36, pages 625–633, 2006.

[Lafhaj 09] Z. Lafhaj & M. Goueygou. *Experimental study on sound and damaged mortar : Variation of ultrasonic parameters with porosity*. Construction and Building Materials, vol. 23, pages 953–958, 2009.

[Lagerwall 07] J. Lagerwall, G. Scalia, M. Haluska, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth & F. Giesselmann. *Nanotube Alignment Using Lyotropic Liquid Crystals*. Adv. Mater., vol. 19, pages 359–364, 2007.

[Lambert 91] P. Lambert, C. L. Page & P. R. W. Vassie. *Investigations of reinforcement corrosion. 2. Electrochemical monitoring of steel in chloride-contaminated concrete*. Materials and Structures, vol. 24, pages 351–358, 1991.

[Landau 59] L. D. Landau & E. M. Lifshitz. Fluid mechanics ; 2nd edition. Pergamon Press, 1959.

[Landau 60] L. D. Landau & E. M. Lifshitz. Electrodynamics of continuous media. Pergamon Press, 1960.

[Landis 06] L. Landis, N. Chaix, C. Gourgon, C. Perret & T. Leveder. *Stamp design effect on 100 nm feature size for 8 inch NanoImprint lithography*. Nanotechnology, vol. 17, pages 2701–2709, 2006.

[Lange 96] D. A. Lange, C. Ouyang & S. P. Shah. *Behavior of Cement Based Matrices Reinforced by Randomly Dispersed Microfibers*. Advanced Cement Based Materials, vol. 3, pages 20–30, 1996.

[Laugesen 05] J. L. Laugesen. *Density functional calculations of elastic properties of portlandite*. Cement and Concrete Research, vol. 35, pages 199–202, 2005.

[Lawrence 74] F. V. Lawrence, D. A. Reid & A. A. De Carvalho. *Transmission Electron Microscopy of Hydrated Dicalcium Silicate Thin Films*. Journal of the American Ceramic Society, vol. 57, pages 144–148, 1974.

[Lebental 08a] B. Lebental & A. Ghis. *Cellule CMUT formée d'une membrane de nanotubes ou de nanofils ou de nanopoutres et dispositif d'imagerie acoustique ultra haute fréquence comprenant une pluralité de telles cellules*, 2008.

[Lebental 08b] B. Lebental, A. Ghis & E. Delevoye. *Procédé et dispositif d'analyse acoustique de microporosites dans un matériau tel que le béton à l'aide d'une pluralité de transducteurs CMUTs incorporés dans le matériau*, 2008.

[Lee 04] S. W. Lee, D. S. Lee H. Y. Yu, E. E. B. Campbell & Y. W. Park. *Production of individual suspended single-walled carbon nanotubes using the AC electrophoresis technique*. Applied Physics A, vol. 78, pages 283–286, 2004.

[Lee 08] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar & J. Hone. *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. Science, vol. 321, pages 385–388, 2008.

[Lee 09] J. Lee, S. Mahendra & P. J. J. Alvarez. *Potential environmental and human health impacts of nanomaterials used in the construction industry*. In Third Symposium on Nanotechnology in Construction, Proceedings of the NICOM 3, Prague, 2009.

[Lefèvre 05] R. Lefèvre, M. F. Goffman, V. Derycke, C. Miko, L. Forro, J. P. Bourgoin & P. Hesto. *Scaling Law in Carbon Nanotube Electromechanical Devices*. Physical Review Letters, vol. 95, page 185504, 2005.

[Lesoille 08] S. Delepine Lesoille, E. Merliot & Y. Gautier. *Extensomètres à fibre optique pour le génie civil : Etat de l'art, applications industrielles et perspectives*. Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées, vol. 272, pages 123–140, 2008.

[Letournel 09] J. Letournel. *Les fournisseurs de la construction en chiffre ; édition 2009*. Rapport technique, INSEE ; Centre d'étude statistique, 2009.

[L'Hostis 09] V. L'Hostis, A. Raharinaivo & G. Taché. *Corrosion des armatures dans les bétons. Mécanisme*, 2009.

[Li 03] X. Li, T. Ono, Y. Wang & M. Esashi. *Ultrathin single-crystalline-silicon cantilever resonators : fabrication technology and significant specimen size effect on Young's modulus*. Appl. Phys. Lett., vol. 83, page 3081, 2003.

[Li 04a] B. Li, J. Kung & R. C. Liebermann. *Modern techniques in measuring elasticity of Earth materials at high pressure and high temperature using ultrasonic interferometry in conjunction with synchrotron X-radiation in multi-anvil apparatus*. Physics of the Earth and Planetary Interiors, vol. 143-144, pages 559–574, 2004.

[Li 04b] H. Li, H.-G. Xiao & J.-P. Ou. *A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials*. Cement and Concrete Research, vol. 34, pages 435–438, 2004.

[Li 04c] H. Li, H.-G. Xiao, J. Yuan & J. Ou. *Microstructure of cement mortar with nano-particles*. Composites Part B : Engineering, vol. 35, pages 185–189, 2004.

[Li 04d] S. Li, Z. Yu, S.-F. Yen, W. C. Tang & P. J. Burke. *CNT Transistor operation at 2.6 GHz*. Nano Letters, vol. 4, pages 753–756, 2004.

[Li 05] G. Y. Li, P. M. Wang & X. Zhao. *Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes*. Carbon, vol. 43, pages 1239–1245, 2005.

[Li 07] X. Li, L. Zhang, X. Wang, I. Shimoyama, X. Sun, W.-S. Seo & H. Dai. *Langmuir-Blodgett Assembly of Densely Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes from Bulk Materials*. J. Am. Chem. Soc., vol. 129, pages 4890–4891, 2007.

[Li 09] Z. Li, H. Gong & Y. Zhang. *Fabrication and piezoelectricity of 0-3 cement based composite with nano-PZT powder*. Current Applied Physics, vol. 9, pages 588–591, 2009.

[Liebermann 49] L. N. Liebermann. *The second viscosity of liquids*. Physical Review, vol. 75, pages 1415–1422, 1949.

[Lier 00] G. Van Lier, C. Van Alsenoy, V. Van Doren & P. Geerlings. *Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene*. Chemical Physics Letters, vol. 326, pages 181–185, 2000.

[Liu 04] L. L. Liu, O. M. Mukdadi, C. F. Herrmann, R. A. Saravanan, J. R. Hertzberg, S. M. George, V. M. Bright & R. Shandas. *A Novel Method for Fabricating Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers with Ultra-Thin Membranes*. In IEEE Ultrasonics Symposium, 2004.

[Liu 05] J.Z. Liu, Q.-S. Zheng, L.-F. Wang & Q. Jiang. *Mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundles as bulk materials*. Journal of Mechanics and Physics of Solids, vol. 53, pages 123–142, 2005.

[Lo 88] T.-W. Lo, M. Nafi Toksöz & S.-H. Xu. *Ultrasonic laboratory tests of geophysical tomographic reconstruction*. Geophysics, vol. 53, pages 947–956, 1988.

[Logan 09] A. Logan & J. T. Yeow. *Fabricating capacitive micromachined ultrasonic transducers with a novel silicon-nitride-based waver bonding process*. IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, vol. 56, no. 5, pages 1074–1084, May 2009.

[Loh 07] K. J. Loh, J. Kim, J. P. Lynch, N. W. S. Kam & N. A. Kotov. *Multifunctional layer-by-layer carbon nanotube-polyelectrolyte thin films for strain and corrosion sensing*. Smart Materials Structures, vol. 16, pages 429–438, 2007.

[Louarn 07] A. Le Louarn, F. Kapche, J.-M. Bethoux, H. Happy, G. Dambrine, V. Derycke, P. Chenevier, N. Izard, M. F. Goffman & J.-P. Bourgoin. *Intrinsic current gain cutoff frequency of 30 GHz with carbon nanotube transistors*. Appl. Phys. Lett., vol. 90, page 233108, 2007.

[Lu 96] K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris & S. C. Tsang. *Mechanical Damage of Carbon Nanotubes by Ultrasound*. Carbon, vol. 34, pages 814–816, 1996.

[Lu 09] M. Lu, M.-W. Jang, G. Haugstad, S. A. Campbell & T. Cui. *Well-aligned and suspended single-walled carbon nanotube film : Directed self-assembly, patterning, and characterization*. Applied Physics Letters, vol. 94, page 261903, 2009.

[Lu 10] M. Lu, M.-W. Jang, S. A. Campbell & T. Cui. *Aligned dense single-walled carbon nanotube beams and cantilevers for nanoelectromechanical systems applications*. Journal of Vacuum Science and Technology, vol. 28, pages 522–526, 2010.

[Lui 09] C. H. Lui, L. Liu, K. F. Mak, G. W. Flynn & T. F. Heinz. *Ultraflat Graphene*. Nature, vol. 462, pages 339–341, 2009.

[Lukschova 03] S. Lukschova, R. Prikryl & Z. Pertold. *Petrographic identification of alkali-silica reactive aggregates in concrete from 20th century bridges*. Construction and building materials, vol. 23, pages 734–741, 2003.

[Lurton 02] X. Lurton. An introduction to underwater acoustics. principles and applications. Praxis Publ., Springer Verlag, 2002.

[Lynch 02] M. D. Lynch & D. L. Patrick. *Organizing Carbon Nanotubes with Liquid Crystals*. Nano Letters, vol. 2, no. 11, pages 1197–1201, September 2002.

[Lynch 06] J. P. Lynch & K. J. Loh. *A Summary Review of Wireless Sensors and Sensor Networks for Structural Health Monitoring*. The Schock and Vibration Digest, vol. 38, page 91, 2006.

[Maas 06] H.-G. Maas & U. Hampel. *Photogrammetric Techniques in Civil Engineering Material Testing and Structure Monitoring*. Photogrammetric Engineering and Remote Sensing, vol. 72, pages 39–45, 2006.

[Manzano 07] H. Manzano, A. Ayuela & J. S. Dolado. *On the formation of cementitious C-S-H nanoparticles*. Journal of Computer-Aided Materials and Design, vol. 14, pages 45–51, 2007.

[Martinez 09] I. Martinez & C. Andrade. *Examples of reinforcement corrosion monitoring by embedded sensors in concrete structures*. Cement and Concrete Composites, vol. 31, pages 545–554, 2009.

[Mason 09] R. Mason, L. Gintert, M. Miller, M. Singleton, V. Hock, R. Lampo, S. Sweeney & K. Chandler. *A Novel structural health management approach for steel bridges*. Rapport technique, Concurrent Technologies Corporation ; Construction Engineering Research Laboratory ; Chandler Monitoring Systems, Inc., 2009.

[Matsumoto 08] T. Matsumoto & M. Sano. *A role of van der Waals interactions in DC anhydrous electrodeposition and dielectric constant of carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters, vol. 453, pages 229–232, 2008.

[McCann 01] D. M. McCann & M. C. Forde. *Review of NDT methods in the assessment of concrete and masonry structures*. NDT&E International, vol. 34, pages 71–84, 2001.

[McCord 97] M. A. McCord & M. J. Rooks. Spie handbook of microlithography, micromachining and microfabrication, vol. 1 : Microlithography, chap. 2 : Electron beam lithography. SPIE, 1997.

[McElroy 07] K. McElroy, R. C. Davis & A. Hawkins. *The effect of contact length on adhesion between carbon nanotubes on silicon dioxide*. Applied Physics Letters, vol. 91, page 233119, 2007.

[McLaskey 10] G. C. McLaskey, S. D. Glaser & C. U. Grosse. *Beamforming array techniques for acoustic emission monitoring of large concrete structures*. Journal of Sound and Vibration, vol. in press, 2010.

[Mehrani 09] E. Mehrani, A. Ayoub & A. Ayoub. *Evaluation of fiber optic sensors for remote health monitoring of bridge structures*. Materials and Structures, vol. 42, pages 183–199, 2009.

[Meier] R. Meier. *Eglise du Jubilé, Rome, Italie*.

[Mi 03] X.-B. Mi & A. T. Chwang. *Molecular Dynamics Simulations of Nanochannel Flows at Low Reynolds Numbers*. Molecules, vol. 8, pages 193–206, 2003.

[Micelli 04] F. Micelli & A. Nanni. *Durability of FRP rods for concrete structures*. Construction and Building Materials, vol. 18, pages 491–503, 2004.

[Mikaëlian] B. Mikaëlian. *Pont Riou-Antirion, Grèce*.

[Minot 03] E. D. Minot, Y. Yaish, V. Sazonova, J.-Y. Park, M. Brink & P. L. McEuen. *Tuning Carbon Nanotube Band Gaps with Strain*. Physical Review Letters, vol. 90, page 156401, 2003.

[Mirfakhrai 08] T. Mirfakhrai, R. Krishna-Prasad, A. Nojeh & J. D. W. Madden. *Electromechanical actuation of single-walled carbon nanotubes : an ab initio study*. Nanotechnology, vol. 19, page 315706, 2008.

[Monthioux 01] M. Monthioux, B. W. Smith, B. Burteaux, A. Claye, J. E. Fischer & D. E. Luzzi. *Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing : an electron microscopy investigation*. Carbon, vol. 39, pages 1251–1272, September 2001.

[Moore 03] V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, R. H. Hauge, R. E. Smalley, J. Schmidt & Y. Talmon. *Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants*. Nano Letters, vol. 3, no. 10, pages 1379–1382, August 2003.

[Muzet 08] V. Muzet, P. Blain & Y. Guillard. *Application de la shearographie à la détection de fissures sur ouvrages d'art*. Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées, vol. 273, pages 81–91, 2008.

[Nanotechnologies 09] Débat Public Nanotechnologies. *Développement et régulation des NANO technologies*. Rapport technique, Ministère de l'écologie, de l'énergie du développement durable et de la mer ; Ministère de l'économie, de l'industrie et de l'emploi ; Ministère du travail, des relations sociales, de la famille, de la solidarité et de la ville ; Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche ; Ministère de la Défense ; Ministère de la santé et des sports ; Ministère de l'alimentation, de l'agriculture et de la pêche, 2009.

[Nastich 09] S. Yu. Nastich, N. V. Filatov, Yu. D. Morozov, I. V. Lyasotskii & E. V. Shul'ga. *Structuring and deposition of nanoparticles in X70 steel during coiling and subsequent cooling*. Steel in Translation, vol. 39, pages 814–819, 2009.

[Nathanson 67] H. C. Nathanson, W. E. Newell, R. A. Wickstrom & J. Ransford Davis. *The resonant gate transistor*. IEEE Transactions on Electronic Devices, vol. 14, pages 117–133, 1967.

[Ndieguene 09] A. Ndieguene, P. Campistron, J. Carlier, S. Wang, D. Callens-Debavelaere & B. Nongaillard. *SU-8 photoresist and SU-8 based nanocomposites for broadband acoustical matching at 1 GHz*. Journal of Physics : Conference Series, vol. 195, pages 012005–012014, 2009.

[Nie 04] X. B. Nie, S. Y. Chen, W. N. E & M. O. Robbins. *A continuum and molecular dynamics hybrid method for micro- and nano-fluid flow*. Journal of Fluid Mechanics, vol. 500, pages 55–64, 2004.

[Njeh 97] C. F. Njeh, C. M. Boivin & C. M. Langton. *The role of ultrasound in the assessment of osteoporosis : A review*. Osteoporosis International, vol. 7, pages 7–22, 1997.

[Nobel-Pujol 04] V. Nobel-Pujol. *Etude du mécanisme d'action du monofluorophosphate de sodium comme inhibiteur de la corrosion des armatures métalliques dans le béton*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI., 2004.

[O'Connell 02] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman & R. E. Smalley. *Band gap fluorescence from individual single walled carbon nanotubes*. Science, vol. 297, pages 593–596, 2002.

[Ohbuchi 92] R. Ohbuchi, D. Chen & Henry Fuchs. *Incremental volume reconstruction and rendering for 3D ultrasound imaging*. In Proceedings of SPIE on Rendering and Interpretation, 1992.

[Ohdaira 00] E. Ohdaira & N. Masuzawa. *Water content and its effect on ultrasound propagation in concrete - the possibility of NDE*. Ultrasonics, vol. 38, pages 546–552, 2000.

[Olny 03] X. Olny & C. Boutin. *Acoustic wave propagation in double porosity media*. J. Acoust. Soc. Am., vol. 114, pages 73–89, 2003.

[Orkisz 98] M. Orkisz, T. Farchtchian, D. Saighi, M. Bourlion, N. Thiounn, G. Gimenez, B. Debre & T. A. Flam. *Image based renal stone tracking to improve efficacy in extracorporeal lithotripsy*. The Journal of Urology, vol. 160, pages 1237–1240, 1998.

[Osuna 10] S. Osuna, M. Torrent-Sucarrat, M. Sola, P. Geerlings, C. P. Ewels & G. Van Lier. *Reaction Mechanisms for Graphene and Carbon Nanotube Fluorination*. Journal of Physical Chemistry C, vol. 114, pages 3340–3345, 2010.

[Pantano 04] A. Pantano, D. M. Parks & M. C. Boyce. *Mechanics of deformation of single- and multi-wall carbon nanotubes*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 52, pages 789–821, 2004.

[Papautsky 01] I. Papautsky, T. Ameel & A. Bruno Frazier. *A review of laminar single-phase flow in microchannels*. In Proceedings of 2001 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, New-York, USA, 2001.

[Patel 03] B. Patel, A. Sutton & L. George. *Liftoff Process Using Positive Photoresist*. Rapport technique, Microelectronics Research Center (MiRC) at Georgia Tech, 2003.

[Paulo 08] A. San Paulo, J. Black, D. García-Sanchez, M. J. Esplandiu, A. Aguasca, J. Bokor, F. Perez-Murano & A. Bachtold. *Mechanical detection and mode shape imaging of vibrational modes of micro and nanomechanical resonators by dynamic force microscopy*. Journal of Physics : Conference Series, vol. 100, page 052009, 2008.

[Peeters 03] B. Peeters, G. Couvreur, O. Razinkov, C. Kündig, H. Van der Auweraer & G. De Roeck. *Continuous Monitoring of the Oresund bridge : system and data analysis*. In Proceedings of IMAC, Kissimmee, FL, USA, February, 2003.

[Peng 06] H. B. Peng, C.W. Chang, S. Aloni, T. D. Yuzvinsky & A. Zett. *Ultrahigh Frequency Nanotube Resonators*. Physical Review Letters, vol. 97, page 087203, 2006.

[Peng 07] H. B. Peng, C. W. Chang, S. Aloni, T. D. Yuzvinsky & A. Zettl. *Microwave electromechanical resonator consisting of clamped carbon nanotubes in an abacus arrangement*. Physical Review B, vol. 76, pages 035405–035409, 2007.

[Piano] R. Piano. *Aeroport de Kansai, Japon*.

[Plank 05] N. O. V. Plank, G. A. Forrest, R. Cheung & A. J. Alexander. *Electronic Properties of n-Type Carbon Nanotubes Prepared by CF4 Plasma Fluorination and Amino Functionalization*. Journal of Physical Chemistry B, vol. 109, pages 22096–22101, 2005.

[Ploix 09] M.-A. Ploix, V. Garnier, D. Breysse & J. Moysan. *Possibilistic NDT data fusion for evaluating concrete structures*. In Proceedings of the 7th International Symposium on Non-destructive Testing in Civil Engineering, Nantes, France, June 30th-July 3rd, 2009.

[Poineau 99] D. Poineau & J.-A. Calgaro. *Projet de renforcement ou de réparation d'un pont. Méthodologie.*, 1999.

[Polder 01] R. B. Polder. *Test methods for on site measurement of resistivity of concrete - a RILEM TC-154 technical recommendation*. Construction and Building Materials, vol. 15, pages 125–131, 2001.

[Polytec 10] Polytec. Msa-500 micro system analyzer ; measuring 3-d dynamics and topography of mems and microstructures, 2010.

[Qu 00] W. Qu, Gh. Mohiuddin Mala & L. Dongqing. *Pressure-driven water flows in trapezoidal silicon microchannels*. Int. J. Heat Mass Transfer, vol. 43, pages 353–364, 2000.

[Rao 03] S. G. Rao, L. Huang, W. Setyawan & S. Hong. *Large Scale assembly of carbon nanotubes*. Nature, vol. 425, pages 36–37, 2003.

[Reichl 06] H. Reichl & M. J. Wolf. True visions : The emergence of ambient intelligence. Springer Verlag, 2006.

[Reinhardt 90] H. W. Reinhardt & K. Gaber. *From pore size distribution to an equivalent pore size of cement mortar*. Materials and Structures, vol. 23, pages 3–15, 1990.

[Reis 06] P. A. Reis & M. Gallaher. *Evaluation of the VTI ECI-1 Corrosion Monitoring Device*. Rapport technique, Materials Engineering and Testing Services, California Department of Transportation, 2006.

[Rembe 07] C. Rembe, G. Siegmund, H. Steger & M. Wörtge. Measuring mems in motion by laser-doppler vibrometry, chapitre 9, pages 245–292. CRC Press, Taylor and Francis Group, 2007.

[Rembe 08] C. Rembe, S. Boedecker, A. Dräbenstedt & G. Siegmund. *Heterodyne Laser-Doppler Vibrometer with a Slow-Shear-Mode Bragg Cell for Vibration Measurements up to 1.2 GHz.* In Proceedings of SPIE vol. 7098, 2008.

[Ren 09] L. Ren, C. L. Pint, L. G. Booshehri, W. D. Rice, X. Wang, D. J. Hilton, K. Takeya, I. Kawayama, M. Tonouchi, R. H. Hauge & J. Kono. *Carbon nanotube terahertz polarizer*. Nano Letters, vol. 9, pages 2610–2613, 2009.

[Ricciotti] R. Ricciotti. *Passerelle de la Paix, Seoul, Corée du Sud*.

[Roh 00] Y. Roh & B. T. Khuri-Yakub. *Finite Element Modeling of Capacitor Micromachined Ultrasonic Transducers*. In IEEE Ultrasonics Symposium, pages 905–908, 2000.

[Rotne] G. Rotne. *Pond d'Oresund, Suède et Danemark*.

[Russell 06] J. M. Russell, S. Oh, I. LaRue, O. Zhou & E. T. Samulski. *Alignment of nematic liquid crystals using carbon nanotubes films*. Thin Solid films, vol. 509, pages 53–57, 2006.

[Saafi 09] M. Saafi. *Wireless and embedded carbon nanotube networks for damage detection in concrete structures*. Nanotechnology, vol. 20, pages 395502–395508, 2009.

[Sackin 00] D. M. Sackin, J. H. Garrett Jr, K. J. Gabriel & M. E. Patton. *Embedded microdevices for infrastructure monitoring*. In 16th congress of Iabse, Lucerne, 2000.

[Sader 99] J. E. Sader, J. W. M. Chon & P. Mulvaney. *Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers*. Review of Scientific Instruments, vol. 70, pages 3967–3969, 1999.

[Salvetat 99] J.-P. Salvetat, G. Andrew, D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Bacsa, A. J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham, & L. Forró. *Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes*. Physical Review Letters, vol. 82, pages 944–947, 1999.

[Sarvazyan 98] A. P. Sarvazyan, O. V. Rudenko, S. D. Swanson, J. B. Fowlkes & S. Y. Emelianov. *Shear wave elasticity imaging : a new ultrasonic technology of medical diagnostics*. Ultrasound in Medicine and Biology, vol. 24, pages 1419–1435, 1998.

[Saxby 02] G. Saxby. The science of imaging : an introduction. IOP Publishing Ltd, 2002.

[Sazonova 04] V. Sazonova, Y. Yaish, H. Ustunel, D. Roundy, T. A. Arias & P. L. McEuen. *A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator*. Nature, vol. 431, pages 284–287, 2004.

[Sbartaï 09] Z. M. Sbartaï, S. Laurens, K. Viriyametanont, J. P. Balaussac & G. Arliguie. *Non-destructive evaluation of concrete physical condition using radar and artificial neural networks*. Construction and Building Materials, vol. 23, pages 837–845, 2009.

[Schmidt 09] G. Schmidt, S. Gallon, S. Esnouf, J.-P. Bourgoin & P. Chenevier. *Mechanism of the Coupling of Diazonium to Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Consequences*. Chemistry- A European Journal, vol. 15, no. 9, pages 2101–2110, 2009.

[Scrivener 08] K. L. Scrivener & R. J. Kirkpatrick. *Innovation in use and research on cementitious materials*. Cement and Concrete Research, vol. 38, pages 128–136, 2008.

[Sganzin 09] M.-J. Sganzin. Programme ou résumé des leçons d'un cours de constructions, avec des applications tirées principalement de l'art de l'ingénieur des ponts et chaussées, conformément au système d'enseignement adopté par le conseil de perfectionnement de l'an 1806. 1809.

[Shahram 04] M. Shahram & P. Milanfar. *Imaging Below the Diffraction Limit : A Statistical Analysis*. IEEE Transactions on image processing, vol. 13, pages 677–689, 2004.

[Shimoda 02] H. Shimoda, S. J. Oh, H.Z. Geng, R. J. Walker, X. B. Zhang, L. E. Mc Neil & O. Zhou. *Self-Assembly of Carbon Nanotubes*. Adv. Mater., vol. 14, no. 12, pages 899–201, 2002.

[Siegert 05] D. Siegert & P. Brevet. *Fatigue of stay cables inside end fittings : high frequencies of wind induced vibrations*. Bulletin (Organisation internationale pour l'étude de l'endurance des câbles), vol. 89, pages 43–51, 2005.

[Siegert 08] D. Siegert, M. Estivin, J. F. Barin & F. Toutlemonde. *Extreme effect of traffic loads on a prestressed concrete bridge*. In Proceedings of the International Conference on Heavy Vehicles, ICWIM 5 : 5th International Conference on Weigh-in-Motion of Heavy Vehicles, 2008.

[Solovchuk 05] M. Solovchuk & S. Leble. *Kinetic description of ultrasound propagation in a rarefied gas : from a piecewise continuous distribution to fluid equations*. In Forum Acusticum, Budapest, 2005.

[Someya 03] T. Someya, P. Kim & C. Nuckolls. *Conductance measurement of single-walled carbon nanotubes in aqueous environment*. Applied Physics Letters, vol. 82, pages 2338–2340, 2003.

[Song 03] W. Song, I. A. Kinloch & A. H. Windle. *Nematic liquid cristallinity of MWNT*. Science, vol. 302, page 1363, 2003.

[Sorelli 08] L. Sorelli, G. Constantinides, F.-J. Ulm & F. Toutlemonde. *The nano-mechanical signature of Ultra High Performance Concrete by statistical nanoindentation techniques*. Cement and Concrete Research, vol. 38, pages 1447–1456, 2008.

[Sparreboom 09] W. Sparreboom, A. Van Den Berg & J. C. T. Eijkel. *Principles and applications of nanofluidic transport*. Nature Nanotechnology, vol. 4, pages 713–720, 2009.

[Steinke 06] M. E. Steinke & S. G. Kandlikar. *Single Phase liquid friction factors in microchannels*. International Journal of Thermal Sciences, vol. 45, pages 1073–1083, 2006.

[Stroeven 10] P. Stroeven, J. Hu & D. A. Koleva. *Concrete porosimetry : Aspects of feasibility, reliability and economy*. Cement and Concrete Composites, vol. 32, pages 291–299, 2010.

[Su 09] C.-C. Su. *Carbon nanotube tips for surface characterization : Fabrication and properties*. Microelectronics Journal, vol. 40, pages 46–49, 2009.

[Suhr 09] M. S. Suhr. *Terahertz electronics*. In Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics, and Renewable Energy Conference, 2009.

[Sumitro 01] S. Sumitro. *Current and Future Trends in Long Span Bridge Health Monitoring System in Japan*. In Workshop on Health Monitoring of Long Span Bridges, University of California, Irvine Campus,, 2001.

[Sun 05] C.-H. Sun, Li-Chang Yin, Feng Li, Gao-Qing Lu & Hui-Ming Cheng. *Van der Waals interactions between two parallel infinitely long single-walled nanotubes*. Chemical Physics Letters, vol. 403, pages 343–346, 2005.

[Sylvester 87] J. Sylvester & G. Uhlmann. *A global uniqueness theorem for an inverse boundary value problem*. Annals of mathematics, vol. 125, pages 153–169, 1987.

[Takagi 82] K. Takagi & K. Negishi. *Measurement of ultrasonic velocity and absorption in liquids up to 1.5 GHz by the high-resolution Bragg reflection technique*. Journal of Physics D : Applied Physics, vol. 15, page 757, 1982.

[Tam 04] H. Y. Tam, S. Y. Liu, B. O. Guan, W. H. Chung, T. H. T. Chan & L. K. Cheng. *Fiber-Bragg Grating sensors for structural and railway applications*. In Photonics Asia, Beijing, China, 2004.

[Tan 06] E. P. S. Tan & C. T. Lim. *Mechanical characterization of nanofibers : a review*. Composites Science and Technology, vol. 66, pages 1102–1111, 2006.

[Teizer 09] J. Teizer & W. Teizer. *Nanotechnology and Its Impact on Construction*. In NanoTech Lecture Series, Georgia Tech, 2009.

[Tessier 08] L. Tessier. *La structure et les métiers de la construction guident son innovation*. Rapport technique, Service Economie, Statistique, Prospective (SESP) du MEEDAT, 2008.

[Themedica] Themedica. http ://www.themedica.com/industry-overview.html.

[Thess 96] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Hee Lee, S. Gon Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer & R. E. Smalley. *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes*. Science, vol. 273, pages 483–487, 1996.

[Thierry 05] M. Thierry. *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires ; prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques*. PhD thesis, ENPC-ParisTech, 2005.

[Timoshenko 51] S. Timoshenko & J. N. Goodier. Theory of elasticity. McGraw-Hill Book Compagny, 1951.

[Tombler 00] T. W. Tombler, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C. S. Jayanthi, M. Tang & S.-Y. Wu. *Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation*. Nature, vol. 405, pages 769–772, 2000.

[Torres 04] P. Torres. *Case Study : The New Terminal 2E at Paris - Charles De Gaulle Airport*. Rapport technique, Airport Systems Planning, Design & Management, Massachusetts Institute of Technology, 2004.

[Toutlemonde 04] F. Toutlemonde, S. Multon & J. F. Seignol. *Extensive data basis for validating ASR models : a French contribution to the reassessment of ASR-affected structures*. In Proceedings of the 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Beijing, 2004.

[Tschumperlé 06] D. Tschumperlé. *Fast anisotropic smoothing of multi-valued images using curvature-preserving PDE's*. Int. J. Comp. Vision, vol. 68, page 65, 2006.

[Valentini 05] L. Valentini, D. Puglia, I. Armentano & J.M. Kenny. *Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes through CF4 plasma treatment and subsequent reaction with aliphatic amines*. Chemical Physics Letters, vol. 403, pages 385–389, 2005.

[Vallès 08] C. Vallès, C. Drummond, H. Saadaoui, C. A. Furtado, M. He, O. Roubeau, L. Ortolani, M. Monthioux & A. Pénicaud. *Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons*. Journal American Chemical Society, vol. 130, pages 15802–15804, 2008.

[van Broekhuizen 09] F. van Broekhuizen & P. van Broekhuizen. *Nano-products in the European Construction Industry, State of the Art 2009*. Rapport technique, European Federation of Building and Wood Workers (EFBWW) and European Construction Industry Federation (FIEC), 2009.

[Vijayaraghavan 07] A. Vijayaraghavan, S. Blatt, D. Weissenberger, M. Oron-Carl, F. Hennrich, D. Gerthsen, H. Hahn & R. Krupke. *Ultra-Large-Scale Directed Assembly of Single-Walled Carbon Nanotube Devices*. Nano Letters, vol. 7, pages 1556–1560, 2007.

[Villain 09] G. Villain, X. Derobert, O. Abraham, O. Coffec, O. Durand, L. Laguerre & V. Baltazart. *Use of ultrasonic and electromagnetic NDT to evaluate durability monitoring parameters of concrete*. In Proceedings of the 7th International Symposium on Non-destructive Testing in Civil Engineering, Nantes, France, June 30th-July 3rd, 2009.

[Virlogeux] M. Virlogeux & N. Foster. *Viaduc de Millau, France*.

[Wade 01] S. A. Wade, D. I. Forsyth, K. T. V. Grattan & Q. Guofu. *Fiber optic sensor for dual measurement of temperature and strain using a combined fluorescence lifetime decay and fiber Bragg grating technique*. Review of Scientific Instruments, vol. 72, page 3186, 2001.

[Walters 99] D. A. Walters, L. M. Ericson, M. J. Casavant, J. Liu, D. T. Colbert, K. A. Smith & R. E. Smalley. *Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes*. Applied Physics Letters, vol. 74, pages 3803–3805, 1999.

[Walters 01] D. A. Walters, M. J. Casavant, X. C. Qin, C. B. Huffman, P. J. Boul, L. M. Ericson, E. H. Haroz, M. J. O'Connell, K. Smith, D. T. Colbert & R. E. Smalley. *In-plane-aligned membranes of carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters, vol. 338, pages 14–20, 2001.

[Walther 04] J. H. Walther, T. Werder, R. L. Jaffe & P. Koumoutsakos. *Hydrodynamic properties of carbon nanotubes*. Physical Review E, vol. 69, page 062201, 2004.

[Wardhana 03] K. Wardhana & F. C. Hadipriono. *Analysis of Recent Bridge Failures in the United States*. Journal of Performance of Constructed Facilities, vol. 17, pages 144–150, 2003.

[Warneke 02] B. A. Warneke, M. D. Scott, B. S. Leibowitz, L. Zhou, C. L. Bellew, J. A. Chediak, J. M. Kahn, B. E. Boser & K. S. J. Pister. *An autonomous 16mm 3 solar-powered node for distributed wireless sensor networks (2002)*. In IEEE International Conference on Sensors, 2002.

[Watters 03] D. G. Watters, P. Jayaweera, A. J. Bahr, D. L. Heuestis, N. Priyantha, R. Meline, R. Reis & D. Parks. *Smart Pebble : wireless sensors for structural health monitoring of bridge decks*. In Smart Structures and Materials 2003 : Smart Systems and Nondestructive Evaluation for Civil Infrastructures ; San Diego, CA, USA, Proc. SPIE, 2003.

[Williams 96] K. R. Williams & R. S. Muller. *Etch Rates for Micromachining Processing*. Journal of Microelectromechanical Systems, vol. 5, pages 256–269, 1996.

[Williams 03] K. R. Williams, K. Gupta & M. Wasilik. *Etch Rates for Micromachining Processing-Part II*. Journal of Microelectromechanical Systems, vol. 12, pages 761–778, 2003.

[Wilm 05] M. Wilm, A. Reinhardt, V. Laude, R. Armati, W. Daniau & S. Ballandras. *Three dimensional modelling of micromachined ultrasonic transducer arrays operating in water*. Ultrasonics, vol. 43, pages 457–465, 2005.

[Witkamp 06] B. Witkamp, M. Poot & H. S. J. van der Zant. *Bending-Mode Vibration of a Suspended Nanotube Resonator*. Nano Letters, vol. 6, no. 12, pages 2904–2908, 2006.

[Wolfbeis 08] O. S. Wolfbeis. *Fiber-Optic Chemical Sensors and Biosensors*. Analytical Chemistry, vol. 80, pages 4269–4283, 2008.

[Wong] K.-Y. Wong. *Current and Future Bridge Health Monitoring Systems in Hong Kong*. Rapport technique, TMCA Division, Highways Department, The Government of the Hong Kong Special Administrative Region.

[Wong 07] K.-Y. Wong. *Design of a structural health monitoring system for long-span bridges*. Structure and Infrastructure Engineering, vol. 3, pages 169–185, 2007.

[Woodward 01] R. J. Woodward, D. W. Cullington, A. F. Daly, P. R. Vassie, P. Haardt, R. Kashner, R. Astudillo, C. Velando, B. Godart, C. Cremona, B. Mahut, A. Raharinaivo, Lau, I. Markey, L. Bevc & I. Perus. *Bridge Management in Europe (BRIME), Contract No. : RO-97-SC.2220. Project Final Report*. Rapport technique, TRL Ltd, UK ; BASt, Germany ; CEDEX, Spain ; LCPC, France ; NPRA, Norway ; ZAG, Slovenia, 2001.

[Wright 08] O. B. Wright, B. Perrin, O. Matsuda & V. E. Gusev. *Optical excitation and detection of picosecond acoustic pulses in liquid mercury*. Physical Review B, vol. 78, pages 024303–024315, 2008.

[Xu 96] W. Xu, P. J. Mulhern, B. L. Blackford, M. H. Jericho, M. Firtel & T. J. Beveridge. *Modeling and Measuring the Elastic Properties of an Archaeal Surface, the Sheath of Methanospirillum hungatei, and the Implication for Methane Production*. Journal of Bacteriology, vol. 178, no. 11, pages 3106–3112, June 1996.

[Xu 07] S. Xu, X. Yue & J. R. Hou. *Experimental investigation on flow characteristics of deionized water in microtubes*. Chinese science bulletin, vol. 52, pages 849–854, 2007.

[Yacoot 07] A. Yacoot & R. Leach. *Review of X-ray and optical thin film measurement methods and transfer artefacts*. Rapport technique, National Physical Laboratory, UK, 2007.

[Yakobson 96] B. I. Yakobson, C. J. Brabec & J. Bernholc. *Nanomechanics of Carbon Tubes : Instabilities beyond Linear Response*. Physical Revview Letters, vol. 76, pages 2511–2514, 1996.

[Yamaner 06] F. Y. Yamaner. Finite element and equivalent circuit modeling of capacitive micromachined ultrasonic transducer. Master's thesis, Graduate School of Engineering and Natural Sciences, Sabancy University, 2006.

[Yamashita 05] S. Yamashita, K. Suzuki, A. Aritsuka & K. Nakano. *Quality monitoring system for building structure and semi-conductor integrated circuit device*, 2005.

[Yeo 09] T. L. Yeo, Y. Yuan, L. F. Boswell, T. Sun & K. T. V. Grattan. *Optical fibre sensors for the measurement of concrete sample properties following exposure to freeze/thaw tests*. Sensors and Actuators A : Physical, vol. 153, pages 166–170, 2009.

[Yu 09] X. Yu & E. Kwon. *A carbon nanotube/cement composite with piezoresistive properties*. Smart Materials and Structures, vol. 18, pages 055010–055014, 2009.

[Zhang 90] L. M. Zhang, D. Uttamchandani, B. Culshaw & P. Dobson. *Measurement of Young's modulus and internal stress in silicon microresonators using a resonant frequency technique*. Measurement Science and Technology, vol. 1, pages 1343–1346, 1990.

[Zhang 01] Y. Zhang, A. Chang, J. Cao, Q. Wang, W. Kim, Y. Li, N. Morris, E. Yenilmez, J. Kong & H. Dai. *Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, vol. 79, pages 3155–3157, 2001.

[Zhang 02] P. Zhang, Y. Huang, P. H. Geubelleb, P. A. Klein & K. C. Hwang. *The elastic modulus of single-wall carbon nanotubes : a continuum analysis incorporating interatomic potentials*. International Journal of Solids and Structures, vol. 39, pages 3893–3906, 2002.

[Zhang 08] Z. Q. Zhang, B. Liu, Y. L. Chen, H. Jiang, K. C. Hwang & Y. Huang. *Mechanical properties of functionalized carbon nanotubes*. Nanotechnology, vol. 19, pages 395702–395707, 2008.

[Zheng 09] J. J. Zheng, F. F. Xiong, Z. M. Wu & W. L. Jin. *A numerical algorithm for the ITZ area fraction in concrete with elliptical aggregate particles*. Magazine of Concrete Research, vol. 61, pages 109–117, 2009.

[Zhou 07] Q. F. Zhou, C. Sharp, J. M. Cannata & K. K. Shung. *Self-focused high frequency ultrasonic transducers based on ZnO piezoelectric films*. Applied Physics Letters, vol. 90, no. 11, page 113502, March 2007.

[Zhou 08] W. Zhou, C. Rutherglen & P. J. Burke. *Wafer Scale Synthesis of Dense Aligned Arrays of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Nano Research, vol. 1, pages 158–165, 2008.

[Zhu 05] Y. W. Zhu, F. C. Cheong, T. Yu, X. J. Xu, C. T. Lim, J. T. L. Thong, Z. X. Shen, C. K. Ong Y. J. Liu, A. T. S. Wee & C. H. Sow. *Effects of CF_4 plasma on the field emission properties of aligned multi-wall carbon nanotube films*. Carbon, vol. 43, pages 395–400, 2005.

[Zuazua 05] E. Zuazua. *Controllability and Observability of Partial Differential Equations : Some results and open problems*. Rapport technique, Departamento de Matematicas, Universidad Autonoma Madrid, Spain, 2005.