

UNIVERSITÉ DE SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR

THÈSE

Présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR EN MICRO-NANOSYSTÈMES ET CAPTEURS
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE 1

par

FOUCHÉ Florent

Titre de thèse :

**INFLUENCE DE LA SUPERHYDROPHOBICITÉ SUR LA RÉCUPÉRATION D'ÉNERGIE
PAR COURANT D'ÉCOULEMENT MICROFLUIDIQUE**

Soutenue le 5 mai 2017 devant le jury d'examen :

Rapporteur	Christophe GOUPIL	Professeur, Université Paris Diderot
Rapporteur	Olivier FRANÇAIS	Professeur, ESIEE Paris
Examineur	Thomas DARGENT	Maitre de Conférences, IEMN, Université Lille 1
Examinatrice	Anne Marie GUÉ	DR CNRS, LAAS, Université de Toulouse
Examineur	Didier THERON	DR CNRS, IEMN, Université Lille 1
Examineur	Vincent SENEZ	DR CNRS, IEMN, Université Lille 1
Directeur de thèse	Vincent SENEZ	DR CNRS, IEMN, Université Lille 1

Table des matières

1.	LA RÉCUPÉRATION D'ÉNERGIE : INTRODUCTION, CONTEXTE ET THÉORIE	1
1.1.	LES CAPTEURS AUTONOMES	1
1.2.	TECHNIQUES DE RÉCUPÉRATION D'ÉNERGIE ACTUELLES	2
1.3.	THÉORIE DU COURANT D'ÉCOULEMENT	5
1.4.	CIRCUIT ÉQUIVALENT	9
1.4.1.	INTERFACE MÉTAL-ÉLECTROLYTE	9
1.4.2.	CIRCUIT ÉQUIVALENT	11
1.4.3.	CIRCUIT À BAS POTENTIEL POUR LE DIMENSIONNEMENT DES ELECTRODES ...	12
1.5.	L'INTÉRÊT DES SURFACES SUPERHYDROPHOBES	13
1.6.	GLISSEMENT HYDRODYNAMIQUE ET PRESSION	14
1.7.	MOUVEMENT DE LA DOUBLE COUCHE ÉLECTRIQUE	15
1.8.	CONCLUSION	15
2.	RÉALISATIONS EXPÉRIMENTALES : PREMIER DISPOSITIF DE RÉCUPÉRATION D'ÉNERGIE PAR COURANT D'ÉCOULEMENT	17
2.1.	FABRICATION D'UN DISPOSITIF À CANAUX VERTICAUX	17
2.1.1.	INTRODUCTION	17
2.2.	DESIGN	18
2.2.1.	CHOIX DES MATÉRIAUX DU CANAL : SILICIUM ET PYREX	18
2.2.2.	GÉOMÉTRIE DU DISPOSITIF	19
2.2.3.	MATÉRIAUX POUR LES ÉLECTRODES	19
2.2.4.	CHOIX DES DIMENSIONS	20
2.2.5.	TECHNIQUES DE FABRICATION	21
2.3.	CARACTÉRISATION DU DISPOSITIF À CANAUX VERTICAUX	24
2.3.1.	DIMENSIONS	24
2.3.2.	ÉTAT DE SURFACE	26
2.4.	VALIDATION DE LA DÉTECTION DE COURANT D'ÉCOULEMENT ET DU MODÈLE	27
2.4.1.	BANC DE MESURE	27
2.4.2.	MODÉLISATION	27
2.4.3.	RÉSULTATS ATTENDUS	28
2.4.4.	RÉSULTATS OBTENUS	30
2.5.	POTENTIEL D'ÉCOULEMENT	33
2.6.	PUISSANCE	38
2.7.	EFFICACITÉ DE TRANSDUCTION	40

2.8.	CARACTÉRISATION DES ÉLECTRODES	42
2.9.	LIMITES DU DISPOSITIF	52
2.10.	FABRICATION D'UN DISPOSITIF À CANAUX HORIZONTAUX	54
2.10.1.	INTRODUCTION.....	54
2.10.2.	CONCEPTION INITIALE	54
2.11.	MICROFABRICATION FINALE.....	62
2.12.	CARACTÉRISATION DU DISPOSITIF À CANAUX HORIZONTAUX	62
2.13.	CONFIRMATION DE LA DÉTECTION DU COURANT D'ÉCOULEMENT	63
3.	RÉALISATION D'UN MICROCANAL AUX PAROIS SUPERHYDROPHOBES.....	69
3.1.	PROCÉDÉ D'INGÉNIERIE DE SURFACE.....	69
3.1.1.	CHOIX DU PROCÉDÉ	69
3.1.2.	TECHNIQUE DE STRUCTURATION.....	70
3.1.3.	DÉPÔT DE PFTS.....	71
3.1.4.	SURFACE FINALE SUPERHYDROPHOBE	73
3.1.5.	PROCÉDÉ SALLE BLANCHE	73
3.2.	STRUCTURATION DU CANAL VERTICAL	75
3.2.1.	ESSAI INITIAL.....	75
3.2.2.	ORIENTATION DES NANOFILS.....	75
3.2.3.	PROBLÈME DE COUVERTURE DU CANAL	78
3.3.	ADAPTATION DU PROTOCOLE	79
3.4.	PROTOCOLE DÉFINITIF.....	81
3.5.	RÉGULARITÉ DE L'ATTAQUE ET TAUX DE COUVERTURE	82
3.6.	STRUCTURATION DES CANAUX HORIZONTAUX	84
3.6.1.	ESSAI INITIAL.....	84
3.6.2.	PROTOCOLE DÉFINITIF	88
3.7.	CARACTÉRISATION DE LA SUPERHYDROPHOBICITÉ.....	89
3.7.1.	THÉORIE DE LA SUPERHYDROPHOBICITÉ (SURFACES RUGUEUSES)	89
3.7.2.	CARACTÉRISATION DANS LES CANAUX	90
3.7.3.	ROBUSTESSE	93
3.8.	CONCLUSION	95
4.	LA SUPERHYDROPHOBICITÉ POUR LA RÉCUPÉRATION D'ÉNERGIE PAR COURANT D'ÉCOULEMENT.....	97
4.1.	DISPOSITIF À CANAUX VERTICAUX	97
4.1.1.	SILICIUM	97

4.1.2.	SURFACE PLANE DE PFTS.....	98
4.1.3.	SILICIUM STRUCTURÉ	99
4.1.4.	SURFACE STRUCTURÉE SUPERHYDROPHOBE	100
4.1.5.	STABILITÉ DE LA SURFACE	101
4.1.6.	CONCLUSION	102
4.2.	DISPOSITIF À CANAUX HORIZONTAUX	102
4.2.1.	COURANT D'ÉCOULEMENT	103
4.2.2.	CARACTÉRISATION DE L'INTERFACE AIR-EAU	104
4.2.3.	RÉSULTATS COMPARATIFS	106
4.3.	CONCLUSION	110
	CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES	111
	BIBLIOGRAPHIE :	113

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé dans le groupe BioMEMS de l'Institut d'Électronique, de Microélectronique, et de Nanotechnologies de Lille. Comme tout projet de doctorat, il n'a été possible que grâce à l'aide et au soutien de nombreuses personnes, dans le groupe mais aussi dans tout l'institut et même ailleurs, et je tiens à tous leur adresser mes remerciements les plus sincères.

À mon directeur M. Vincent Senez, pour m'avoir accueilli dans le groupe, soutenu dans mon travail et de m'avoir poussé à maintenir une bonne discipline et une organisation de mon travail tout au long de la thèse.

À mon encadrant M. Thomas Dargent pour son temps, pour m'avoir aidé à garder la tête froide dans les moments difficile et pour avoir répondu à un premier mail inutilement paniqué par un lien vers la chanson "Don't Worry, Be Happy".

À M. Alexis Vlandas pour les nombreuses discussions intéressantes sur la théorie et la nature du courant d'écoulement, pour ses conseils quand je me retrouvais bloqué, et pour ses "Ça va Florent ?" lancés au travers du mur suite à un juron bien senti de ma part lorsque je me débattais avec mes données.

À M. Anthony Treizebré pour son aide inestimable dans tout mon travail de salle blanche, pour son soutien et pour ne pas m'avoir tenu rigueur d'avoir endommagé brisé, cassé ou détruit des fournées entières de substrats et d'équipements divers pas toujours consommables. Désolé Antho...

À M. Vincent Thomy pour nos discussions intéressantes sur la mouillabilité, la caractérisation et pour son aide dans mes travaux.

À M. Yannick Coffinier pour son aide et ses conseils, et en salle blanche dans l'utilisation, la réalisation et la mise au point de ses surfaces de nanofils dans les microcanaux.

À Caroline, camarade des bons et surtout des mauvais jours, sans qui je doute que j'aurais réussi cette thèse, et qui ne s'est jamais plainte quand je venais l'empêcher de travailler pour lui raconter mes malheurs. Merci pour tout et plus encore ! :)

À Maud, pour sa bonne humeur, pour ses "Bah alors mon p'tit Flo ?" quand elle me voyait remonter avec une tête d'enterrement, et pour les séances de MEB où nous vîmes des surfaces superbes à défaut d'être fonctionnelles.

À Hélène, qui a supporté sans ciller mes geignements pendant deux années et des poussières, et qui m'a souvent remotivé, de gré ou de force, à me remettre au boulot et à retourner affronter ma neMESYS. Groupmf.

À Justine et à Céline, pour leur support, pour les bons moments passés, l'origami secret et pour m'avoir montré qu'on peut cuire un oeuf au micro-onde sans gadgets inutiles.

À Martha, Aude et Jérôme, qui se sont intéressés à mes questions même si ça n'avait aucun lien avec la biologie.

À Evgen pour nos discussions et pour ses conseils et ses remarques. Удачи !

À Christophe, même s'il n'est pas vraiment BioMEMS.

À tous les membres de BioMEMS qui nous ont (géographiquement) quittés avant la fin de ma thèse, Sébastien, Alfred, Catalin, Mathieu, pour nos échanges et pour leur aide.

À tous les autres membres du groupe BioMEMS fraîchement arrivés, Majid, Tiffany, Marie, Léanna, pour les bons moments au labo ou à la pause café.

À MM. Dmitry Yarekha et Arnaud Pageau, pour leur aide en salle blanche et pour les innombrables fois où je les ai dérangés avec un "Euh, dis j'ai un problème avec le STS..."

À Saleha, pour les bons moments et pour son allure inimitable en salle blanche.

Et à tout le personnel de la centrale de technologie, pour leurs conseils et leur patience, et pour avoir supporté les musiques infâmes qu'il m'arrivait de mettre en salle de lithographie.

Et finalement ma famille, qui m'a toujours soutenu et toujours encouragé.

1. LA RÉCUPÉRATION D'ÉNERGIE : INTRODUCTION, CONTEXTE ET THÉORIE

Avec la miniaturisation toujours plus importante des circuits imprimés et l'émergence des MEMS, la question de l'alimentation en énergie est devenue le paramètre limitant de nombreux appareils électroniques. La réduction en taille des batteries par exemple n'a pas pu suivre celle des transistors CMOS et des MEMS[1] et représente une part importante du volume des téléphones portables et des tablettes actuels. Même les batteries lithium-ion dominant actuellement le marché ont une durée de vie limitée et souffrent d'une décroissance de leur capacité[2] et de dégradation graduelle de leurs interfaces[3], [4]. Dans le cas de certains MEMS le problème de la durée de vie devient crucial, par exemple dans le cadre des réseaux de capteurs autonomes[5]–[7].

Résumé du chapitre :

Ce premier chapitre donne une vue d'ensemble de l'utilité et des technologies de récupération d'énergie. Il présente un état de l'art succinct des performances des principales formes de récupération d'énergie ambiante, décrit le principe physique, la théorie et la modélisation de la récupération du courant d'écoulement. La modélisation des électrodes du système, le principe et l'intérêt de l'utilisation des surfaces superhydrophobes sont aussi détaillés.

1.1. LES CAPTEURS AUTONOMES

Le réseau de capteurs autonomes sans fils est une technologie en pleine expansion aux multiples applications. Son utilisation est étudiée pour des domaines variés tels que la surveillance de l'environnement, la détection de feux, la localisation d'objets, et peuvent même participer à la surveillance des signes vitaux [8], [9]. Un tel réseau de capteurs est en général constitué d'un ensemble de nœuds autonomes statiques aux capacités limitées, communiquant entre eux ou avec une station [6], [7], [10]. Les applications comme la surveillance de l'environnement impliquent d'avoir des capteurs fonctionnels pendant des mois voire des années, et se prêtent mal à un rechargement ou à un changement régulier de la source d'énergie des capteurs. Actuellement les batteries restent la solution la plus utilisée mais présentent de nombreux problèmes. Même dans le cas de capteurs se mettant périodiquement en veille la charge diminue à cause des courants de fuite, et la densité d'énergie disponible reste le paramètre limitant la durée de vie du système [11]. Cet état de

fait argumente en faveur de l'utilisation de dispositifs de récupération d'énergie ambiante pour fournir l'énergie des capteurs directement ou pour recharger la batterie associée lors des phases de veille du nœud.

Les puissances demandées par les capteurs actuellement sur le marché sont en général de l'ordre du milliwatt ou de la dizaine de milliwatts en moyenne, avec des courants de dizaines de milliampères et des potentiels de plusieurs volts pendant les périodes de transmission de données [12]–[16]. L'autre paramètre important est la taille du système ; de nombreuses applications demandent de minimiser les dimensions et le poids du nœud. C'est ce qui explique que les comparaisons entre les différents systèmes de récupération d'énergie s'effectuent généralement en densité de puissance[17].

1.2. TECHNIQUES DE RÉCUPÉRATION D'ÉNERGIE ACTUELLES

De nombreuses techniques de récupération de l'énergie ambiante ont fait l'objet de recherche et sont envisagées pour les réseaux de capteurs[18], [19]. Les plus développées actuellement sont l'électricité photovoltaïque, la thermoélectricité, la récupération de l'énergie cinétique et celle des ondes radio.

ÉLECTRICITÉ PHOTOVOLTAÏQUE

L'énergie photovoltaïque est une des sources de récupération d'énergie ambiante (le rayonnement solaire) parmi les plus courantes, et représente une part croissante de l'électricité produite en France. Le photovoltaïque a pour avantages sa facilité d'intégration, sa modularité et l'absence de parties mobiles, d'émissions diverses ou de bruit. Cependant, certaines de ses caractéristiques limitent fortement son application comme source d'énergie pour les MEMS et les capteurs autonomes. Ainsi, les panneaux photovoltaïques nécessitent un circuit additionnel de rectification afin de fournir un courant continu à potentiel constant, et la disponibilité de leur source d'énergie est extrêmement variable dans le temps. En conséquence ils sont en général couplés avec un système de stockage de l'énergie récupérée, rajoutant un élément supplémentaire au nœud. Cette technologie est déjà en utilisation, plusieurs capteurs alimentés par l'énergie solaire existent sur le marché[20].

Thermoélectricité

Un différentiel de température peut aussi être utilisé comme source d'énergie en tirant partie de l'effet Seebeck. Cette technique de récupération de l'énergie, la thermoélectricité, est déjà employée dans des dispositifs de grandes dimensions et de tels générateurs sont robustes, sans parties mobiles ni frottements[21]. En revanche, la miniaturisation de tels récupérateurs d'énergie est limitée entre autres par la difficulté d'obtenir un gradient de température important sur une épaisseur fine de matériau[22].

Récupération de l'énergie cinétique

Les vibrations et l'énergie cinétique peuvent être récupérées par plusieurs moyens, que ce soit par magnéto-électricité (mouvement d'un aimant), convertisseurs électrostatiques (mouvement des plaques d'un condensateur) ou piézoélectricité (déformation d'un matériau). Cette dernière est la technologie la plus avancée de par l'étude des matériaux piézoélectriques pour l'instrumentation de précision, où un courant électrique génère une déformation précise du matériau. Plusieurs micro récupérateurs d'énergie ont déjà été développés[23], [24].

Analyse comparative

Le Tableau 1-1 indique la densité de puissance obtenue par les technologies de récupération d'énergie énoncées dans les paragraphes précédents.

Source	Conditions	Densité de puissance
Photovoltaïque	extérieur	10 mW.cm ⁻²
Photovoltaïque	intérieur	10 μW.cm ⁻²
Thermoélectricité	Delta T = 5°C (humain)	60 μW.cm ⁻²
Thermoélectricité	Delta T >100°C (industrie)	10 mW.cm ⁻²
Radiofréquences	WiFi	0,001 μW.cm ⁻²
Radiofréquences	GSM	0,1 μW.cm ⁻²
Magnéto-électricité	vibration 1 m.s ⁻²	300 μW.cm ⁻³
Électrostatique	vibration 40 m.s ⁻²	14,5 μW.cm ⁻³
Piézoélectricité	vibration 1 m.s ⁻²	1 mW.cm ⁻³

Tableau 1-1 : Densités de puissances typiques de micro récupérateurs pour différentes sources d'énergie ambiante[19], [25], [26].

Comme on peut le voir, au-delà des données brutes de puissance on voit l'effet crucial de l'environnement d'utilisation des capteurs, qui conditionne la technologie à utiliser. Par exemple, l'utilisation en intérieur peut diminuer drastiquement la quantité d'énergie ambiante disponible pour le photovoltaïque, faisant décroître la densité de puissance de trois ordres de grandeur (Tableau 1-1).

Chapitre 1

Dans le cas où le nœud est immergé (surveillance de la qualité de l'eau ou autres...) ou à proximité d'une source de flux d'eau, une autre technologie de récupération d'énergie peut être envisagée, la récupération du courant d'écoulement.

RÉCUPÉRATION D'ÉNERGIE PAR COURANT D'ÉCOULEMENT

Le phénomène du courant d'écoulement est connu depuis le milieu du XX^e siècle ; mais sa récupération en tant que source d'énergie n'a connu un véritable gain d'intérêt que depuis le début des années 2000 avec les travaux de Yang et al, et d'Olthuis et al [27], [28]. Ces premiers dispositifs ont obtenus des courants avoisinant le microampère et des potentiels de 40 mV, avec une densité de puissance de l'ordre du $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-3}$. L'efficacité de transduction, cependant, est largement inférieure au pourcent.

Suite à ces travaux, l'étude du courant d'écoulement s'est portée sur l'amélioration de l'efficacité de transduction et de la récupération d'énergie. Au niveau expérimental, Van der Heyden et al. ont atteint une efficacité de 3,2% pour des nanocanaux de 75 nm de haut[29]. En utilisant un ensemble de microcanaux de 1 μm , Mansouri et al. ont obtenu une densité de puissance de 0,21 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [30]. L'efficacité de transduction était de 1,3 %, avec des courants en court-circuit de 260 μA et un potentiel en circuit ouvert de plus de 10 V. Cette densité de puissance est comparable à celle des autres techniques de récupération d'énergie (Tableau 1-1).

Au niveau théorique, deux grands axes semblent prometteurs. En premier lieu, la réduction des dimensions des nano canaux pourrait augmenter l'efficacité de transduction jusqu'à 12%[29]. En second lieu une amélioration impressionnante de l'efficacité en utilisant des canaux aux surfaces superhydrophobes donne un résultat théorique d'une efficacité de 40%[31]. Cette amélioration n'a pas été confirmée expérimentalement à ce jour, et l'effet des surfaces superhydrophobes sur la récupération d'énergie souffre de même d'un manque de données expérimentales.

Mon travail de thèse s'articule donc sur la réalisation expérimentale de dispositifs de récupération du courant d'écoulement pour une étude expérimentale de l'influence de la superhydrophobicité sur la récupération d'énergie par microfluidique. La suite de ce chapitre portera sur la présentation du phénomène et du modèle du courant d'écoulement, ainsi que les paramètres de la superhydrophobicité à l'origine de l'amélioration impliquée par les travaux théoriques dans le domaine. Cette thématique étant nouvelle au sein du groupe BioMEMS, le chapitre 2 présentera le montage mis en place et le développement de prototype de tests simples, aux canaux hydrophiles, afin de disposer de données de références pour l'étude du phénomène. Le chapitre 3 détaillera la mise au point de la surface superhydrophobe, son intégration aux microcanaux et la caractérisation de ses aspects superhydrophobes. Enfin, le chapitre 4 analysera les résultats obtenus, la conclusion qui peut en être tirée et les perspectives.

1.3. THÉORIE DU COURANT D'ÉCOULEMENT

Le courant d'écoulement est le nom donné au transport convectif de charges ioniques dans la double couche électrique d'un fluide. La double couche électrique (Electrical Double Layer, EDL) prend naissance dans l'existence de charges en surface d'un solide en contact avec un électrolyte en général par l'ionisation de groupes chimiques à la surface du solide. Dans le cas du silicium ou de la silice, les charges ont pour origine la dissociation d'une partie des groupes silanols SiOH à l'interface solide-liquide (Figure 1-1).

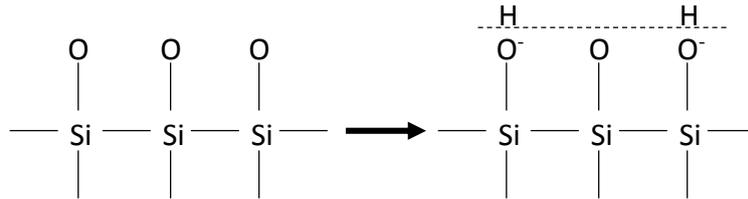


Figure 1-1 : Dissociation de groupes silanol à la surface d'un oxyde de silicium en contact avec une solution aqueuse.

Le point isoélectrique de la silice est compris entre 2 et 3 [32], il existe donc des charges en surface de la silice dans toutes les solutions aqueuses dont le pH est supérieur à 3. Les contre-ions (ici les cations présents dans la solution) sont attirés par les charges négatives fixes et forment une zone chargée dans le fluide à proximité du solide, la double couche électrique. La description de cette zone la plus couramment acceptée est celle offerte par le modèle de Gouy-Chapman-Stern[33]. Il sépare cette zone en la couche de Stern (collée à la surface, dont les ions sont immobiles et d'une épaisseur de quelques couches atomiques) et la couche diffuse, dont les ions sont faiblement liés et sont mobiles. Le potentiel électrique au plan de cisaillement entre ces deux couches est défini comme étant le potentiel Zêta ζ .

Le mouvement des ions dans la couche diffuse est gouverné à la fois par les interactions électrostatiques et l'agitation thermiques. De ce fait, leur mouvement est décrit à la fois par l'équation de Poisson et la distribution de Boltzmann.

En posant les hypothèses suivantes :

- Solution aqueuse d'un électrolyte symétrique monovalent (H^+ et OH^- pour l'eau distillée, ou K^+ et Cl^- pour des solutions salines)
- Surface plane infinie

L'équation de Poisson-Boltzmann peut être linéarisée selon une dimension x . Cela aboutit à l'équation différentielle pour le potentiel électrostatique :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2q^2C}{\epsilon_0\epsilon_r k_b T} \psi(x) \quad \text{Eq. 1-1}$$

Avec ψ le potentiel électrostatique, q la charge de l'électron, C la concentration ionique de l'électrolyte, T la température, k la constante de Boltzmann et $\epsilon_0\epsilon_r$ la permittivité de l'eau.

La solution de cette équation donne l'expression du potentiel électrostatique en fonction de la distance x au plan de cisaillement (limite entre couche de Stern et couche diffuse). Les conditions limites sont $\psi(\infty) = 0$ (fluide au centre du canal neutre) et $\psi(0) = \zeta$ le potentiel zêta défini précédemment. Le potentiel électrostatique est donc :

$$\psi(x) = \zeta e^{\frac{-x}{\lambda_D}} \quad \text{Eq. 1-2}$$

Nous voyons que le potentiel électrostatique décroît exponentiellement lorsqu'on s'éloigne du plan de cisaillement. La longueur caractéristique de l'exponentielle est définie comme étant la longueur de Debye λ_D , qui correspond à la distance nécessaire pour que le potentiel électrique décroisse par un facteur de e (Figure 1-2). Cependant, dans les faits, la couche de liquide chargée s'étend sur environ $3\lambda_D$ avant que le potentiel ne soit négligeable[34]. La longueur de Debye est donc :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{2q^2 C}} \quad \text{Eq. 1-3}$$

Avec ϵ la permittivité relative du fluide, ϵ_0 la permittivité du vide, k la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin, q la charge de l'électron, et n_i et z_i respectivement la concentration et la charge des différents ions du fluide.

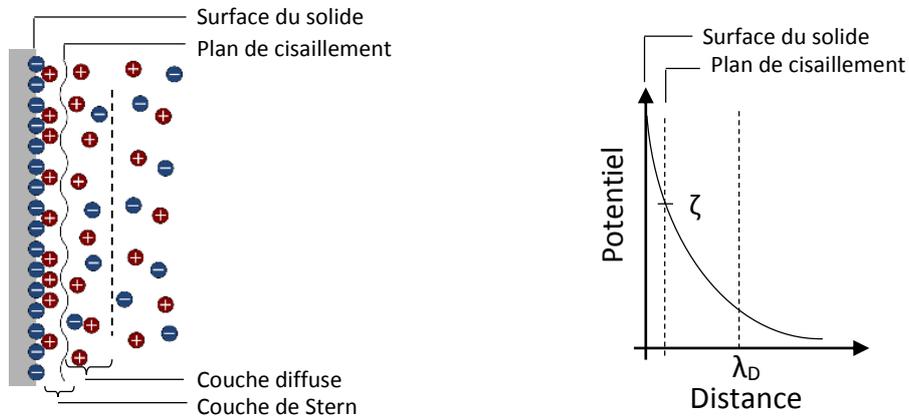


Figure 1-2 : Schéma de l'organisation de la double couche électrique.

On peut noter que λ_D s'allonge lorsque la concentration ionique dans le milieu décroît. La densité de charges $\rho(x)$ dans le fluide peut maintenant être exprimée grâce à l'application de l'équation de Poisson :

$$\rho(x) = -\epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} \quad \text{Eq. 1-4}$$

Si le fluide est mis en mouvement la couche diffuse, chargée, se déplace aussi. Cela génère un courant net de convection de charges ioniques, le courant d'écoulement I_{str} (streaming current). La Figure 1-3 montre le phénomène de génération de courant d'écoulement et de mise en place de l'état stationnaire dans un microcanal dont la hauteur est grande par rapport à l'épaisseur des doubles couches électriques.

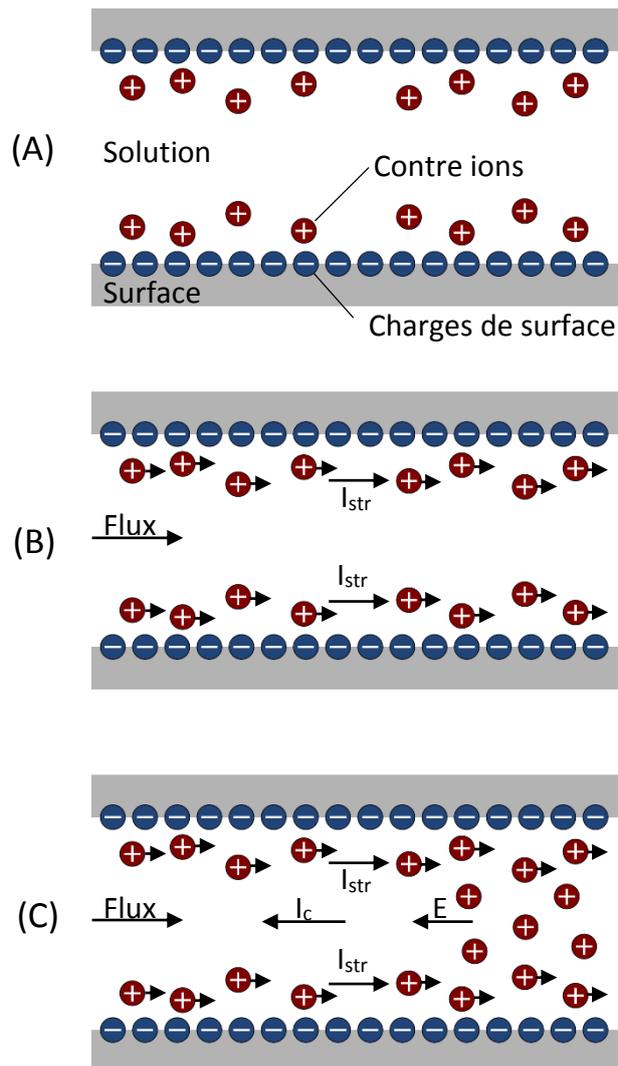


Figure 1-3 : Établissement d'un courant d'écoulement dans un microcanal de silice rempli d'eau.

Une fois le microcanal rempli d'eau (Figure 1-3 A), l'ionisation des parois du canal permet l'établissement de la double couche électrique. Au centre du canal le fluide reste neutre électriquement. La mise en mouvement du liquide provoque le déplacement par convection des charges de la couche diffuse, qui forment le courant d'écoulement (B). Le courant d'écoulement génère graduellement une différence de concentration ionique entre l'amont et l'aval du canal (C). Cela donne naissance à une différence de potentiel (le potentiel d'écoulement, V_{str}), qui provoque un courant de conduction ionique I_c en sens inverse, au milieu du canal. Ce courant cherche à égaliser la différence de potentiel et circule donc dans le sens inverse du courant d'écoulement. À l'équilibre, le courant d'écoulement et le courant de conduction ont la même valeur et un signe contraire. Le potentiel d'écoulement à l'équilibre dépend donc de la résistance ionique que le canal oppose au courant de conduction.

En termes de modélisation, les équations gouvernant le mouvement des fluides sont celles de Navier-Stokes. Dans le cas d'un flux laminaire dans un microcanal de hauteur h , de largeur $w \gg h$ et sans glissement hydrodynamique il est possible de résoudre l'équation, le flux s'établissant selon un profil de vitesse parabolique.

Le courant d'écoulement peut alors être calculé, en intégrant la densité de charges du fluide multipliée par le profil de vitesse, donnant l'équation suivante :

$$I_{str} = w \int_{-h/2}^{h/2} \rho(x)v(x)dx \quad \text{Eq. 1-5}$$

Avec $v(x)$ vitesse du fluide. Dans le référentiel du calcul les murs du canal (et l'approximation du plan de cisaillement) sont à $x=-h/2$ et $x = h/2$. Nous avons donc comme conditions aux limites :

$$\rho(-h/2) = \rho(h/2) = \zeta, \quad v(-h/2) = v(h/2) = 0 \quad \text{et} \quad \rho(0) = 0$$

Pour un potentiel zêta de l'ordre de grandeur de la dizaine de millivolts, l'équation 1-5 peut être résolue et le courant d'écoulement exprimé par [35], [36]:

$$I_{str} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{\mu L} \zeta \Delta P \quad \text{Eq. 1-6}$$

Avec A et L respectivement la section et la longueur du canal, ΔP la différence de pression appliquée au canal et μ la viscosité de l'électrolyte. Cette formule est valide pour toute géométrie [36] tant que le flux est laminaire et pleinement développé pour la majorité de la longueur du canal et que sa longueur est largement supérieure à la hauteur ($L \gg h$).

Notre montage de mesure (voir section 2.1.1) est constitué d'un pousse-seringue pour générer le flux du liquide. Il est donc plus approprié d'exprimer le courant d'écoulement en fonction du flux imposé au système. Le microcanal des deux dispositifs que nous allons développer au chapitre 2 sont de section rectangulaire. Dans cette géométrie, la relation entre flux et puissance est déterminée par [37]:

$$\Delta P = \frac{a\mu QL}{wh^3} \quad \text{avec} \quad a = 12 \left[1 - \frac{192h}{w\pi^5} \tanh\left(\frac{\pi w}{2h}\right) \right]^{-1} \quad \text{Eq. 1-7}$$

Lorsque le microcanal est fin ($h < w$), l' Eq. 1-7 peut être approximé par [38]:

$$\Delta P = \frac{12\mu LQ}{wh^3} \left(1 - 0,63 \frac{h}{w} \right)^{-1} \quad \text{Eq. 1-8}$$

En remplaçant dans l'Eq. 1-6 on obtient l'expression du courant d'écoulement en fonction du flux dans un microcanal rectangulaire.

$$I_{str} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \left[\frac{h^2}{12} \left(1 - 0.63 \frac{h}{w} \right) \right]^{-1} \zeta Q \quad \text{Eq. 1-9}$$

Dans le cas d'un microcanal de type 'thin slit' où $w \gg h$, nous pouvons même simplifier l'Eq. 1-9 en :

$$I_{str} = \frac{12 \varepsilon_0 \varepsilon_r}{h^2} \zeta Q \quad \text{Eq. 1-10}$$

1.4. CIRCUIT ÉQUIVALENT

Le circuit électrique équivalent que nous avons utilisé pour modéliser notre dispositif est une variante de celui utilisé par Hasselbrink et Kirby[36], [39]. Cette variante prend en compte les effets de polarisation qui peuvent exister aux électrodes, selon le matériau utilisé[40], [41].

1.4.1. INTERFACE MÉTAL-ÉLECTROLYTE

Le courant d'écoulement généré par un microcanal soumis à un flux de liquide peut être récupéré grâce à deux électrodes en amont et en aval du canal. Le courant mesuré par le circuit externe (par exemple un ampèremètre, de résistance interne faible) correspond, idéalement, à l'ensemble du courant d'écoulement. De nombreux modèles de la littérature, cependant, se concentrent uniquement sur le phénomène électrocinétique en négligeant l'influence des éléments de mesure, notamment les électrodes[42]–[45]. Le mécanisme de transduction entre courant ionique dans le microcanal et courant électrique dans le circuit externe est un aspect de la génération du courant d'écoulement dont le mécanisme général n'est pas encore élucidé. Certaines expériences dans des conditions proches de microcanaux (microjets d'eau) ont récemment montré la génération d'hydrogène et pointent vers l'existence d'électrolyse, mais aucun modèle ou mécanisme n'est avancé[46]–[48].

Nous avons voulu utiliser un modèle plus général incluant la modélisation des électrodes de récupération du courant. À l'exception notable des électrodes Ag/AgCl (qui sont mal adaptées à l'intégration sous formes de microélectrodes), les métaux utilisés comme électrode sont tous à des degrés divers polarisables.

La polarisabilité représente la difficulté qu'à un matériau à échanger des charges avec l'électrolyte l'environnant. Plus le matériau est polarisable, plus il a tendance à se comporter comme un condensateur. La polarisabilité d'un matériau dépend aussi de l'électrolyte et de la cristallinité du métal [49]. La courbe en tension d'une interface métal-électrolyte est déterminée par l'équation de Butler-Volmer [33], [50].

$$j_F = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta \right] - \exp \left[-\frac{\alpha F}{RT} \eta \right] \right\} \quad \text{Eq. 1-11}$$

Avec j_F la densité d'échange de courant faradique, j_0 la densité d'échange de courant du matériau, α le facteur de symétrie entre oxydation et réduction et η le surpotentiel appliqué. R est la constante des gaz parfaits, T la température ($T = 293$ K dans nos expériences) et F la constante de Faraday. j_0 représente la polarisabilité du matériau, plus celle-ci est élevée plus il est facile pour le matériau d'échanger des charges avec le milieu selon un courant faradique.

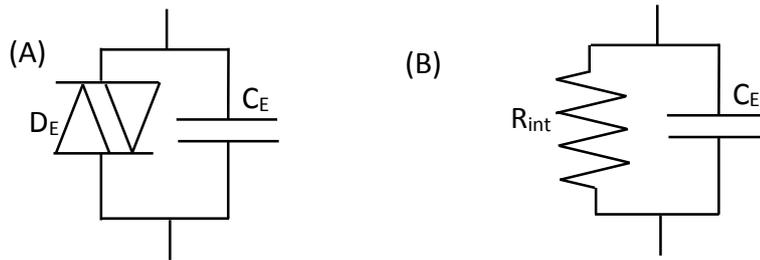


Figure 1-4 : Circuit équivalent d'une interface métal-électrolyte d'une électrode. (A) Cas général et (B) approximation à bas surpotentiels.

Une électrode métallique peut être modélisée (cf Figure 1-4 A) par deux diodes D_E en parallèles polarisées dans des sens opposés, en parallèle avec une capacité C_E [36], [39]. Les diodes représentent le transfert faradique de charges entre le métal et l'électrolyte, et le condensateur la polarisation ayant lieu à l'interface. Lorsque le potentiel appliqué entre les deux électrodes est inférieur à 50mV, le régime de fonctionnement est le régime ohmique et l'équation 1-11 peut être simplifiée[33], [50]. L'électrode peut alors être modélisée (Figure 1-4 B) par une résistance interfaciale d'accès R_{int} en parallèle avec la capacité C_E .

1.4.2. CIRCUIT ÉQUIVALENT

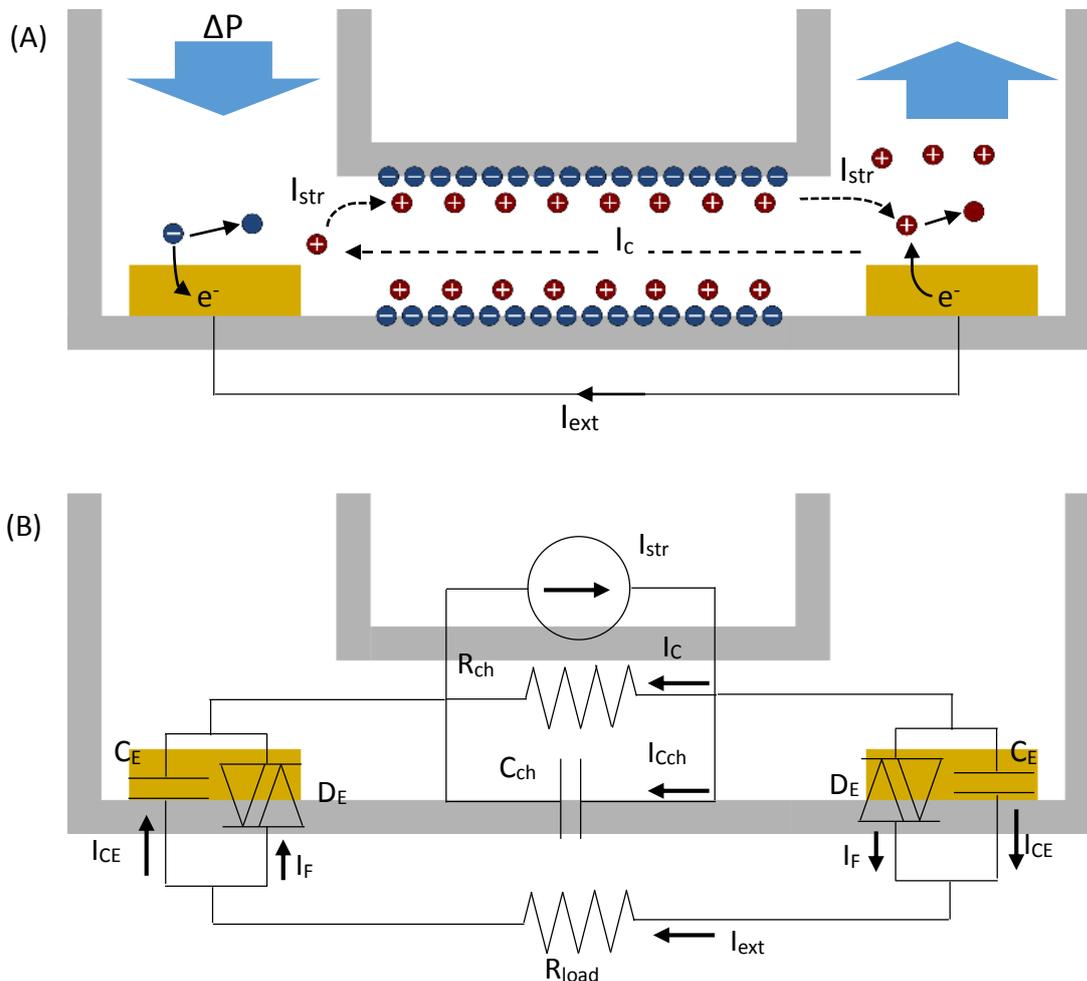


Figure 1-5 : (A) Schéma du courant d'écoulement en état stationnaire. (B) Circuit électrique équivalent tenant compte de la polarisation des électrodes.

La Figure 1-5 (A) est un schéma d'un dispositif de récupération de courant d'écoulement fonctionnant en état stationnaire, et (B) montre le schéma équivalent et la place des différents éléments. Le courant d'écoulement I_{str} généré par le canal est modélisé par une source de courant, le microcanal par une résistance ionique R_{ch} , par lequel passe le courant retour de conduction I_c . L'accumulation de charges à l'entrée et à la sortie du canal est représentée par la capacité C_{ch} . Le courant récupéré par le circuit électrique à l'extérieur du système est donné par I_{ext} , avec idéalement $I_{ext} = I_{str}$. Le circuit lui-même est modélisé par R_{load} , la résistance de charge.

Les électrodes métalliques sont visibles à droite et à gauche du canal et sont modélisées par deux diodes D_E en parallèles polarisées dans des sens opposés, en parallèle avec une capacité C_E . Les diodes représentent le transfert faradique de charges (I_F) entre le métal et l'électrolyte, et la capacité C_E la polarisation ayant lieu à l'interface.

1.4.3. CIRCUIT À BAS POTENTIEL POUR LE DIMENSIONNEMENT DES ELECTRODES

Les électrodes représentent une composante importante de tout système de récupération d'énergie par microfluidique. Elles doivent être dimensionnées de telle manière que le courant d'écoulement I_{str} soit bien transformé en un courant extérieur I_{ext} mesurable. Le cas le moins favorable à cette récupération est celui où la différence de potentiel entre l'électrolyte et l'électrode est faible, car c'est cette différence qui facilite la réaction d'oxydoréduction faradique.

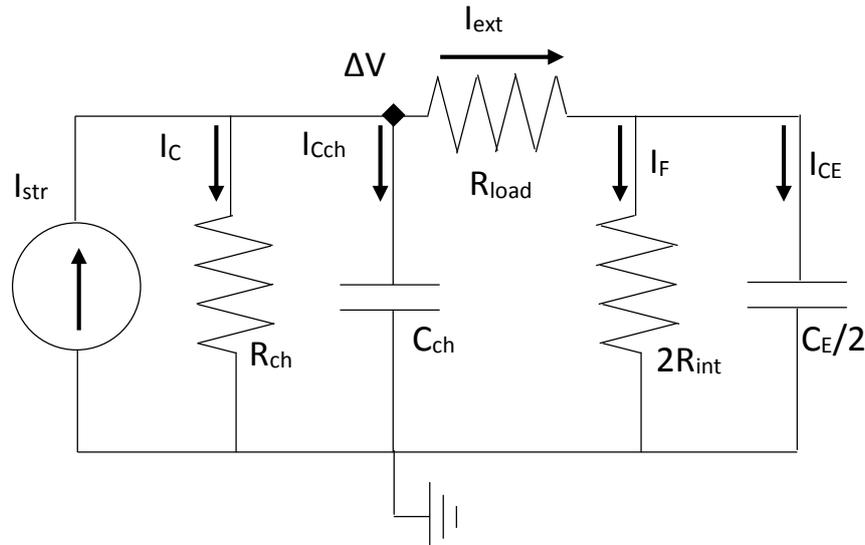


Figure 1-6 : Circuit électrique équivalent à bas potentiels

Lorsque la différence de potentiel entre les deux électrodes est basse, celles-ci peuvent être modélisées par une résistance R_{int} en parallèle avec C_E (cf Figure 1-4 B). De ce fait, le circuit complet peut alors être approximé par la Figure 1-6.

À l'état stationnaire, on peut donc discerner trois grands domaines qui vont impacter la mesure du courant d'écoulement, comme montré par Martins et al. en 2013[40].

Domaine	$2R_{int} \ll R_{ch}$	$2R_{int} \approx R_{ch}$	$2R_{int} \gg R_{ch}$
I_{ext} mesuré =	I_{str}	$I_{str}/2$	0

Tableau 1-2 : Relation entre courant mesuré dans le circuit externe et courant d'écoulement.

Pour la récupération d'énergie par microfluidique, il est donc essentiel de dimensionner le système de façon à avoir $2 R_{int} \ll R_{ch}$ (Tableau 1-2). J'ai donc procédé à une étude des matériaux des électrodes lors du développement de mes dispositifs (cf section 2.8). Cela m'a permis de dimensionner les éléments de mon système.

Lorsqu'une résistance de charge est ajoutée, cela augmente la différence de potentiel aux bornes des électrodes, ce qui facilite le passage du courant. Une fois les électrodes correctement dimensionnées pour une charge nulle (court-circuit entre les électrodes), la question du dimensionnement des électrodes est réglée pour toute charge externe.

1.5. L'INTÉRÊT DES SURFACES SUPERHYDROPHOBES

Les surfaces superhydrophobes existent naturellement dans plus de deux cent espèces du règne végétal et animal. Ainsi, les feuilles de lotus et les ailes de papillons sont capables de repousser les gouttes d'eau se posant à leur surface, les laissant glisser et rouler en emportant les poussières par la même occasion. Ce phénomène (aussi connu sous le nom de "rolling ball effect") est dû à la rugosité micro et nanométrique de ces surfaces, ainsi qu'à leur propriétés chimiques. Depuis les années 2000 ce type de surface a connu un intérêt croissant, et vu la réalisation de surfaces superhydrophobes artificielles inspirées des structurations naturelles.

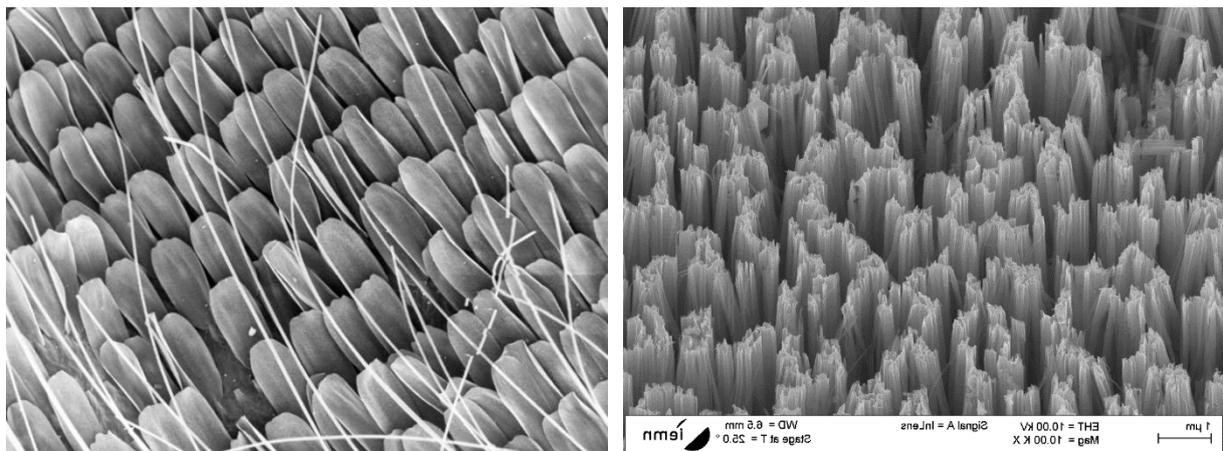


Figure 1-7 : Clichés au Microscope Électronique à Balayage (MEB) de la surface d'une aile de papillon [51] (gauche) et de la surface de nanofils développée au chapitre 3 (droite).

Le matériau lui-même étant hydrophobe, les structures empêchent l'imprégnation de la goutte dans les interstices de la surface. Pour minimiser son énergie la goutte va adopter une forme quasi-sphérique ; on parle généralement de superhydrophobicité lorsque l'angle de contact apparent de la goutte sur la surface dépasse 150° .

L'utilisation de surfaces superhydrophobes présente deux avantages pour la récupération du courant d'écoulement. Tout d'abord, les surfaces superhydrophobes peuvent aboutir à des réductions de frottement importantes du liquide aux parois du canal. Générer un flux de pression donné dans le microcanal requiert moins de pression, donc moins d'énergie. Le courant d'écoulement étant fonction du flux de charges, un courant donné peut donc être généré pour une pression moindre en entrée, ce qui permet d'améliorer l'efficacité de transduction. Ensuite, le glissement hydrodynamique aux murs du canal peut améliorer la convection des couches de liquides les plus chargées.

1.6. GLISSEMENT HYDRODYNAMIQUE ET PRESSION

Dans le modèle de Navier-Stokes, la vitesse d'un fluide en écoulement le long d'un solide est considérée nulle à l'interface solide-fluide. Il s'agit cependant d'une approximation, dont Navier avait déjà envisagé la limitation. Dans le cas d'une surface glissante, la vitesse de la première couche atomique au plan de cisaillement liquide-solide permet de définir la longueur de glissement b (Figure 1-8).

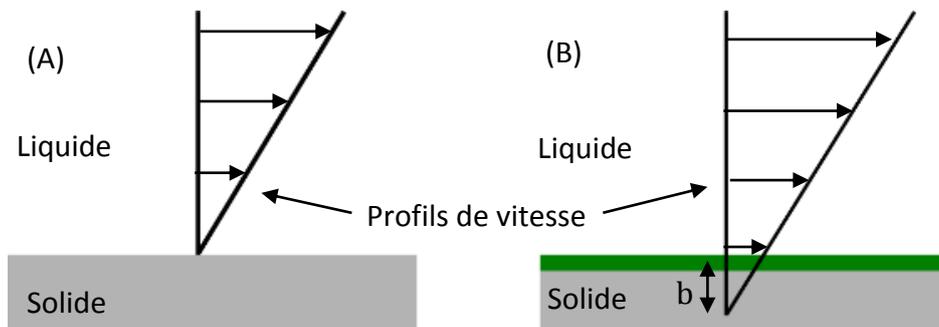


Figure 1-8 : Schéma du glissement à l'interface solide-fluide. (A) surface non glissante, avec une vitesse du fluide nulle à l'interface liquide-solide. (B) surface glissante, de longueur de glissement b . La première couche moléculaire de fluide le long du solide se déplace avec le flux.

Plus la longueur de glissement est importante plus le flux est augmenté dans le microcanal. Le glissement peut être mesuré de plusieurs manières, comme la mesure de la réduction de pression ou l'utilisation de micro-PIV (vélocimétrie par image de particules). Pour des surfaces planes hydrophobes, des longueurs de glissement allant jusqu'à $b = 30$ nm ont été déterminées expérimentalement [52], [53].

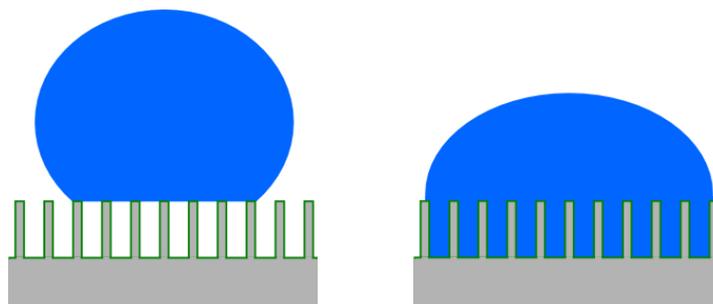


Figure 1-9 : Surfaces superhydrophobes : État Cassie Baxter (gauche) et état Wenzel (droite).

Dans l'état Cassie-Baxter[54], [55], l'hydrophobicité de la surface structurée empêche le liquide de pénétrer dans les anfractuosités (Figure 1-9). Il en résulte une interface air-eau supportée par les motifs de la texturation. La ligne de contact n'est maintenue que le long de la fraction solide de la surface. Cela réduit l'hystérésis de l'angle de contact. Or, l'hystérésis est fonction de l'écartement, de la forme, de la disposition et de la hauteur des excroissances formant la surface[56]. La pression maximale que peut supporter la surface avant que le liquide ne pénètre jusqu'au fond des motifs et qu'un mouillage complet n'ait lieu dépend aussi

de ces paramètres. Le mouillage complet fait basculer la surface dans l'état Wenzel[57], [58], où la superhydrophobicité est perdue ainsi que le glissement (Figure 1-8).

Expérimentalement, l'utilisation d'une surface superhydrophobe dans des microcanaux a permis une baisse de la pression nécessaire à la mise en mouvement du liquide de plus de 40%, correspondant à des longueurs de glissement supérieures à $b = 25 \mu\text{m}$ [59]. La forme de l'interface air-eau et la déformation du ménisque ont une influence sur le gain en pression, pouvant même dans certains cas l'annuler et augmenter les frottements[60], [61].

1.7.MOUVEMENT DE LA DOUBLE COUCHE ÉLECTRIQUE

Le glissement hydrodynamique augmente le flux convectif dans l'intégralité du canal, cependant l'effet est proportionnellement le plus important pour les couches du fluide les plus proches de la surface du canal (comme montré à la Figure 1-8). Or, ce sont ces couches qui possèdent une charge non nulle et qui sont à l'origine du courant d'écoulement. Il a ainsi été prédit que le glissement hydrodynamique sur une surface chargée peut avoir un effet d'amélioration extrême des flux électroosmotiques mais aussi de la conversion d'énergie par courant d'écoulement[31], [62], [63]. Comme mentionné au Chapitre 1, dans le cas de nanocanaux, une efficacité de transduction allant jusqu'à 40% a été prédite[31], [64].

Cependant, un paramètre important conditionnant l'amélioration de la récupération du courant d'écoulement est justement la charge de surface effective de l'interface air-eau. Huang et al. ont déterminé que le flux électroosmotique n'est pas amélioré sur une surface superhydrophobe constituée de rainures dans le sens longitudinal alors que le flux diffusio-osmotique peut être augmenté de plusieurs ordres de grandeur[65].

L'adsorption spécifique d'ions, le signe et la valeur de la charge à l'interface air-eau ne fait pas l'objet d'un consensus[66]–[68]. Le courant d'écoulement dépend de la formation de la double couche électrique et donc des charges à l'interface. Il est donc important lors de l'analyse du courant d'écoulement d'essayer de décorrélérer les effets du glissement et ceux de la charge inconnue de l'interface air-eau dans notre système.

1.8.CONCLUSION

Comme nous venons de le voir, utiliser des surfaces superhydrophobes pour améliorer l'efficacité et l'intérêt de la récupération de courant d'écoulement présente des intérêts certains. L'étude de l'influence de cette superhydrophobicité sur le courant d'écoulement demande donc en premier lieu le développement d'un récupérateur d'énergie avec une surface hydrophile pour établir des valeurs initiales. Dans le prochain chapitre je vais décrire la mise en place du banc de mesure et le développement des deux géométries de récupérateurs d'énergie avec lesquels nous avons travaillé. J'ai effectué tout le travail de réalisation de ces dispositifs microfabriqués sur place dans la salle blanche de l'IEMN.

2. RÉALISATIONS EXPÉRIMENTALES : PREMIER DISPOSITIF DE RÉCUPÉRATION D'ÉNERGIE PAR COURANT D'ÉCOULEMENT

Résumé du chapitre :

Ce chapitre présente la fabrication des deux différents dispositifs de récupération du courant d'écoulement que nous avons développés durant ce travail de thèse. Le premier dispositif présenté dit "à canaux verticaux" ou "tranchées" avait pour but à la fois de valider le montage expérimental d'observation du courant d'écoulement, de valider le modèle théorique utilisé et de vérifier la pertinence des matériaux choisis. Le second dispositif dit "à canaux horizontaux", ou 'thin slit' par sa conception, permet d'aller plus loin dans la validation du courant d'écoulement et de l'étude de l'influence de surfaces superhydrophobes (le chapitre 3 sera consacré à ce dernier point).

2.1.FABRICATION D'UN DISPOSITIF À CANAUX VERTICAUX

2.1.1. INTRODUCTION

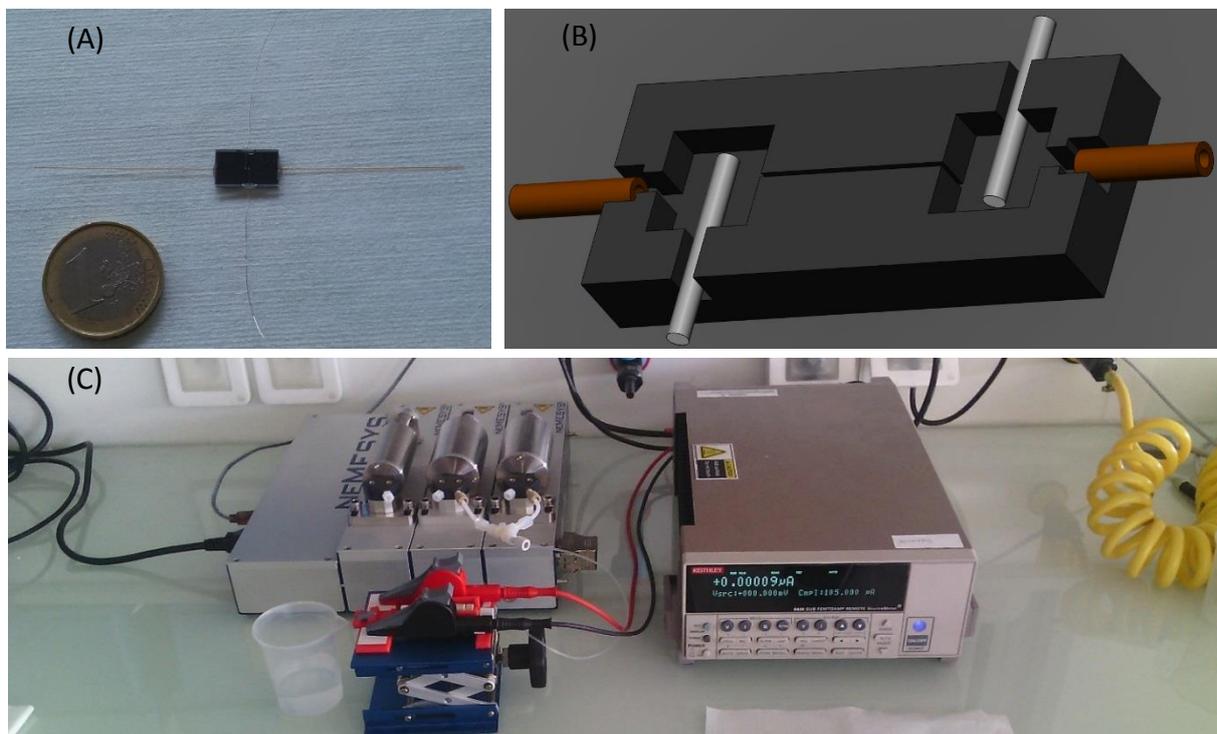


Figure 2-1 : (A) Photo du dispositif complet, (B) visualisation 3D et (C) montage de mesure.

Chapitre 2

La première étape a consisté en la réalisation d'un dispositif simple et robuste de récupération de courant d'écoulement (Figure 2-1) afin de valider nos capacités expérimentales d'observation et de quantification du phénomène. Cette section va s'intéresser à la réalisation du premier dispositif expérimental que nous avons créé.

2.2.DESIGN

2.2.1. CHOIX DES MATÉRIAUX DU CANAL : SILICIUM ET PYREX

Nous avons choisi de créer le microcanal en silicium pour un ensemble de raisons. C'est un matériau couramment utilisé en microélectronique, en microfluidique, et dans la fabrication de MEMS. Il permet une structuration au niveau micrométrique et nanométrique et peut être intégré dans la fabrication d'objets communicants et de microTAS. C'est aussi un matériau rigide qui permet de travailler à haute pression sans provoquer de déformations du canal. Ses propriétés physico-chimiques sont bien connues, et de nombreuses techniques de structuration existent pour le développement d'une surface superhydrophobe.

Nous avons décidé d'utiliser un capot en pyrex transparent car ce dernier permet l'observation visuelle des parois et de l'état de l'empalement de la structure superhydrophobe (cf chapitre 3). Cela rend aussi possible la détection de dégradations, pollutions ou obstructions éventuelles.

Dans des conditions atmosphériques normales, le silicium présente une couche d'oxyde natif (SiO_2) de quelques nanomètres dont les caractéristiques physico-chimiques sont similaires à ceux de la silice. Cependant, afin de valider cette hypothèse, un dispositif recouvert de 200 nm d'oxyde déposé par voie humide a aussi été réalisé. Les résultats obtenus sont similaires à ceux avec un dispositif sans oxydation. Nous pouvons donc considérer que le canal a une surface uniforme de silice et que le pyrex et le silicium ont chimiquement la même surface. Les microcanaux ont été fabriqués par gravure plasma de type DRIE (Deep Reactive Ion Etching) par procédé Bosch[69] sur un substrat de silicium de 3 pouces de diamètre (cf Figure 2-5).

2.2.2. GÉOMÉTRIE DU DISPOSITIF

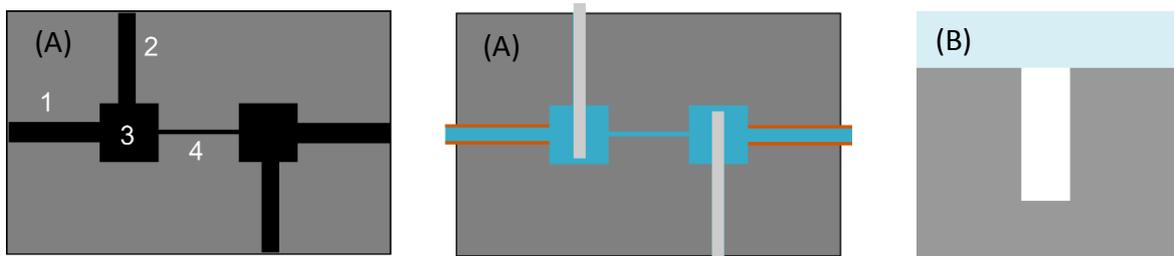


Figure 2-2 : (A) Géométrie simplifiée du dispositif avec accès des capillaires (1) et des électrodes (2); réservoirs (3) et microcanal (4). (B) schéma en coupe transversale du microcanal.

Ce premier dispositif a pour vocation de valider le montage expérimental et notre capacité d'observation du courant d'écoulement. Nous avons donc décidé de développer un processus de fabrication simple. Les dimensions du dispositif ont été choisies de telle sorte que l'ensemble du système (accès, réservoirs, canaux) puisse être réalisé par une étape unique de gravure du silicium. Créer un canal de type 'thin slit', une géométrie courante, demande deux niveaux de masque donc deux gravures distinctes, en raison de la différence de profondeur entre canal et réservoirs. C'est pourquoi nous avons réalisé des canaux de type 'tranchée' de la même profondeur que les réservoirs.

Nous avons placé les accès pour la jonction avec la connectique microfluidique et l'insertion des électrodes sur les flancs du dispositif (Figure 2-2), afin d'éviter de devoir percer le pyrex ou le silicium et de garder l'ensemble du circuit microfluidique observable. Cela permet aussi de garder le dispositif compact, afin de pouvoir produire de nombreux systèmes. Le masque retenu permet la réalisation de 20 dispositifs par substrat de silicium utilisé.

2.2.3. MATÉRIAUX POUR LES ÉLECTRODES

Dans la récupération d'énergie par courant d'écoulement, le mécanisme physico-chimique du passage d'un courant ionique dans le fluide du canal à un courant électrique dans le circuit externe fait toujours débat. Des expériences de récupération du courant d'écoulement à l'aide de microjets d'eau[46]–[48] ont révélé la génération d'hydrogène et d'oxygène à très hauts potentiels électriques en utilisant de l'eau distillée comme fluide, mais à la connaissance des auteurs aucun consensus n'existe sur le mécanisme de transduction. Les électrodes étant l'interface où s'effectue le passage d'un courant ionique dans le fluide à un courant électrique dans le circuit externe, le choix du matériau constitue de ce fait un facteur important du montage[40], [41], [70]. Les électrodes choisies pour le système consistent en des fils métalliques de 125 μm de diamètre. Plusieurs métaux ont été testés (platine, nickel, cuivre) afin de déterminer quel matériau est le plus adapté à notre dispositif. Étant donné la forme des électrodes l'or, trop malléable, n'a pas pu être testé.

2.2.4. CHOIX DES DIMENSIONS

Les substrats de silicium utilisés font $360\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Nous avons décidé de nous limiter à une gravure de $200\ \mu\text{m}$ de profondeur pour conserver une bonne résistance mécanique du système face à des pressions de plusieurs bars. Le processus se faisant en une seule étape de gravure, tous les motifs sont d'une profondeur de $200\ \mu\text{m}$.

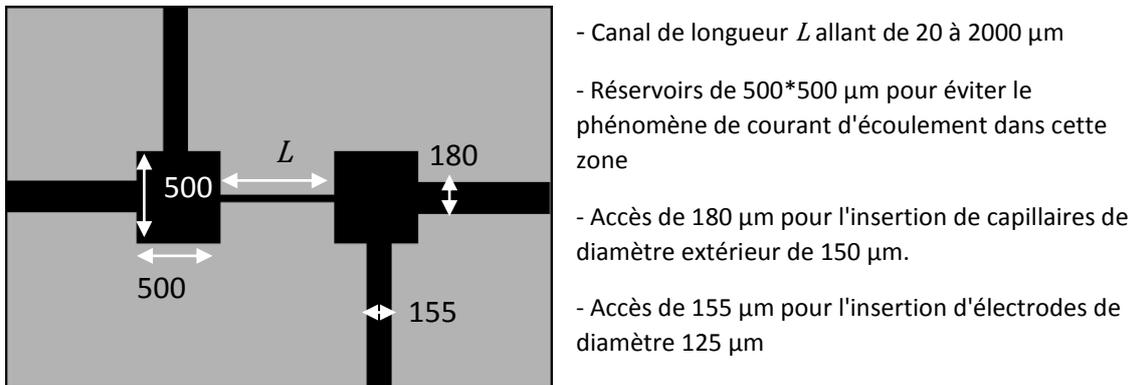


Figure 2-3 : Dimensions des différentes parties constitutives du dispositif microfluidique de récupération d'énergie.

Les dimensions des différents motifs sont visibles à la Figure 2-3. Afin de pouvoir assimiler le canal à deux plaques parallèles infinies, un rapport de 10 entre la dimension critique (la largeur du canal) et la profondeur a été choisi ; nous avons donc opté pour un canal de $20\ \mu\text{m}$ de large. Dans le cadre de la caractérisation des propriétés du dispositif, des microcanaux de longueurs allant de $20\ \mu\text{m}$ à $2000\ \mu\text{m}$ ont été réalisés (section 2.8). Pour valider la parallélisation, un dispositif avec cinq canaux en parallèle a aussi été réalisé.

Placement des électrodes

Il a été montré théoriquement[71] que le placement des électrodes peut avoir un impact sur le courant et le potentiel d'écoulement récupéré. Expérimentalement, l'impact sur le courant d'écoulement a été observé[70] mais le potentiel mesuré est stable même pour une distance entre électrode et canal supérieure à $30\ \text{mm}$ [70].

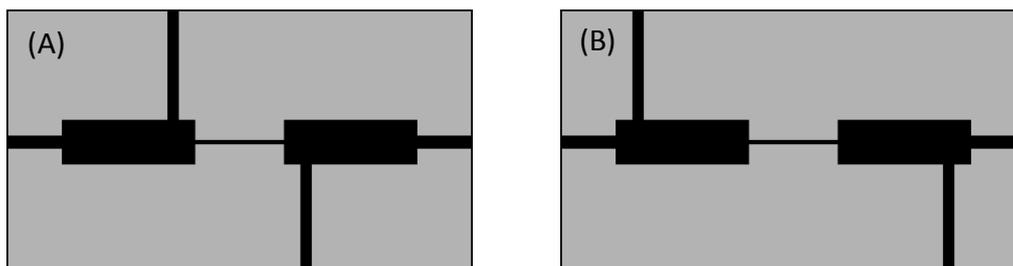


Figure 2-4 : Géométries de réservoir permettant un écartement de $0,2\ \text{mm}$ (A) et $1,2\ \text{mm}$ (B) des électrodes par rapport aux extrémités du canal.

La Figure 2-4 montre les deux géométries de réservoirs que j'ai réalisé pour estimer l'impact de ce phénomène dans notre cas. La distance des électrodes avec les extrémités du canal est de (A) $d_A = 0,2$ mm et (B) $d_B = 1,2$ mm pour la seconde. Le courant d'écoulement obtenu pour les deux géométries est similaire à 10% près, j'ai donc considéré que le courant est correctement récupéré dans mes dispositifs. La seconde géométrie de dispositif (cf section 2.10) a été dimensionnée pour que les microélectrodes aient une distance de 0,5 mm avec les extrémités des microcanaux, afin de rester dans des écartements caractérisés.

2.2.5. TECHNIQUES DE FABRICATION

Dans cette partie nous allons présenter les deux principales techniques de microfabrication utilisées pour réaliser des microcanaux capables de résister à des pressions de plusieurs bars, la gravure profonde par procédé Bosch et le collage anodique. La structuration des parois sera traitée au chapitre 3.

GRAVURE PROFONDE PAR PROCÉDÉ BOSCH

La gravure du silicium est réalisée par procédé Bosch[69]. Ce procédé est une technique de Deep Reactive Ion Etching (DRIE), une méthode de gravure plasma en plusieurs étapes. Elle permet d'obtenir des gravures anisotropes profondes du silicium et de réaliser des structures à haut rapport d'aspect.

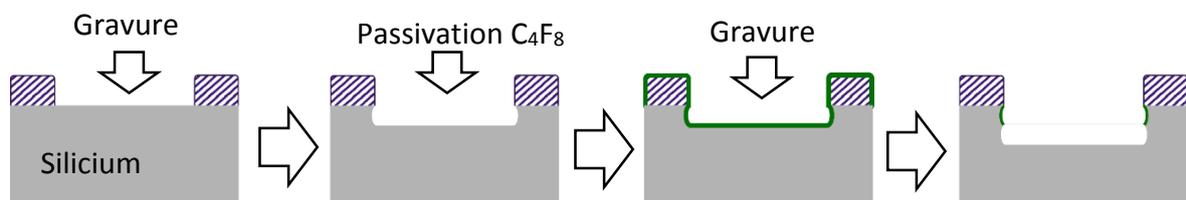


Figure 2-5 : Schéma décrivant les différentes étapes d'un procédé Bosch classique de gravure profonde du silicium.

Le procédé Bosch consiste en la répétition d'une alternance de deux phases, une phase de gravure et une phase de passivation, réalisées dans un graveur plasma de type Plasma à Couplage Inductif (ICP). La première phase de gravure utilise un plasma de SF₆ qui grave le silicium de manière relativement isotrope. Lors de la phase de passivation, une couche mince de polymère (typiquement C₄F₈) vient recouvrir l'ensemble de la surface du substrat. Lors de la phase suivante de gravure, la couche de passivation est attaquée préférentiellement au fond du motif par le plasma. Une fois ouverte le silicium exposé au fond est gravé tandis que les murs sont encore protégés. Le cycle est répété jusqu'à ce que la profondeur voulue soit atteinte.

COLLAGE ANODIQUE

Le collage anodique entre silicium et pyrex est un procédé d'assemblage irréversible sans couche intermédiaire couramment utilisé dans l'industrie [72]–[74] pouvant résister à des pressions de l'ordre de 100 bars.

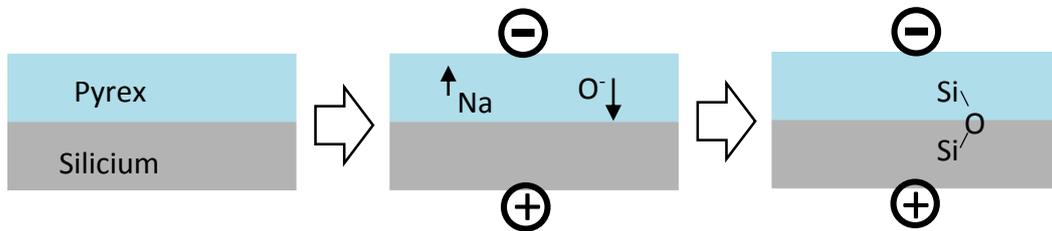


Figure 2-6 : Schéma décrivant le principe du procédé de collage anodique entre un substrat de pyrex et un substrat de silicium.

Lors du procédé les deux surfaces préalablement nettoyées sont mises en contact. Une température de 350°C et une pression de 700 mbars sont appliquées, ainsi qu'un potentiel électrique de 1200 V. Dans ces conditions les ions O^- et Na^+ contenus dans la matrice de verre migrent sous l'effet de la différence de potentiel, et une zone de déplétion est créée dans le silicium à la frontière avec le verre. Les ions O^- atteignent l'interface entre les deux matériaux. Ils vont alors aider à former des liaisons covalentes entre le pyrex et le silicium (Figure 2-6).

PROCESSUS DE FABRICATION

Le masque utilisé est présenté à la Figure 2-7, et les étapes de la réalisation de notre dispositif à la Figure 2-8.

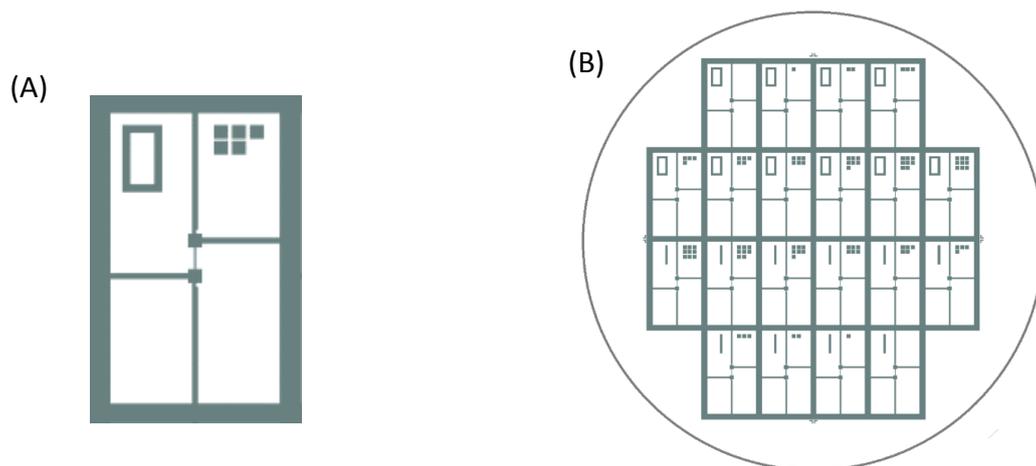


Figure 2-7 : Masque utilisé pour la réalisation du dispositif à canaux verticaux. Le masque (B) est composé de 20 itérations du motif du dispositif (A), ordonnés de manière à tenir sur un substrat de silicium 3 pouces. Les dimensions des éléments de (A) sont indiqués Figure 2-3.

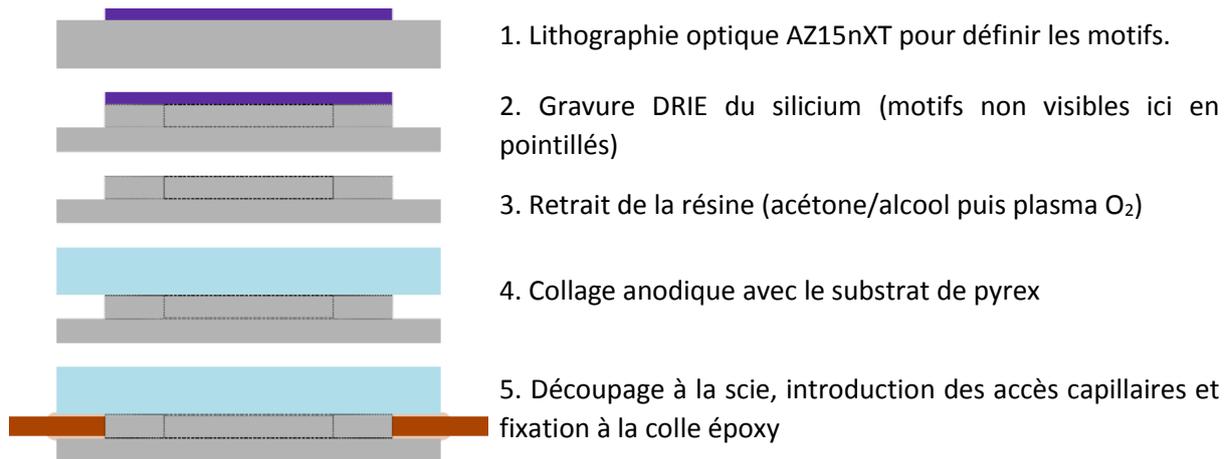


Figure 2-8 : procédé de fabrication du dispositif à canaux verticaux.

Les substrats de silicium utilisés sont fournis par Siltronix (USA) et ont les caractéristiques suivantes : épaisseur 360 μm , diamètre 3 pouces, résistivité 5-10 $\Omega\cdot\text{cm}$, orientation (100). Ces substrats sont polis sur une seule face.

Le motif de gravure est réalisé par lithographie optique (Tableau 2-1). Le dépôt de la résine (résine AZ15nXT, MicroChemicals) est fait par enduction centrifuge sur un équipement (tournette) RC8 conçu par Karl S Süss. Les paramètres d'enduction comportent trois valeurs qui sont respectivement la vitesse de rotation de la platine tournante (en rotation par minute, rpm), l'accélération ($\text{rpm}\cdot\text{s}^{-1}$) et le temps (s). La couche de résine est déposée par enduction à 2500 rpm pendant 30 secondes avec une accélération de départ de $500 \text{ rpm}\cdot\text{s}^{-1}$. La couche obtenue a une épaisseur allant de 5,5 à 6 μm en fonction de l'endroit du substrat. La résine est alors recuite à 110°C pendant 180 secondes. L'insolation des motifs du masque se fait ensuite aux UV 365 nm à l'aide d'un aligneur SUSS Microtec MA6/BA6 pendant 7 secondes avec une illumination de $10 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ pour une exposition totale de $70 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$. Un second recuit est réalisé à 120°C pendant 60 secondes. Enfin, le motif est révélé par immersion du substrat résiné dans un révélateur AZ726 MIF pendant 120 secondes, puis rinçage à l'eau déionisée.

Résine	Enduction	Recuit 1	Insolation	Recuit 2	Révélation
AZ15nXT	2500/500/30	180sec@ 110°C	$70 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$	60sec@ 120°C	120sec@AZ726MIF

Tableau 2-1 : Paramètres de dépôt d'une couche AZ15nXT d'épaisseur 5,5 μm .

La gravure par procédé Bosch est effectuée à l'aide du graveur ICP STS (Surface Technology Systems modèle HRM Multiplex) de l'EMN (Tableau 2-2). La vitesse de gravure variant légèrement en fonction de l'état de chauffe de la machine, le nombre de cycles de gravure effectués est compris entre 280 et 320. Pour déterminer le nombre de cycles approprié, le substrat est gravé pendant 200 cycles puis sorti de l'ICP et la profondeur gravée mesurée au profilomètre. Le nombre de cycles supplémentaires nécessaires est calculé, puis le substrat de silicium est replacé dans l'ICP pour la fin de la gravure.

Phase	Flux SF6 (sccm)	Flux C4F8 (sccm)	Puissance (W)	Temps (s)
Gravure	450	0	2500	3
Passivation	0	100	1000	2,2

Tableau 2-2 : Paramètres de l'étape de gravure profonde dite 'DRIE' utilisés pour la fabrication des microcanaux, réservoirs et chemins d'accès des électrodes de notre dispositif.

Une fois la gravure terminée, la résine est dissoute à l'acétone et le substrat est rincé à l'isopropanol puis séché sous flux d'azote. Les restes de C₄F₈ sur les parois sont retirés par exposition à un plasma O₂ d'une puissance de 200W pendant 10 minutes dans un plasma PVA Tepla 300. Afin de vérifier l'absence de polymère, une goutte d'eau est posée sur le substrat. Son angle de contact permet de voir si la surface est hydrophile (silicium) ou hydrophobe (C₄F₈). Le substrat de pyrex est aussi nettoyé à l'acétone/isopropanol et séché sous flux d'azote. Les deux substrats sont assemblés par collage anodique avec une colleuse anodique SUSS Microtec SB6e. Les dispositifs sont ensuite découpés à la scie pour libérer les accès et les capillaires et les électrodes sont insérées et collées (colle époxy 3M Scotch-Weld DP 460).

2.3.CARACTÉRISATION DU DISPOSITIF À CANAUX VERTICAUX

2.3.1. DIMENSIONS

Les microcanaux des dispositifs sont rectangulaires en forme de fente, avec deux réservoirs en entrée et en sortie du canal ayant des accès pour insérer les électrodes et les capillaires d'entrée et de sortie. Lors du procédé Bosch, nous avons observé un phénomène de sur-gravure : les motifs s'agrandissent au fur et à mesure de la gravure. La gravure est plus profonde dans les motifs les plus grands (réservoirs) car la circulation des gaz s'effectue plus facilement (Figure 2-9).

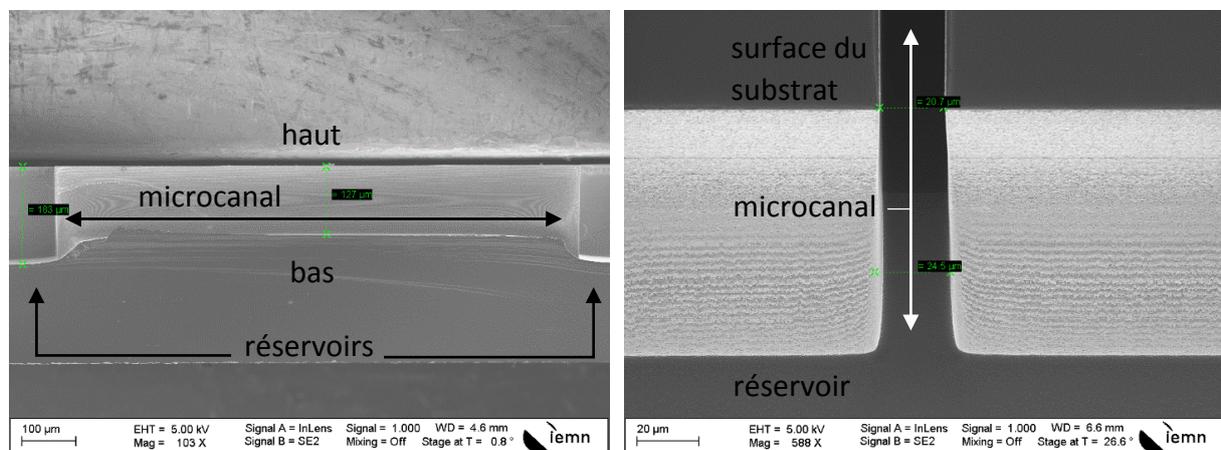


Figure 2-9 : Clichés du canal au microscope électronique à balayage (MEB). Coupe longitudinale (gauche) et vue plongeante de l'entrée du canal (droite).

Chapitre 2

J'ai donc clivé plusieurs dispositifs réalisés afin de pouvoir mesurer précisément les dimensions obtenues à la fin du procédé à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) ZEISS Ultra 55 disponible à l'IEMN.

À la fin du procédé, on observe une profondeur de $127\ \mu\text{m}$ et une largeur moyenne de $22,5\ \mu\text{m}$ pour les canaux. Les réservoirs ont une profondeur de l'ordre de $200\ \mu\text{m}$ (Figure 2-10).

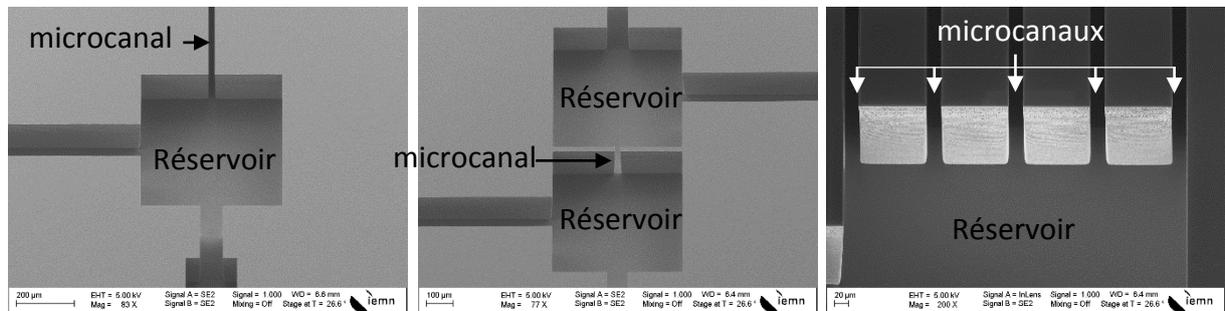


Figure 2-10 : Clichés MEB d'un canal de $2000\ \mu\text{m}$ (gauche), de $20\ \mu\text{m}$ (milieu) et de 5 canaux parallèles (droite).

L'accès aux réservoirs est réalisé en insérant des capillaires de silice de $75\ \mu\text{m}$ de diamètre interne et $150\ \mu\text{m}$ de diamètre externe d'une longueur de 4 cm chacun, permettant de brancher une connectique microfluidique au dispositif (Figure 2-11).



Figure 2-11 : Dispositif complet connecté. Les pinces crocodiles rouges et noires attachées aux électrodes (A) sont reliées au circuit électrique extérieur. Le flux de liquide est généré par le pousse seringue (non visible) dans le tuyau transparent entre dans le dispositif par le capillaire d'entrée à l'aide de la connectique microfluidique (B) et ressort par le capillaire de sortie (C).

2.3.2. ÉTAT DE SURFACE

Le procédé Bosch crée le long des flancs de gravure une érosion irrégulière que l'on qualifie de "scalloping" dans le jargon des microtechnologies. Ceci revient à une forme de structuration de la surface. Pour rendre plus uniforme la surface du canal nous avons oxydé par voie humide une épaisseur de 200 nm du silicium avant de l'enlever par exposition à l'acide fluorhydrique[75]. Cette étape a pour effet de "consommer" du Si par oxydation et d'ainsi pouvoir supprimer les fragments de plus faible dimension.

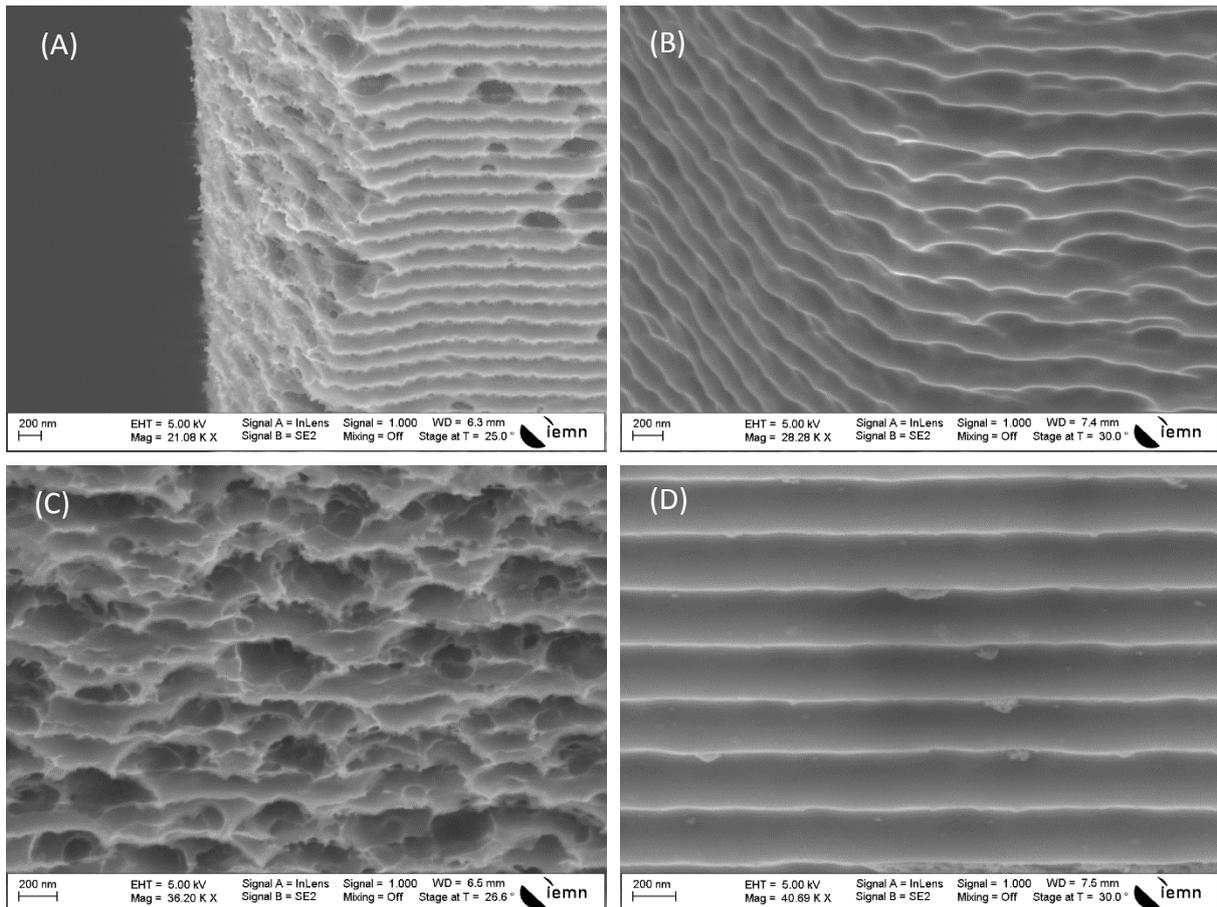


Figure 2-12 : Cliché MEB de la surface des murs du canal avant (A et C) et après (B et D) oxydation puis nettoyage HF. L'effet de "scalloping" est toujours visible après exposition à l'acide fluorhydrique mais présente une surface beaucoup plus unie.

On peut voir à la Figure 2-12 une homogénéisation de la surface et une disparition des fragments les plus fins de silicium accrochés le long des murs entre les clichés de gauche et de droite. Le "scalloping" ne disparaît pas entièrement, mais la régularité de la surface a été améliorée.

2.4.VALIDATION DE LA DÉTECTION DE COURANT D'ÉCOULEMENT ET DU MODÈLE

Après avoir réalisé ces canaux et déterminé leurs dimensions nous avons cherché à caractériser le courant d'écoulement afin de pouvoir le comparer au modèle.

2.4.1. BANC DE MESURE

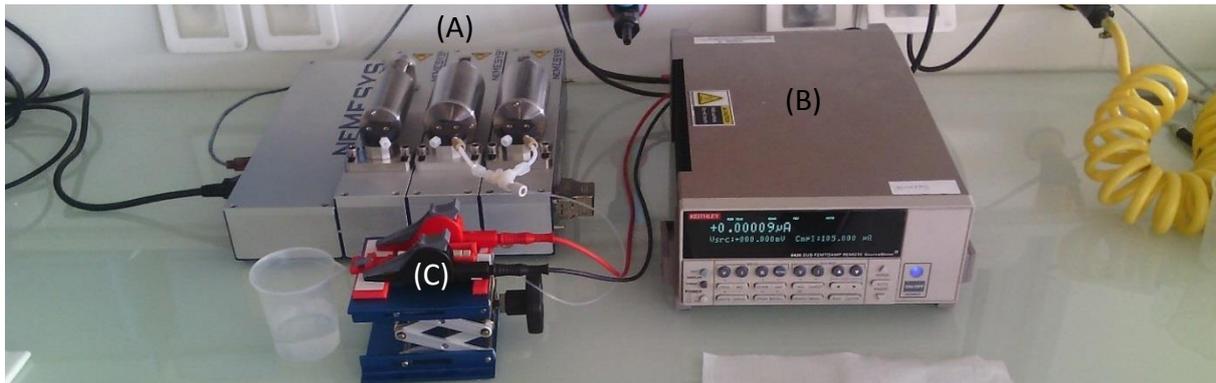


Figure 2-13 : Banc de mesure utilisé avec le pousse-seringue (A), le sourcemètre Keithley (B) et le dispositif assemblé et branché (C) selon le montage de la la Figure 2-11.

La partie matérielle du banc est composée de quatre éléments (Figure 2-13). Le flux de liquide est fourni par un pousse-seringue neMESYS (Cetoni GmbH). Un capteur de pression (Little Things Factory, non visible ici) est monté en sortie du pousse-seringue et les mesures récupérées via un microcontrôleur Arduino en série avec l'ordinateur de contrôle. Les mesures de courant et de potentiel sont assurées par un sourcemètre Keithley 6430 et les résultats enregistrés par programme Labview 11. Les mesures de puissance (section 2.6) demandent l'observation en simultané du courant et du potentiel. Un sourcemètre Keithley 2450 et un montage électrique pour faire varier la charge externe ont été ajoutés (Figure 2-22). Une mesure de courant lancée avec le dispositif sec et au repos montre des variations dû au bruit ambiant de l'ordre de 200 pico ampères (le bruit provient des appareils électroniques en fonctionnement à proximité).

2.4.2. MODÉLISATION

Pour vérifier que le signal que nous observons est bien dû à un courant d'écoulement, il faut qu'il présente plusieurs caractéristiques : proportionnalité au flux de liquide généré, inversion du signe du courant lors de l'inversion du flux (car déterminé par le potentiel zêta de la paroi du canal), et ayant des valeurs correspondant à l'ordre de grandeur du potentiel zêta de la silice.

Chapitre 2

La profondeur effective du canal à la fin de notre processus est de $w = 127 \mu m$. Le ratio de la profondeur du canal sur sa dimension critique (la largeur de $h = 22,5 \mu m$ au lieu de $20 \mu m$) n'est donc que de 5,7. Nous avons considéré que ce n'était pas suffisant pour pouvoir considérer notre canal comme étant composé de deux plaques parallèles infinies, un ratio de 10 étant généralement choisi. De ce fait, l'équation du courant d'écoulement applicable est l'équation 2-1 car la composante h/w ne peut pas être négligée.

Nous avons donc :

$$I_s = \varepsilon_0 \varepsilon_r \left[\frac{h^2}{12} \left(1 - 0.63 \frac{h}{w} \right) \right]^{-1} \xi Q \quad \text{Eq 2-1}$$

Avec :

$\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$	Permittivité diélectrique du vide
$\varepsilon_r = 78,5$	Permittivité relative de l'eau
$w = 127 \mu m$	Profondeur effective du canal
$h = 22,5 \mu m$	Largeur effective du canal
$Q (\mu L.min^{-1})$	Flux de liquide imposé expérimentalement

Dans notre système, nous connaissons expérimentalement l'ensemble des variables, à l'exception de ζ le potentiel zêta de la surface du canal, qui se trouve théoriquement dans une gamme allant de -30 à -100 mV[36] en fonction des conditions expérimentales. Les mesures électriques de caractérisation du premier dispositif ont donc pour but la vérification de notre capacité à détecter un courant d'écoulement, et la détermination du potentiel Zêta de la surface de notre canal.

2.4.3. RÉSULTATS ATTENDUS

- Flux choisi :

Le nombre de Reynolds est un nombre adimensionnel qui caractérise le rapport entre les forces inertielles et les forces visqueuses. Le nombre de Reynolds de l'écoulement dans notre microcanal est donné par :

$$R_e \sim \frac{VL}{\nu} \quad \text{Eq 2-2}$$

Avec $\nu = 10^{-6} m^2.s^{-1}$ viscosité cinématique de l'eau, $L = 10^{-5} m$ la dimension caractéristique du système (ici $L = w$, la largeur du canal) et V la vitesse caractéristique de l'écoulement du fluide.

Chapitre 2

Un nombre de Reynolds $Re \gg 1$ caractérise des écoulements où seront présentes des turbulences, au contraire, lorsque $Re \leq 1$ les forces visqueuses prédominent et l'écoulement restera laminaire (il est généralement admis que les turbulences sont observées pour $Re > 2000$). Nous cherchons à obtenir le courant d'écoulement le plus haut possible, tout en restant en régime laminaire. Dans un canal sans obstacle, nous prendrons un Re limite aux alentours de 50-100.

La vitesse du fluide doit donc être inférieure à 1 m.s^{-1} . Le nombre de Reynolds dans les accès et les réservoirs est moins important car la largeur est plus importante et la vitesse du fluide donc plus faible.

Notre montage utilise une source de flux pour mettre en mouvement le liquide dans le canal. Les dimensions du canal étant connues, en utilisant l'équation 2-2 nous pouvons relier le nombre de Reynolds au flux imposé au système.

$$V = \frac{Q}{hw} \rightarrow Re \sim \frac{QL}{hwv} \quad \text{Eq 2-3}$$

Étant donné les dimensions de notre système, dans le cas de flux de l'ordre de $100 \mu\text{L.min}^{-1}$ nous nous trouvons dans le cas d'un écoulement laminaire

Les capillaires utilisés comme accès amont et aval du dispositif supportent une pression maximale de l'ordre de $\Delta P_{\text{max}} = 10$ bars. La longueur nécessaire de chaque capillaire pour qu'une connectique microfluidique soit branchée est de 4 cm. Le rayon interne du capillaire étant de $R = 37,5 \mu\text{m}$ et le canal du dispositif ayant une résistance hydraulique négligeable, nous pouvons calculer le flux maximal que nous pouvons faire passer sans briser les accès.

L'équation qui relie le flux et la pression dans un canal cylindrique avec un écoulement laminaire est donnée par :

$$Q_{\text{max}} = \frac{\Delta P_{\text{max}} \pi R^4}{8\mu L} \quad \text{Eq 2-4}$$

Pour une longueur de capillaire totale de $L = 8$ cm, la viscosité dynamique de l'eau étant $\mu = 10^{-3} \text{ Pa.s}$ le flux maximal envisageable est $Q_{\text{max}} = 600 \mu\text{L.min}^{-1}$.

Comme mentionné précédemment la mesure du courant électrique au repos avec notre montage présente un bruit de l'ordre de 200 pA. Il est donc nécessaire que le flux choisi produise un courant d'écoulement de l'ordre du nano ampère.

En raison de ces différents paramètres, pour la validation du courant d'écoulement un flux $Q = 200 \mu\text{L.min}^{-1}$ a été choisi.

- Valeurs :

Pour ce flux, le courant attendu peut être estimé en prenant les valeurs théoriques du potentiel zêta de la silice. Considérant un potentiel zêta entre -30 et -100 mV, en utilisant l'équation 2-1 le courant d'écoulement théorique récupéré est inclus entre 1,8 et 6,1 nA en valeur absolue.

Sauf mention contraire, les résultats de ce chapitre sont obtenus avec un canal de 1 mm de long, 22,5 μm de large et 127 μm de profondeur, avec un flux de 200 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ et des électrodes de platine.

2.4.4. RÉSULTATS OBTENUS

- Temps d'établissement

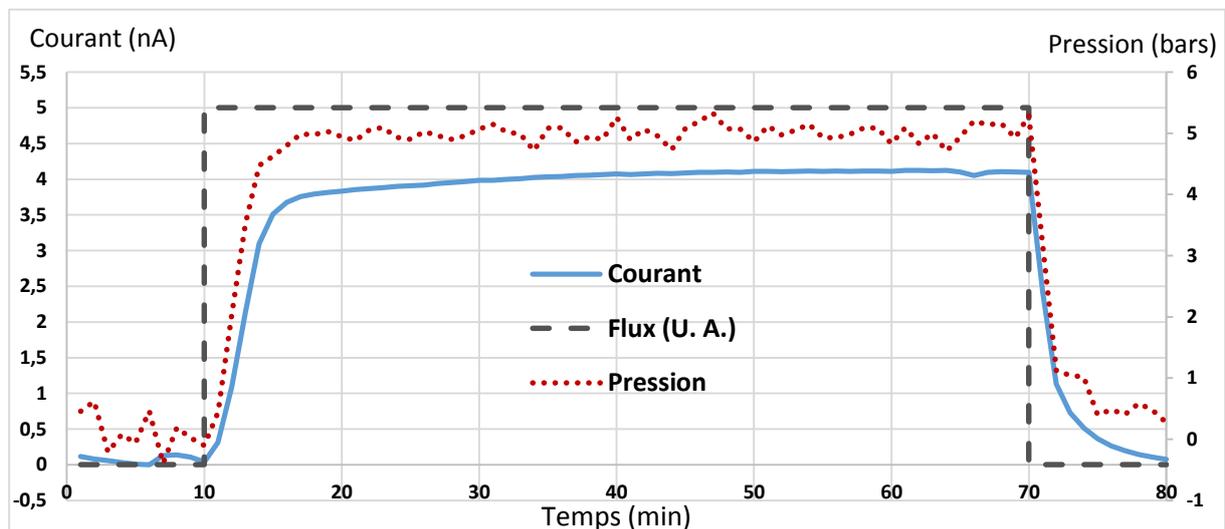


Figure 2-14 : Courant d'écoulement en réponse à un échelon de flux mesuré dans le dispositif de type 'tranchée' de dimensions $w = 22,5 \mu\text{m}$, $h = 127 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$.

Nous avons observé un temps de stabilisation du courant d'écoulement de plusieurs minutes une fois la consigne de flux donnée au pousse-seringue (Figure 2-14). Ce phénomène est surprenant étant donné que le courant d'écoulement s'établit normalement instantanément une fois le flux en place [30], [40], [70]. Afin d'en déterminer l'origine nous avons ajouté un senseur de pression. Nous avons pu remarquer que la pression ne s'établissait pas instantanément en dépit de la consigne de flux. Le courant d'écoulement étant proportionnel à la pression observée, on peut en déduire que le flux demandé ne s'établit pas directement mais qu'il faut plusieurs minutes pour qu'il atteigne la valeur nominale demandée. Cela peut venir de la dilatation graduelle de certaines parties du pousse seringue ou des capillaires. Nous avons donc considéré que le flux demandé était bien délivré au moment où le courant d'écoulement se stabilise. Comme nous ne disposions pas de système

générateur de pression pouvant fonctionner aux pressions requises par notre dispositif, il nous était nécessaire d'utiliser un pousse seringue.

- Linéarité

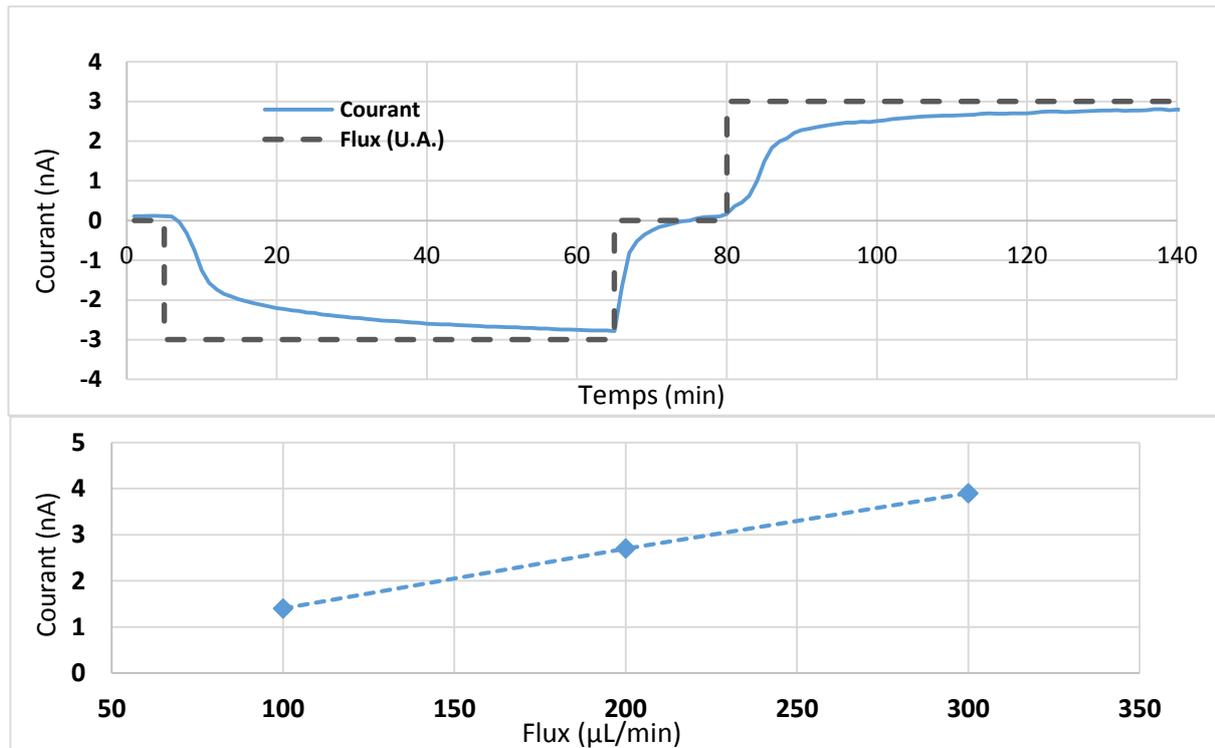


Figure 2-15 : Courant d'écoulement en réponse à deux échelons de flux inversés successifs (haut) et à trois flux différents (bas) dans le système de type 'tranchée' de dimensions $w = 22,5 \mu\text{m}$, $h = 127 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$.

Si le signal observé est bien dû au courant d'écoulement, son sens dépend du sens de circulation du liquide puisque le signe du potentiel zêta de la surface du canal reste constant. Nous avons donc effectué une mesure de courant en inversant le sens de la poussée pendant l'expérience (Figure 2-15) Le signal est aussi proportionnel au flux imposé dans un sens. Le courant récupéré est donc bien celui du courant d'écoulement. Les valeurs obtenues ont cependant montré une variation sur le long terme, il a fallu donc s'intéresser à la stabilité de la surface avant de pouvoir les analyser correctement.

- Instabilité due à la silice

L'utilisation du courant d'écoulement pour la récupération d'énergie par microfluidique implique une robustesse importante dans le temps. Il est donc nécessaire de considérer les caractéristiques de la surface à son état d'équilibre pour pouvoir correctement estimer le potentiel zêta de la surface de silicium.

Lors des mesures de récupération de courant, nous avons pu noter que le signal observé se dégradait légèrement lors de très longues mesures (une à plusieurs heures). Cette baisse du signal peut être expliquée soit par une polarisation des électrodes (section 1.4.1) soit par un changement graduel du potentiel Zêta de la surface du canal.

En effet, en dépit de son caractère amorphe, la silice peut présenter des caractéristiques différentes en termes de groupes chimiques en surface, d'hydrophilie et de stabilité en milieu aqueux en fonction de la manière dont elle s'est formée[76]. L'hydratation, la formation d'un gel polymérique de silice et la dissolution graduelle de la silice dans le liquide peuvent mener à un long régime transitoire pouvant aller jusqu'à plusieurs jours[77]–[79]. Le potentiel zêta effectif d'un dispositif de récupération de courant d'écoulement doit donc être considéré dans l'état stable de la surface de silice.

Une autre explication possible à la baisse du courant récupéré après une grande période de temps est la polarisation graduelle des électrodes qui augmenterait leur résistance d'accès (section 2.8). Cependant deux expériences consécutives dans des sens de flux opposés donnent des valeurs absolues de courant similaires. Si la baisse observée était due à une polarisation, la seconde mesure n'aurait pas été inhibée et aurait donné des valeurs de courant supérieures.

État du canal	Canal sec	Après plusieurs jours d'immersion	Après séchage et déshydratation
Courant (nA)	3,6 ± 0,4	2,55 ± 0,07	3,25 ± 0,2

Tableau 2-3 : Courant d'écoulement obtenu pour un flux de 200 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ dans un même système de type 'tranchée' de dimensions $w = 22,5 \mu\text{m}$, $h = 127 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$, selon l'état du canal. Les mesures présentées correspondent à la moyenne de trois mesures \pm l'écart-type.

Le Tableau 2-3 montre le courant d'écoulement obtenu dans un des dispositifs selon l'état du microcanal. Pour chaque état, trois mesures successives de 30 minutes ont été effectuées. Après avoir maintenu le canal plusieurs jours hydraté, le courant obtenu pour un échelon de flux de 200 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ s'est stabilisé à 2,55 \pm 0,07 nA pour ce dispositif.

- Répétabilité

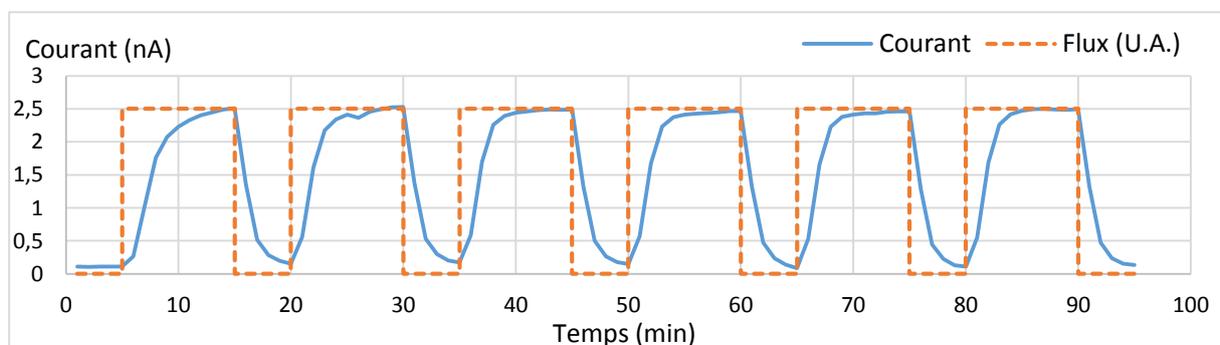


Figure 2-16 : Mesure de courant d'écoulement en réponse à une succession d'échelons de flux de 200 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ dans un système de type 'tranchée' de dimensions $w=22,5 \mu\text{m}$, $h=127 \mu\text{m}$, $L=1 \text{ mm}$, en état stable de la silice.

Pour pouvoir considérer que le signal observé correspond bien à du courant d'écoulement il est nécessaire de s'assurer de la répétabilité du signal lors de mesures successives sur un dispositif, et sur différents dispositifs.

Dispositif	A	B	C
Courant (nA)	2,55 ± 0,07	2,53 ± 0,25	2,59 ± 0,08

Tableau 2-4 : Courant d'écoulement obtenu pour un flux de $200\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ sur 3 dispositifs de mêmes dimensions $w=22,5\ \mu\text{m}$, $h=127\ \mu\text{m}$, $L=1\ \text{mm}$. Les mesures présentées correspondent à la moyenne de trois mesures \pm l'écart-type.

Une fois l'état de stabilité de la silice hydratée atteint le courant d'écoulement est stable (Figure 2-16). Le Tableau 2-4 présente le courant d'écoulement récupéré dans trois dispositifs similaires dans leur état stable. Au moins trois mesures ont été effectuées dans chaque dispositif (plus de mesures ont été effectuées pour le dispositif A, dont celle à la Figure 2-16).

La valeur moyenne de courant d'écoulement obtenue dans les différents dispositifs est de $2,56 \pm 0,2\ \text{nA}$. Dans nos conditions expérimentales le potentiel zêta stable de la silice est donc $\zeta = -41,4 \pm 3,2\ \text{mV}$, ce qui est dans la gamme de valeur entre $-30\ \text{mV}$ et $-100\ \text{mV}$ attendue.

2.5.POTENTIEL D'ÉCOULEMENT

Le potentiel d'écoulement est le pendant du courant d'écoulement. Il correspond à la différence de potentiel générant un courant de migration au travers du canal (caractérisé par sa résistance ionique) permettant d'atteindre l'état stable du système. La condition d'égalité implique qu'à l'état stable $I_{\text{tot}} = 0$, donc que $I_c = I_{\text{str}}$. En poursuivant l'analogie électrique on a donc[28] :

$$\Delta V_{\text{str}} = R_{ch} I_c = R_{ch} I_{\text{str}} \quad \text{avec} \quad R_{ch} = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{A} \quad \text{Eq 2-5}$$

L correspond à la longueur du canal, A à sa section et σ à la conductivité du fluide (ici pour l'eau déionisée $\sigma_{\text{EDI}} < 0,1\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ mesurée expérimentalement). Dans nos canaux de 1 mm de long et de section $22,5*127\ \mu\text{m}$. La résistance ionique du canal est donc $R_{ch} \geq 35\ \text{G}\Omega$ (la valeur théorique de σ_{EDI} donne $R_{ch} = 63\ \text{G}\Omega$). Les valeurs théoriques pour les caractéristiques de notre système sont donc de l'ordre du millier de volts. Ces valeurs ne sont pas atteignables de manière réaliste car une différence de potentiel aussi importante sur une distance aussi courte provoquerait une dépolarisation faradaique (un couple de réaction d'oxydoréduction) avec comme unique électrode la surface du microcanal [80]. Cependant des potentiels d'écoulement de 15 volts ont déjà été expérimentalement observés [70].

La présence d'une différence de potentiel entre les extrémités du canal provoque le courant de conduction, donc une migration des charges due au champ électrique. Ces charges entraînent leur couche de solvatation constituée de molécules d'eau dans le sens contraire de l'écoulement établi par le pousse seringue. Yang et al.[81] ont modélisé ce phénomène dans le cas de microcanaux rectangulaires et montré que cela peut aboutir à des viscosités apparentes pouvant 1,4 fois la viscosité de l'eau pour un potentiel de 50mV. Cet effet peut être estimé en fonction des dimensions du canal.

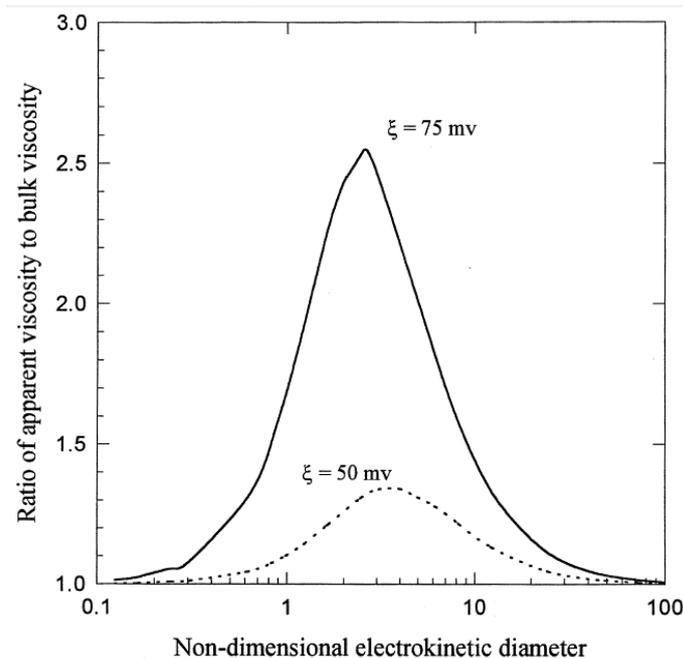


Figure 2-17 : Viscosité apparente du liquide en fonction du diamètre électrocinétique non-dimensionnel (tiré de Yang et al.[81]).

Le diamètre électrocinétique non-dimensionnel K est déterminé par [81] :

$$K = \frac{h*w}{(h/2+w/2)\lambda} \quad \text{Eq 2-6}$$

Avec λ longueur de Debye ($\lambda \approx 600$ nm pour l'eau déionisée. Comme vu au paragraphe précédent la mesure de conductivité de l'eau déionisée dans nos expériences montre qu'elle est très peu carbonée, on peut donc s'attendre à ce λ). L'effet sur la viscosité est notable pour un K entre 1 et 10. Pour notre dispositif, $K = 57$, nous avons donc pu négliger l'effet de ce courant de migration sur la viscosité du liquide et sur le profil de vitesse. De même, pour la seconde géométrie (cf section 2.10) les dimensions choisies mènent à un $K = 33$, permettant de considérer la viscosité comme normale.

Chapitre 2

Valeurs de potentiel obtenues

Les premiers résultats de potentiel d'écoulement ont donné des valeurs très inférieures à celles que nous pouvions envisager :

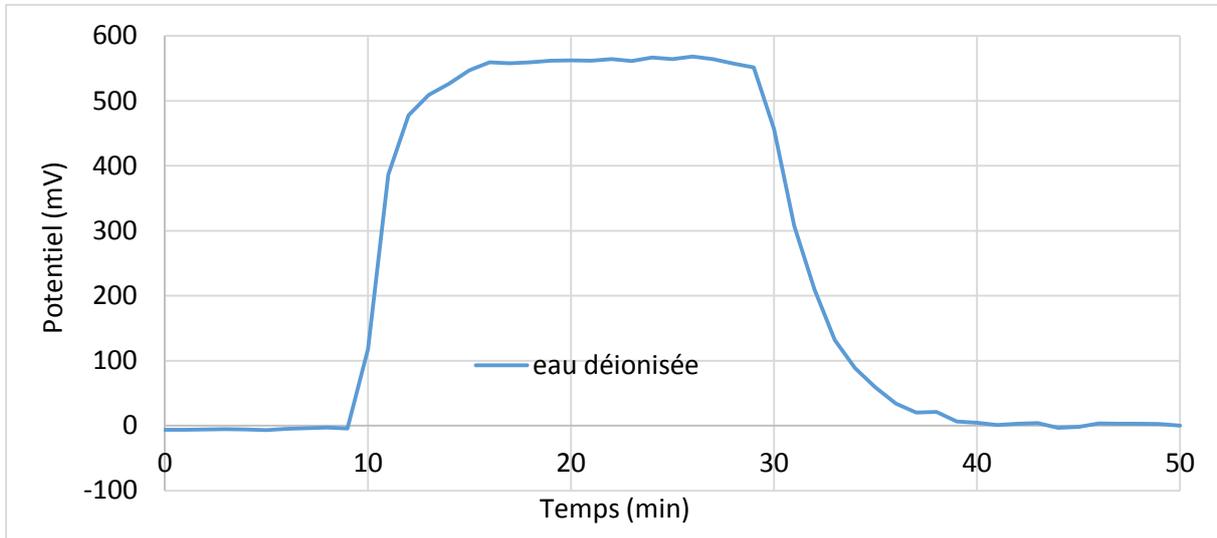


Figure 2-18 : Potentiel d'écoulement pour un dispositif de type 'tranchée' de dimensions $w = 22,5 \mu\text{m}$, $h = 127 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$.

Le potentiel visible à la Figure 2-18 est obtenu à un flux de liquide correspondant à 3,9 nA en court-circuit. Le potentiel a pour valeur maximale 570 mV, loin des 15 Volts observés dans la littérature et des valeurs théoriques de notre système. Les deux explications possibles à ces valeurs sont :

- soit une résistance du canal inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle fournie par la théorie.
- soit un court-circuit entre les deux électrodes.

Afin de déterminer la cause de ces valeurs de potentiel, nous avons effectué des mesures avec des solutions de KCl de concentrations de 10^{-5} M.L^{-1} et 10^{-4} M.L^{-1} . Ces solutions sont plus conductives que l'eau déionisée respectivement d'un et deux ordres de grandeur, et la variation du R_{ch} théorique est donc inversement proportionnelle.

Nous pouvons donc nous attendre à une baisse du potentiel d'écoulement observé. Les résultats de ces mesures sont donnés à la Figure 2-19.

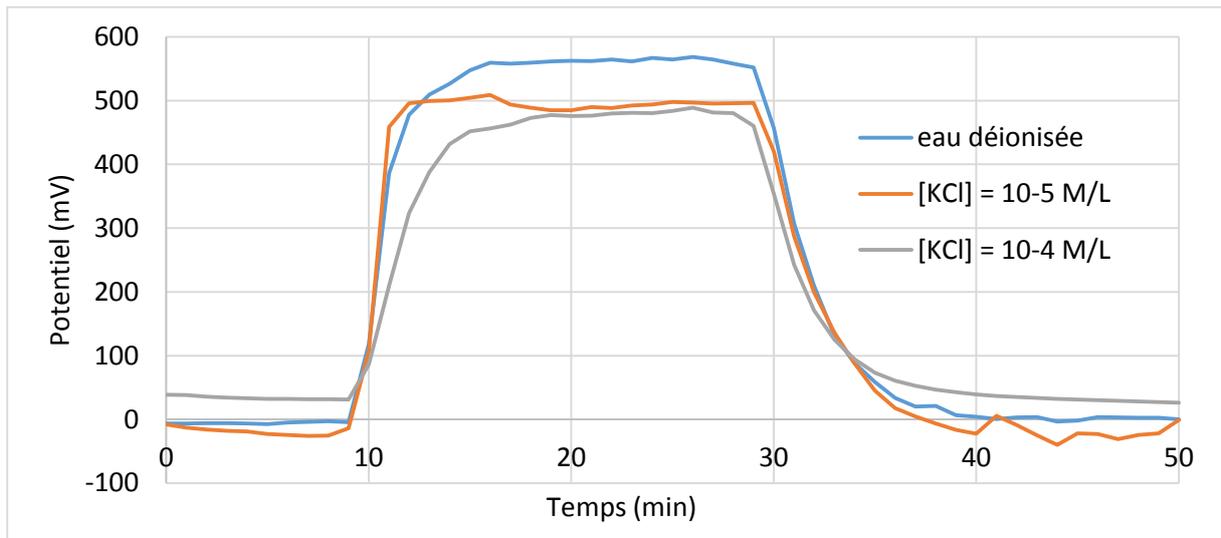


Figure 2-19 : Potentiel d'écoulement de plusieurs solutions avec des concentrations de KCl variable pour un dispositif de type 'tranchée' de dimensions $w = 22,5 \mu\text{m}$, $h = 127 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$.

Les potentiels d'écoulement observés sont comparables quelle que soient les concentrations ioniques utilisées, donc en dépit d'une baisse de la résistance du canal de plusieurs ordres de grandeur. L'hypothèse d'une résistance du canal naturellement drastiquement inférieure à la théorie semble donc peu probable.

La seconde hypothèse à vérifier est celle d'un court-circuit au travers du silicium non dopé entre les électrodes.

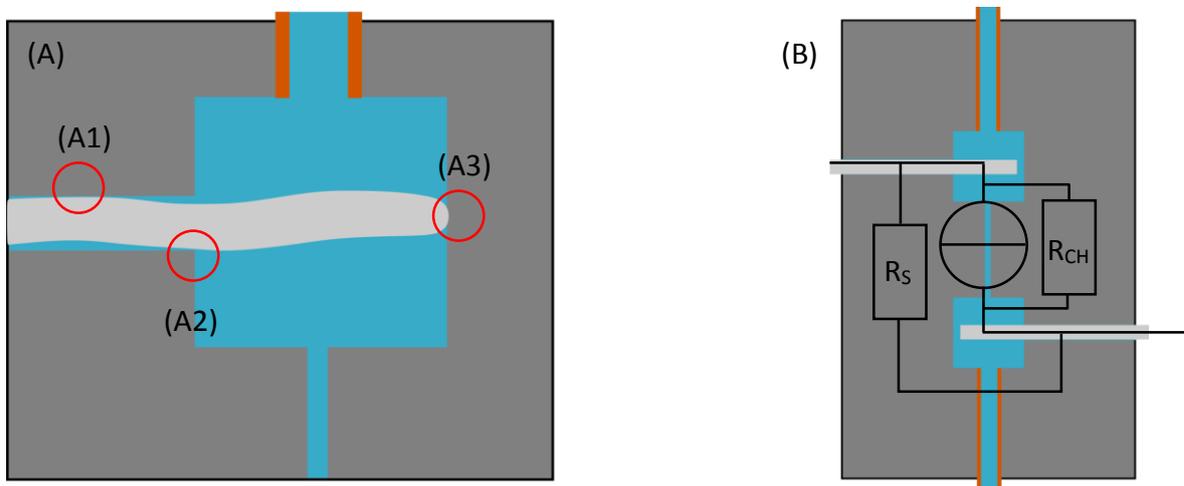


Figure 2-20 : (A) Schéma représentant un réservoir et une électrode du dispositif, et (B) un schéma d'un dispositif complet avec le circuit électrique correspondant. Suite à son insertion, l'électrode peut toucher le silicium en A1, A2, A3 et former R_s en (B).

Suite à l'insertion manuelle des électrodes, celles-ci peuvent se retrouver en contact avec le silicium des parois en un ou plusieurs points, le long de l'accès et au bout du réservoir (Figure 2-20). Le silicium étant un semiconducteur, il est possible qu'un court-circuit se forme au travers du substrat avec une résistance R_s . Pour vérifier cette hypothèse et isoler les

électrodes du silicium nous avons fait croître une couche isolante d'oxyde SiO_2 de 200 nm d'épaisseur sur une nouvelle série de dispositifs et mesuré leur potentiel d'écoulement.

En considérant le pire des cas, où l'électrode est en contact avec le silicium sur l'ensemble de la longueur du guide, la résistance additionnelle due au SiO_2 est d'approximativement 3 TéraOhms, bien supérieur à la résistance ionique théorique du canal.

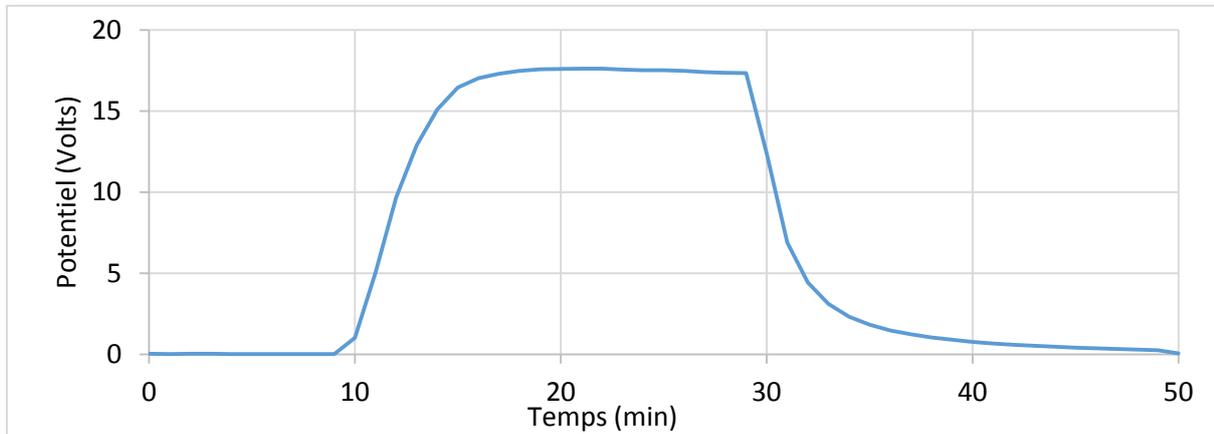


Figure 2-21 : Potentiel d'écoulement du substrat oxydé pour un dispositif de type "tranchée" de dimensions $w=22,5 \mu\text{m}$, $h=127 \mu\text{m}$, $L= 1 \text{ mm}$.

La valeur maximale obtenue avec le substrat oxydé est de 17,9 V (Figure 2-21). On voit des potentiels supérieurs d'un ordre de grandeur à ceux observés précédemment, ce qui valide notre hypothèse d'un court-circuit initial avec une résistance R_s d'une valeur de l'ordre de 128 M Ω . On note toujours un très long temps d'établissement du potentiel, a priori lié à la faible concentration ionique dans le milieu.

Même si les valeurs observées sont hautes, l'obtention de potentiels inférieurs à ceux qu'implique la théorie risque d'impacter l'efficacité de transduction du dispositif. En effet la puissance en sortie sera réduite du même facteur que le potentiel.

Les mesures de potentiel ont en général été moins stables et moins répétables que les mesures de courant d'écoulement. Des incertitudes sur les paramètres des macro-électrodes et la façon dont elles sont en contact avec le silicium sont présentes et difficiles à résoudre avec le procédé de microfabrication de ce dispositif. En effet les fils métalliques tréfilés et recuits tels que ceux que nous avons utilisés peuvent présenter une surface effective deux ou trois fois plus grande que la surface nominale de par leur rugosité micro/nano[49]. De plus le relargage possible de la colle époxy et la pollution associée dans le système au cours du temps est difficile à quantifier. Dans la géométrie suivante (section 2.10), à part pour les mesures de puissance nous nous sommes donc concentrés sur les mesures du courant d'écoulement.

2.6. PUISSANCE

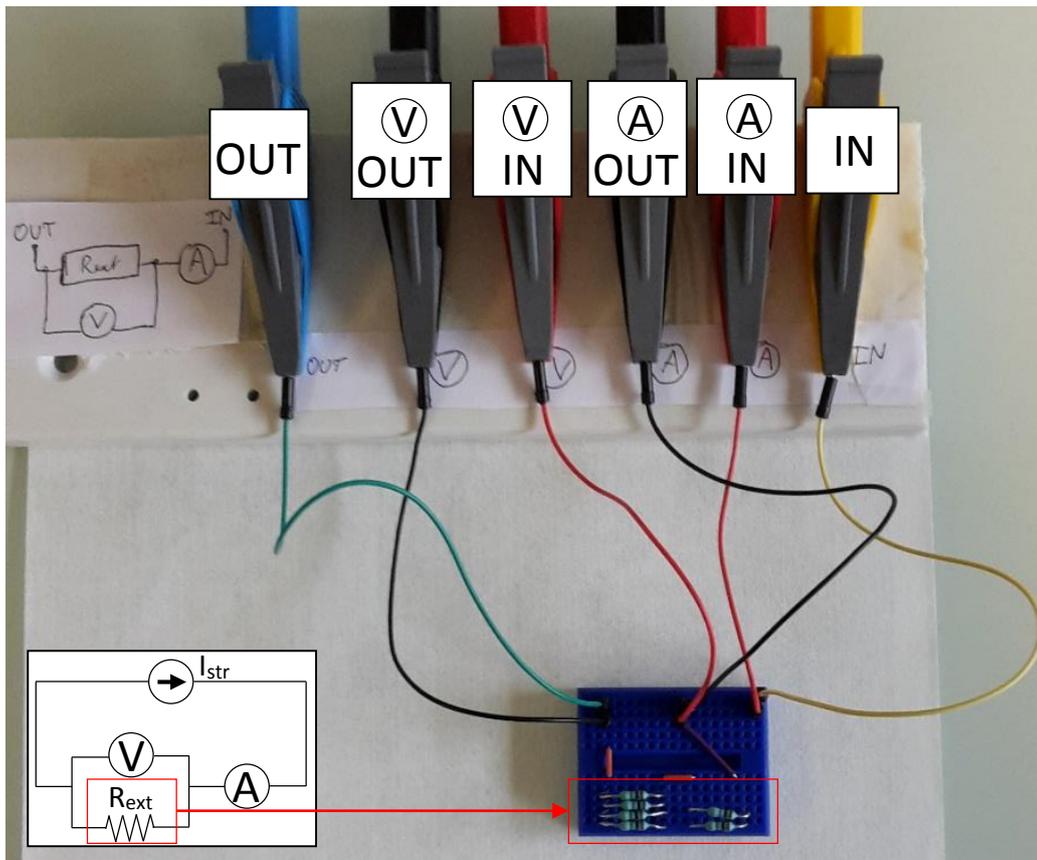


Figure 2-22 : Schéma électrique et photo du dispositif de mesure de la puissance en sortie du canal. Les résistances de la plaque bleue composant R_{ext} sont variées manuellement.

Afin de déterminer la puissance effectivement récupérée par notre dispositif nous avons mis en place un montage de mesure permettant d'obtenir simultanément le courant et le potentiel récupérés en fonction de la résistance du circuit extérieur et ainsi la puissance électrique en fonction de la charge.

Le dispositif de récupération de courant d'écoulement est branché à un ampèremètre (sourcemètre Keithley 6430), un voltmètre (sourcemètre Keithley 2450) et une résistance variable pour le circuit de charge extérieur (cf Figure 2-22). Les valeurs de résistance testées sont présentées dans le Tableau 2-5.

Un flux de $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'eau déionisée est appliqué au système avec $R_{ext} = 0 \Omega$. Une fois le courant d'écoulement stabilisé, le circuit est ouvert jusqu'à ce que le potentiel soit stabilisé. En effet la différence de potentiel d'écoulement est dans notre cas expérimentalement la mesure la moins stable, il est donc utile de vérifier son état avant les mesures de puissance proprement dites.

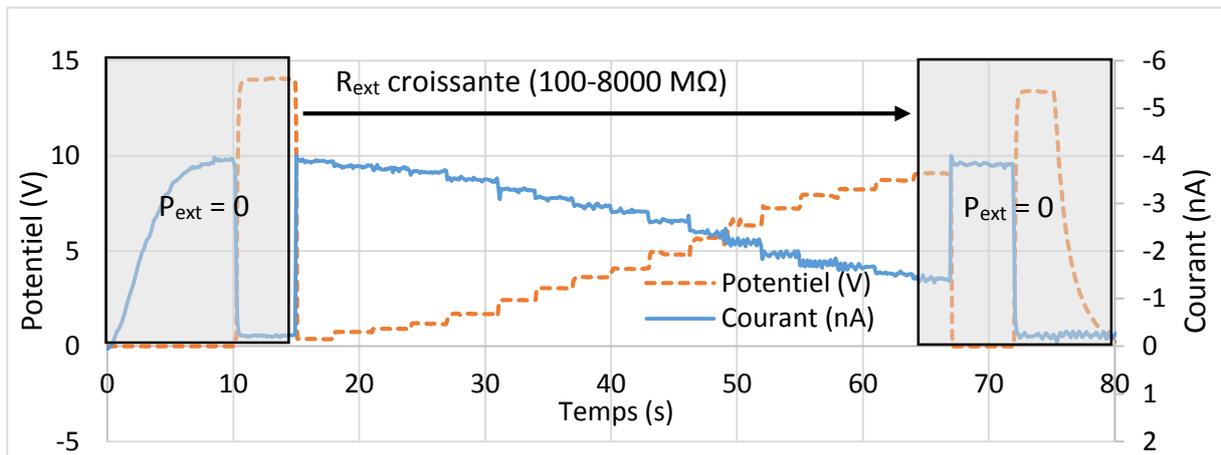


Figure 2-23 : Courbes de courant (trait plein) et potentiel d'écoulement (tiret) lors d'une mesure de la puissance en sortie d'un dispositif de type "tranchée" de dimensions $w = 22,5 \mu\text{m}$, $h = 127 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$. Les variations sont dues à l'application de différentes résistances de charge, données au Tableau 2-5.

La résistance de charge est ensuite manuellement variée au cours de l'expérience, et les mesures de courant et de potentiel sont faites simultanément (cf Figure 2-23). Les valeurs de résistances utilisées sont présentées ci-dessous au Tableau 2-5.

Résistance extérieure R_{ext} ($\text{M}\Omega$) testées			
100	750	2000	5000
200	1000	2500	6000
333	1250	3000	7000
500	1500	4000	8000

Tableau 2-5 : Résistances extérieures utilisées pour la caractérisation en puissance du dispositif de type 'tranchée' de dimensions $w = 22,5 \mu\text{m}$, $h = 127 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$.

Sur la Figure 2-23 nous pouvons observer le comportement attendu des courbes de courant et de potentiel d'écoulement. Les deux zones grisées au début et à la fin du graphique correspondent aux périodes d'établissement du courant ($R_{\text{ext}} = 0$) puis du potentiel d'écoulement ($R_{\text{ext}} = \infty$) comme valeurs de référence. À partir de $t = 900 \text{ s}$ la résistance extérieure est réglée à $100 \text{ M}\Omega$ puis changée toutes les 180 secondes pour suivre les valeurs du Tableau 2-5. Au fur et à mesure de l'augmentation de la résistance extérieure le courant récupéré décroît et le potentiel croît. Le maximum de puissance récupéré peut donc être déterminé.

Les mesures de puissance des dispositifs issus du substrat non oxydé, c'est à dire avec la présence d'un court-circuit entre les électrodes (voir section 2.5), étaient irrégulières et difficilement reproductibles. La puissance en sortie pour un flux de $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ne dépassait pas $2,5 \text{ nW}$.

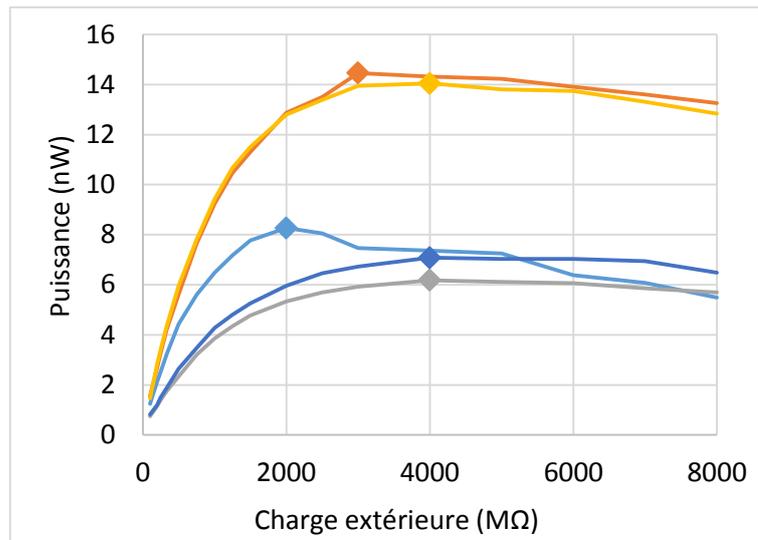


Figure 2-24 : Courbe de puissance des dispositifs oxydés en fonction de la charge du circuit extérieur pour cinq dispositifs de type "tranchée" de dimensions $w = 22,5 \mu\text{m}$, $h = 127 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$. La charge extérieure optimale varie entre 2 et 4 GΩ.

Pour le substrat oxydé la charge optimale (celle pour laquelle un maximum de puissance est récupéré) trouvée varie entre 2 et 4 GΩ, et la puissance en sortie entre deux dispositifs similaires peut varier d'un facteur 2, allant de 6,5 à 14,8 nW comme présenté à la Figure 2-24. En électricité la théorie des réseaux montre que le maximum de puissance correspond à une charge $R_{\text{ext}} = R_{\text{ch}}$, ce qui a été vérifié par Olthuis et al.[28]. Nous obtenons donc des valeurs de résistance du canal de l'ordre de 2-4 GΩ, nettement inférieures à celle donnée par la théorie ($R_{\text{ch}} = 63 \text{ G}\Omega$ pour un canal de 1 mm de long). Le court-circuit initial ayant été résolu par l'ajout de SiO_2 isolant, cette résistance plus faible pourrait provenir d'un phénomène de conductance supplémentaire de la couche de Stern, existant à basse concentration ionique et en nanofluidique [31], [82], [83].

2.7.EFFICACITÉ DE TRANSDUCTION

Le travail de thèse porte sur une étude comparative de la récupération d'énergie avec ou sans surface superhydrophobe dans les microcanaux, pas l'optimisation du rendement d'un microcanal de silicium. L'efficacité théorique de la transduction pour un microcanal à section rectangulaire, dont la dimension critique est grande par rapport à la longueur de la couche de Debye peut être déterminée théoriquement ainsi qu'expérimentalement. Pour cela il suffit de faire le ratio de la puissance électrique en sortie sur celle, hydraulique en entrée du dispositif.

$$\eta_{\text{transduction}} = \frac{P_{\text{max}}}{P_{\text{hydr}}} = \frac{P_{\text{max}}}{\Delta P Q} = \frac{I_{\text{str}} V_{\text{str}}}{\Delta P Q} \quad \text{Eq 2-7}$$

Pour une estimation théorique, dans le cas d'un canal rectangulaire tel que le nôtre, en revenant aux équations 1-6, 1-7 et 2-5 on obtient une estimation (en postulant $w \gg h$) :

$$\eta_{théorique} = \frac{12(\epsilon_0\epsilon_r)^2\zeta^2}{\sigma\mu h^2} \quad \text{Eq 2-8}$$

Les variables étant $\mu = 10^{-3}$ Pa.s viscosité dynamique de l'eau, $h = 22,5 \mu\text{m}$ dimension critique du canal, $w = 127 \mu\text{m}$. Compte tenu des paramètres du système, l'efficacité théorique du dispositif est de 0,35%. Cette efficacité peut paraître faible mais c'est attendu car nous procédons à cette étude dans des microcanaux aux dimensions relativement larges pour faciliter la réalisation de surfaces structurées superhydrophobes robustes.

Nous avons voulu déterminer expérimentalement l'efficacité de transduction de notre dispositif, en utilisant la formule de l'Équation 2-6. Cependant, si les mesures de courant et de potentiels étaient reproductibles, en revanche nous avons observé de fortes variations dans les mesures de la pression des canaux dans un flux donné.

Dispositif	A	B	C	Théorie
Pression	426	331	300	311

Tableau 2-6 : Pressions mesurées pour trois dispositifs de type 'tranchée' de dimensions $w=22,5 \mu\text{m}$, $h = 127 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$, et valeur théorique associée. La précision du senseur de pression est de 5 mbars.

Le Tableau 2-6 présente les pressions mesurées dans trois dispositifs similaires pour un flux de liquide de $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, ainsi que la pression théorique attendue calculée en utilisant l'équation 1-7. Dans notre géométrie les accès capillaires sont responsables de la majorité de la résistance hydraulique, les mesures ci-dessus correspondent à la mesure de pression en entrée du dispositif à laquelle est soustraite la pression due aux capillaires. La découpe des capillaires est précise à un millimètre près, générant une incertitude supplémentaire de 20 mbars. Nous pouvons observer une grande variation, allant jusqu'à 33%, de la pression mesurée pour des canaux dont les dimensions sont identiques. Cette variation est probablement due à l'accumulation de fragments de matière observée en entrée des canaux. Ces fragments obstruent partiellement le canal de certains dispositifs et peuvent fausser les mesures de pression qui ne correspondent plus à la mesure du canal propre.

Il nous est donc difficile de mesurer la différence de pression aux bornes du canal. Pour pouvoir déterminer la puissance hydraulique en entrée nous sommes donc revenus aux dimensions du canal expérimentalement mesurées. Nous avons donc utilisé la relation entre flux et pression dans un canal rectangulaire (équation 1-7) et l'avons introduite dans l'équation 2-6 pour obtenir :

$$\eta_{expérimentale} = \frac{P_{max}}{Q^2} \frac{wh^3}{a\mu L} \quad \text{Eq 2-9}$$

Avec P_{max} la puissance maximale mesurée, $Q = 200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ le flux généré par le pousse-seringue, $w = 127 \mu\text{m}$, $h = 22,5 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$ les dimensions du canal, et a le facteur de l'équation 1-7 calculé lui aussi avec les dimensions du canal. $\mu = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ est la viscosité dynamique de l'eau. L'efficacité maximale expérimentale que nous avons obtenue est de 0,014% pour une charge de $4 \text{ G}\Omega$, loin de celle de 1,3% obtenue par Mansouri et al. avec un GMA (Glass Microchannel Array) composé de 3 437 500 microcanaux de $10 \mu\text{m}$ de diamètre et 2 mm de long[70]. La faiblesse de l'efficacité s'explique par les dimensions plus grandes de notre canal et par les valeurs de potentiel d'écoulement mesurées. Même si leur valeur absolue est haute, elles sont inférieures d'un ordre de grandeur à celles que la théorie indique, ce qui explique que notre efficacité théorique de 0,35 % n'est pas atteinte.

Des problèmes récurrents de stabilité et de reproductibilité des mesures de potentiel d'écoulement nous ont contraints à des études qualitatives plus sommaires sur ce paramètre.

2.8.CARACTÉRISATION DES ÉLECTRODES

Le phénomène de transduction du courant ionique dans le fluide du microcanal vers un courant électrique dans le circuit externe est un aspect de la génération du courant d'écoulement dont le mécanisme général n'est pas encore élucidé. Les très faibles courants observés, les concentrations ioniques très faibles (pour l'électrochimie, où les concentrations sont en général de l'ordre de la mole) et l'espace confiné des récupérateurs de courant d'écoulement sont des éléments rendant complexe l'étude du passage du courant ionique au courant électrique.

La mise en mouvement du fluide dans un générateur de courant d'écoulement provoque un déséquilibre de charges et de concentrations ioniques entre les réservoirs amont et aval du dispositif. Les deux électrodes se retrouvent donc à des potentiels électrochimiques différents. Une fois le circuit électrique externe fermé, le courant observé peut donc être soit capacitif soit faradique.

- Dans le cas d'un courant capacitif, le courant correspond à un rééquilibrage du potentiel des deux électrodes par un mouvement de charge dans le métal sans échange d'électrons avec le fluide. Si le flux de liquide est maintenu constant, la différence de concentration ionique entre les réservoirs est elle aussi constante et le courant d'écoulement correspond à la décharge d'un condensateur, donc à une quantité finie de charges disponibles.
- Dans le cas d'un courant faradique, le courant électrique provient d'un échange d'électrons entre le milieu et le canal, donc à une réaction chimique à la surface des électrodes. Le système se comporte comme une pile à combustible et la quantité de charges disponible n'est limitée que par l'apport de nouveaux réactifs.

Notre objectif étant la réalisation d'un dispositif de génération de courant d'écoulement dans le cadre de la récupération d'énergie pour des systèmes autonomes, il est important de vérifier s'il existe une limite au courant pouvant être obtenu avec notre dispositif.

De nombreux dispositifs de récupération de courant d'écoulement ont été conçus en utilisant comme fluide des solutions de KCl et avec des macroélectrodes Ag/AgCl [28], [84]–[87]. Les électrodes Ag/AgCl ont pour avantage d'être non-polarisables, elles échangent très facilement des charges avec un milieu contenant KCl par la réaction réversible $Ag_{(s)} + Cl^- \leftrightarrow AgCl_{(s)} + e^-$. Leur utilisation permet donc de négliger les effets de polarisation d'électrodes pouvant limiter la récupération du courant d'écoulement. L'explication du courant d'écoulement comme étant un courant faradique issu de cette réaction dans ce type de systèmes semble la plus probable. En revanche en termes d'intégration ce type d'électrode est mal adapté. Des microélectrodes Ag/AgCl sont difficiles à réaliser[88] et ont des durées de vie très limitées à cause de la rapide dissolution de la fine couche d'AgCl, ce qui n'est pas compatible avec l'application visée[89]

Cependant, le phénomène de courant d'écoulement est aussi visible dans des dispositifs avec des électrodes de platine, d'or, de tungstène-titane, de platine-iridium, de molybdène[40], [48], [90] etc... et avec pour milieu de l'eau distillée donc sans présence de KCl. Les matériaux tels que le platine forment des électrodes dites polarisables. Ces électrodes échangent très difficilement des électrons avec le milieu environnant et se comportent théoriquement comme des condensateurs. Cependant, des expériences de récupération du courant d'écoulement à l'aide de microjets d'eau[46]–[48] ont révélé la génération d'hydrogène et d'oxygène en utilisant de l'eau distillée comme fluide, dans un système avec une électrode de cuivre et une électrode de platine-iridium. Duffin et al. suggèrent que cela provient de la réaction d'électrolyse de l'eau[46]. Cependant, en conditions normales la réaction d'électrolyse nécessite l'imposition d'une différence de potentiels de plusieurs volts pour avoir lieu, or le phénomène de courant d'écoulement est observable dans des situations où le potentiel d'écoulement en circuit ouvert est de l'ordre de la dizaine de millivolts[28].

Ce manuscrit ne prétend pas déterminer le mécanisme général de transduction du courant d'écoulement. Je me suis limité à des expériences simples visant à confirmer ou infirmer les différents comportements pouvant se passer. Cela nous permettra d'évaluer si les matériaux envisagés dans notre dispositif peuvent correspondre à l'utilisation à long terme dans le cadre de récupération d'énergie par courant d'écoulement. Les trois métaux envisagés sont le platine, le nickel et le cuivre. Le platine est un métal noble, très polarisable, stable, très peu réactif et souvent utilisé en électrocatalyse[91]. Le nickel est un matériau ayant aussi de bonnes propriétés d'électrocatalyse[92] de l'eau. Le cuivre est quant à lui un matériau peu onéreux et moins polarisable que les deux matériaux précédents.

L'étude que nous avons effectuée vise à répondre aux interrogations suivantes : Peut-on raisonnablement supposer que le courant observé dans notre dispositif est faradique donc adapté à la récupération d'énergie à long terme ? Les électrodes utilisées sont elles dégradées (oxydées) lors de la récupération du courant ? Peut-on déterminer leur résistance interfaciale pour obtenir le circuit équivalent ? (voir section 1.4)

Présence d'un courant autre que capacitif

Il est généralement considéré qu'une interface métallique peut transférer de manière capacitive une quantité de charges de l'ordre de $20 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, même si la nature, la cristallinité du métal et le milieu expérimental peuvent faire varier cette valeur[33], [49], [93].

La surface nominale des électrodes de notre dispositif est de $2,1\cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$. Nous pouvons donc estimer que la quantité de charge que peut échanger nos électrodes de manière capacitive est de l'ordre de 40 nC.

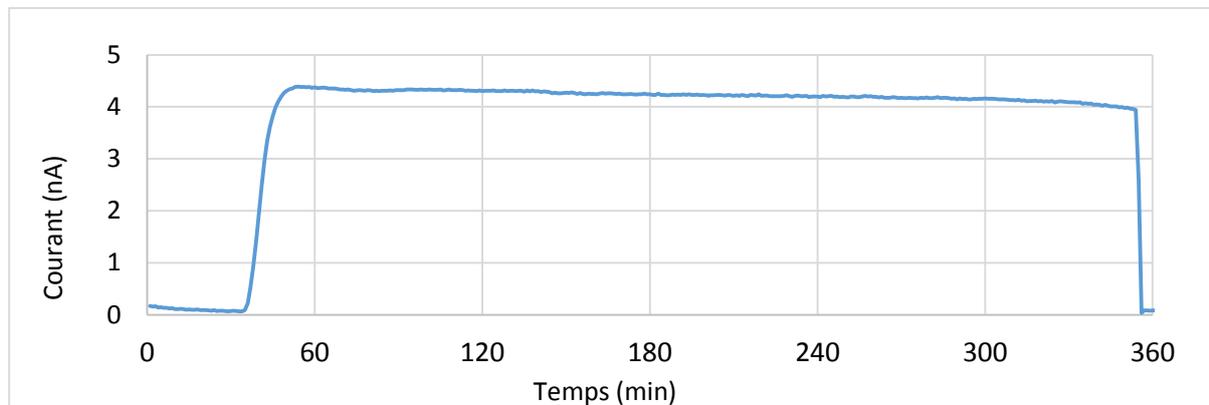


Figure 2-25 : Mesure de courant d'écoulement en réponse à un échelon de flux de $300 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ dans un dispositif de type "tranchée" de dimensions $w = 22,5 \mu\text{m}$, $h = 127 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$ avec électrodes de platine.

La quantité de fluide maximale que nous sommes en mesure de faire passer d'une seule traite dans notre dispositif fournit un courant d'écoulement $I_{str} \geq 4 \text{ nA}$ pendant 330 minutes. Un Coulomb valant $1 \text{ C} = 1 \text{ A}\cdot\text{s}$ cela correspond à une quantité de charges de $80 \mu\text{C}$, trois ordres de grandeurs supérieurs à la charge capacitive disponible dans les électrodes. Les électrodes utilisées dans cette mesure sont des électrodes de platine, le métal le plus proche d'une électrode polarisable idéale dont nous disposons.

- Au vu de ces résultats nous allons donc considérer que notre dispositif peut être assimilé à un générateur de courant et non un condensateur pour les trois matériaux envisagés, le platine étant le métal le plus susceptible d'agir comme un condensateur.

Chapitre 2

Absence de corrosion du cuivre

Dans le cas où le courant d'écoulement n'est pas d'origine capacitive il est d'origine faradique, c'est à dire ici issu d'une réaction d'oxydoréduction. Cette réaction se fait aux électrodes du système et peut impliquer le matériau des électrodes dans les réactifs. Ce dernier cas est dommageable pour la durée de vie du récupérateur parce que la réaction s'arrêtera alors lorsque toute l'électrode a été consommée. Le cuivre est le matériau le plus réactif que nous avons étudié, et le plus susceptible de se corroder si la réaction à l'origine du courant d'écoulement est une réaction faradique d'oxydoréduction impliquant l'électrode.

Après avoir récupéré en plusieurs expériences successives une quantité de charge de $100 \mu\text{C}$ au travers des électrodes de cuivre, les électrodes ont toujours un aspect non corrodé. La surface d'une électrode est de $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$ et le volume molaire du cuivre est de $7,11 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Si la réaction à l'origine du courant impliquait l'oxydation du cuivre, l'électrode serait recouverte de plus de 35 nm d'oxyde de cuivre(I) rouge ou de 17,5 nm d'oxyde de cuivre(II) noir qui seraient visibles à l'œil nu.

Nous pouvons donc considérer le cuivre comme étant stable dans notre système. Par extension, le nickel et le platine aussi car ce sont des métaux moins oxydables que le cuivre dans nos conditions expérimentales.

- En termes électrochimiques, les trois matériaux étudiés conviennent donc pour la récupération d'énergie par courant d'écoulement à long terme.

Détermination de la résistance interfaciale des électrodes

Un paramètre crucial des électrodes dans la récupération de courant d'écoulement est la résistance interfaciale du matériau. La résistance interfaciale d'une électrode quantifie sa polarisabilité, autrement dit la difficulté qu'elle a à échanger des charges avec le fluide avec lequel elle est en contact (section 1.4.1). Cette résistance est négligeable dans le cas des électrodes Ag/AgCl [28]. Cependant, comme vu précédemment ce type d'électrode n'est pas adapté à un dispositif intégré et à longue durée de vie ; l'utilisation de matériaux plus stables et donc plus polarisables implique d'intégrer cette résistance aux circuits électriques équivalents [40], [70], [90]. Le circuit électrique équivalent le plus simple correspondant à l'interface électrochimique d'une électrode est le suivant[33] :

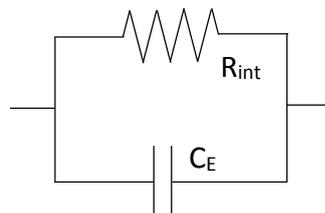


Figure 2-26 : Circuit électrique équivalent à l'interface électrochimique d'une électrode métallique.

- La résistance interfaciale R_{int} peut être déterminée par la caractérisation de la polarisabilité de l'électrode, ainsi que par l'étude des domaines de mesure du courant comme vu à la section 1.4.1.

Pour rappel, l'échange de charges à l'interface entre une électrode et un électrolyte est gouverné par l'équation de Butler-Volmer[33], [50] :

$$j_F = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha)F}{RT} dV \right] - \exp \left[-\frac{\alpha F}{RT} dV \right] \right\} \quad \text{Eq 2-10}$$

Avec j_F la densité d'échange de courant faradique, j_0 la densité d'échange de courant du matériau, α le facteur de symétrie entre oxydation et réduction et dV le surpotentiel appliqué. Nous considérerons le cas général d'une réaction symétrique ($\alpha = 0,5$) [33].

La première méthode de détermination de la polarisabilité des électrodes que nous avons utilisé est similaire à celle de Martins et al.[40] Deux fils métalliques d'une surface $A_E = 0,1 \text{ cm}^2$ sont insérés dans un réservoir rempli d'eau déionisée et éloignés de 2 cm l'un de l'autre. Les deux électrodes sont reliées à un sourcemètre (Keithley 2450). La mesure se fait par chronopotentiométrie, c'est à dire que le sourcemètre est réglé pour fournir un courant continu stable et la tension aux bornes des électrodes est mesurée en fonction du temps. Une

fois le régime stable atteint le surpotentiel issu des électrodes peut être mesuré et la densité d'échange de courant du matériau déterminée.

Dans la littérature, Wise, Angell et al.[49] ont mesuré la polarisation de différents matériaux d'électrodes sous forme de fils métalliques dans une solution saline par chronopotentiométrie. Les valeurs chiffrées des matériaux autres que l'or ne sont pas indiquées par Wise, Angell et al. Ils mentionnent que la rugosité de la surface de fils tréfilés peut varier d'un facteur 2 à 3 et que les mesures de la densité d'échange de courant montrent une grande variation (jusqu'à un facteur 2).

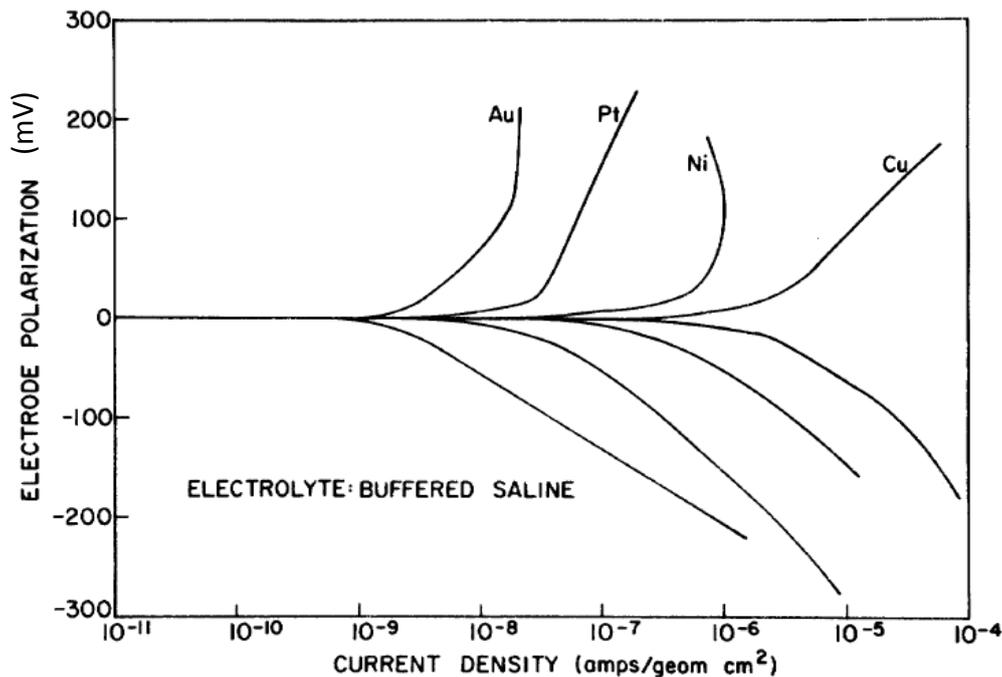


Figure 2-27 : Courbes de polarisation (en mV) de plusieurs métaux dans une solution saline (tiré de Wise, Angell et al.[49]) en fonction de la densité d'échange de courant imposée. Les valeurs exactes de densité d'échange de courant des matériaux ne sont pas disponibles à l'exception de l'or (cf Tableau 2-7).

Les caractéristiques d'un matériau peuvent aussi varier en fonction de la composition de la solution et de la face cristalline en contact avec l'électrolyte[33] ; cependant nous pouvons nous attendre à ce que qualitativement la densité d'échange j_0 augmente d'un ordre de grandeur à chaque changement de matériau Au \rightarrow Pt \rightarrow Ni \rightarrow Cu (Figure 2-27).

Dans nos expériences, les trois matériaux testés pour les électrodes sont le platine, le cuivre et le nickel. Nous nous attendons donc à avoir une densité d'échange de courant la plus faible pour le platine, puis d'un ordre de grandeur plus grand pour le nickel puis pour le cuivre. Les courbes de polarisation du platine et du cuivre que nous avons obtenues sont présentées à la Figure 2-28.

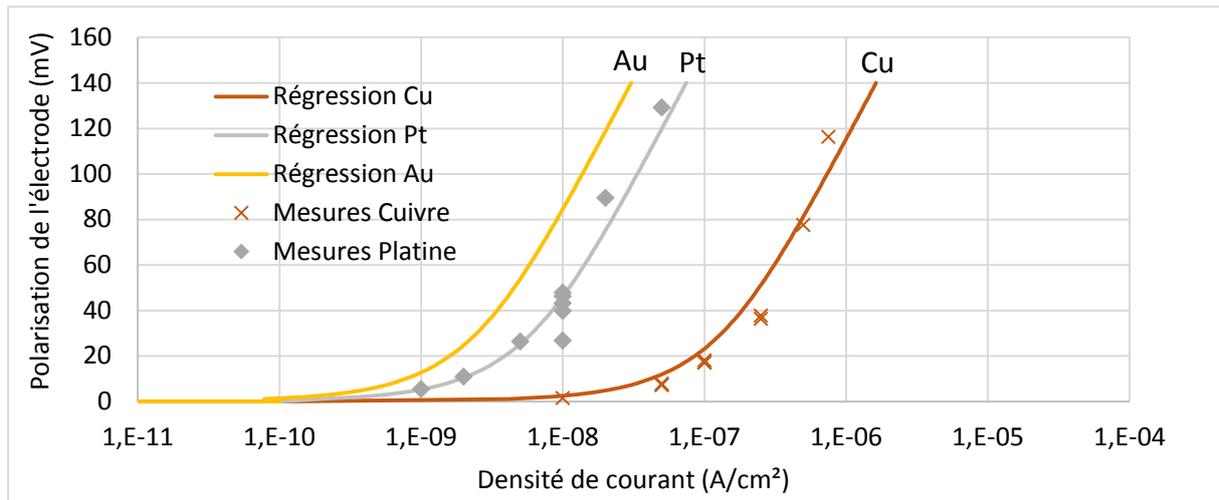


Figure 2-28 : Mesures de polarisation du platine (losange) et du cuivre (croix) et régressions selon l'équation de Butler-Volmer. Nous voyons que la polarisation des deux métaux suit bien le modèle de Butler-Volmer. La polarisation du nickel (non montrée) s'est révélée très instable et inexploitable.

Les résultats que nous avons obtenus montrent une polarisabilité plus faible du cuivre que du platine (c'est-à-dire que le cuivre échange plus facilement des électrons avec l'électrolyte que le platine). En extrayant la valeur de densité d'échange de courant correspondante, nous arrivons au Tableau 2-7, qui présente aussi la valeur obtenue pour le nickel, et celle pour l'or tirée de Wise et Angell[49].

Matériau	Au[49] (saline)	Pt	Ni	Cu
j_0 moyen (A.cm ⁻²)	$2 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$< 10^{-11}$ (instable)	$1,1 \cdot 10^{-7}$

Tableau 2-7 : Densité d'échange de courant de la littérature (Au) et tirées de nos données expérimentales (Pt, Ni, Cu).

Les valeurs de j_0 pour tous les surpotentiels sont plus faibles qu'escomptées mais cela peut être attribué à la faible concentration d'électrolytes dans l'eau déionisée. Qualitativement, nous retrouvons tout de même la tendance observée dans la littérature, c'est-à-dire une densité d'échange de courant de plus en plus importante dans l'ordre Au → Pt → Cu. En revanche les mesures effectuées avec le nickel ont montré une polarisation beaucoup plus importante que prévu, et qui continuait de croître sans se stabiliser quelle que soit la densité de courant imposée. En raison de cette polarisation excessive, nous n'avons pas pu caractériser correctement les électrodes de nickel et avons décidé d'arrêter les mesures avec ce matériau car les données électriques récupérées étaient inexploitables.

En se basant sur les valeurs de j_0 que nous avons obtenu (Tableau 2-7), nous pouvons conclure que le cuivre est plus approprié que le platine comme matériau d'électrode dans notre dispositif. En effet, il est moins polarisable ; le passage de courant ionique à courant électrique est donc plus aisé.

Chapitre 2

- Utilisation de la densité d'échange de courant pour le calcul de la résistance interfaciale des électrodes du système

Lorsque le surpotentiel est bas (inférieur à 50 mV), en partant de l'équation de Butler-Volmer (équation 2-9) j_F peut être linéarisé et approximé grâce au développement de Taylor-MacClaurin en :

$$j_F = \left(\frac{j_0 F}{RT} \right) dV \quad \text{Eq 2-11}$$

Avec R constante des gaz parfaits et T température en Kelvins. Pour une électrode de surface $A_E = 2,1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$ nous pouvons donc calculer la résistance interfaciale R_{int} d'une électrode[40] :

$$R_{int} \equiv \frac{dV}{I_F} = \frac{RT}{j_0 A_E F} \quad \text{Eq 2-12}$$

En reprenant les données du Tableau 2-7 nous obtenons donc

$$R_{int}(\text{Pt}) \approx 2,5 \text{ G}\Omega \quad \text{et} \quad R_{int}(\text{Cu}) \approx 114 \text{ M}\Omega.$$

Cette valeur de résistance interfaciale pour le platine pose cependant un problème de cohérence avec les résultats des mesures de puissance à la section 2.6. En effet, comme vu en section 1.4.1 en suivant le modèle de Martins et al.[40] il existe trois grands domaines de mesure du courant extérieur dans un dispositif de récupération de courant d'écoulement avec électrodes polarisables :

- 1) Si $2R_{int} \ll R_{ch}$ le courant aux bornes de l'ampèremètre en régime stationnaire est $I_{ext} = I_{str}$
- 2) Si $2R_{int} \approx R_{ch}$ le courant aux bornes de l'ampèremètre en régime stationnaire est $I_{ext} = I_{str}/2$
- 3) Si $2R_{int} \gg R_{ch}$ le courant aux bornes de l'ampèremètre en régime stationnaire est $I_{ext} = 0$

Si l'on se réfère aux résultats obtenus pour la mesure de puissance à la section 2.6 le canal possède une $R_{ch} \approx 2-4 \text{ G}\Omega$. Or les mesures de polarisabilité des électrodes effectuées précédemment nous donnent cependant $R_{int}(\text{Pt}) \approx 2,5 \text{ G}\Omega$ et $R_{int}(\text{Cu}) \approx 114 \text{ M}\Omega$. Cela implique que le dispositif avec électrodes de platine se trouve dans le domaine 2) alors que celui à électrodes de cuivre est dans le domaine 1).

Cependant, des mesures de courant d'écoulement avec des dispositifs similaires ayant des électrodes de platine ou de cuivre ont donné des valeurs de courant récupéré semblables, ce qui semble contredire cette hypothèse.

Afin de déterminer si le courant extérieur mesuré avec des électrodes de platine correspond bien au courant d'écoulement (domaine 1), nous avons décidé de faire des expériences avec des canaux de R_{ch} différents.

Il est possible de changer la résistance ionique du canal soit en modifiant la conductivité de la solution soit en changeant la longueur du canal. Le potentiel zêta (et donc le courant d'écoulement) étant dépendant de la concentration ionique des électrolytes dans le canal[28] même à faible concentrations[94], afin de garder les conditions expérimentales les plus similaires possibles au niveau électrochimique nous avons choisi de faire varier la longueur du canal.

Nous avons réalisé des dispositifs avec électrodes de platine avec des canaux allant de 20 à 2000 μm de long. Si la résistance interfaciale des électrodes est faible devant la résistance ionique du canal nous sommes dans le domaine 1). Dans ce cas le courant mesuré est bien le courant d'écoulement et ne dépend pas de la longueur du canal. Si le courant mesuré dépend de la longueur, cela signifie que $2R_{int} \approx R_{ch}$ et que le courant mesuré n'est qu'une fraction du courant d'écoulement. Les résultats de ces mesures sont présentés à la Figure 2-29.

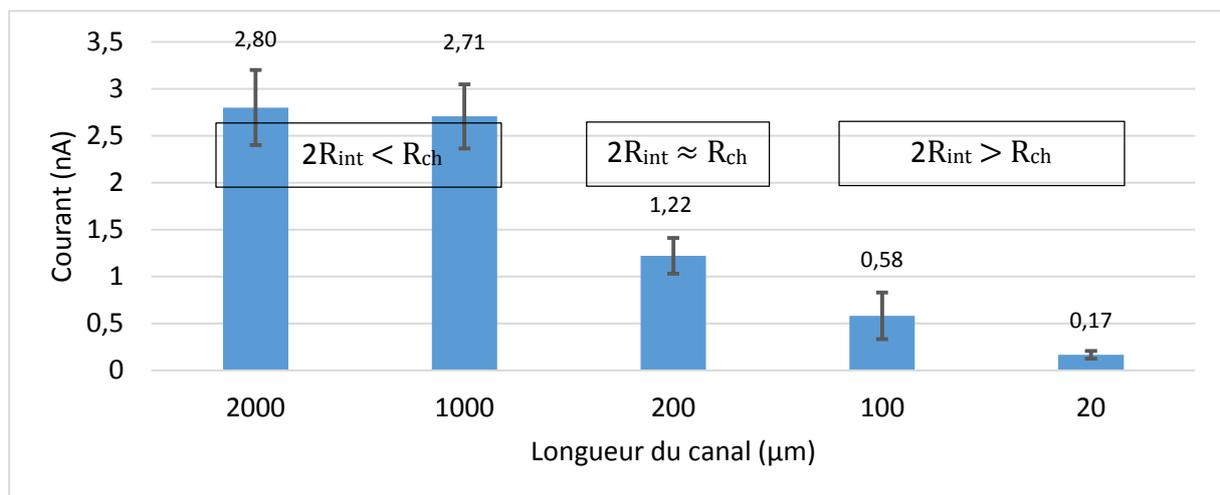


Figure 2-29 : Mesure du courant d'écoulement pour un flux de $200 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, pour un dispositif de type "tranchée" de dimensions $w = 22,5 \mu\text{m}$, $h = 127 \mu\text{m}$ avec électrodes de platine. Les longueurs du canal testées sont 2000, 1000, 200, 100 et 20 μm .

Nous avons observé des valeurs similaires de courant pour les canaux de 2 et 1 mm. En revanche le courant I_{ext} obtenu est divisé par deux pour une longueur de canal de 200 μm et continue de décroître au fur et à mesure de la réduction de la longueur (Figure 2-29).

- Dans un dispositif ayant des électrodes de platine, le régime où $2R_{int} \approx R_{ch}$ est visible pour un canal de 200 μm . Le canal de 1 mm de long est donc dans le domaine 1, mais à la limite du domaine nous permettant de considérer le courant observé comme étant égal au courant d'écoulement.

Incohérences dans les mesures de résistance ionique du canal et interfaciale des électrodes

Les trois expériences permettant d'obtenir des renseignements sur les paramètres électrochimiques du système donnent malheureusement des résultats incohérents.

- La mesure de puissance de la section 2.6 indique une résistance ionique du canal de 1mm $R_{ch}(1mm) \approx 2 \text{ à } 4 \text{ G}\Omega$.

- La mesure par chronopotentiométrie de la section précédente permet d'établir la résistance interfaciale des électrodes de platine $R_{int}(Pt) \approx 2,5 \text{ G}\Omega$.

- La résistance ionique d'un canal étant proportionnelle à sa longueur (équation 2-5) la détermination du domaine où le courant mesuré est $I_{ext} = I_{str}/2$ à la section précédente nous donne la relation $R_{ch}(200nm) \approx 2R_{int}(Pt)$, soit $R_{ch}(1mm) \approx 10R_{int}(Pt)$.

Or les mesures de chronopotentiométrie et de la puissance maximale nous donnent $R_{ch}(1mm) \approx R_{int}(Pt)$. En termes de cohérence nous avons donc un problème de sous-estimation de la résistance du canal ou une surestimation de la résistance interfaciale des électrodes. Nous avons une mauvaise connaissance de la rugosité et de l'état de surface des électrodes, et il existe des imprécisions inhérentes aux mesures de la polarisation des électrodes[49]. De plus, il est possible que le frottement des électrodes sur les parois de silicium lors de l'introduction détruise partiellement la couche d'oxyde protectrice ajoutée à la section 2.5, résultant en un court-circuit plus faible, mais présent. Dans les deux cas, les macro-électrodes sont probablement la cause de ces incohérences.

Les électrodes étant liées à la géométrie de notre dispositif, c'est un des arguments qui nous ont poussés à changer de dispositif et à utiliser des électrodes microfabriquées en or. Ce matériau a en effet été caractérisé par Martins et al. en 2013[40] pour la mesure de courant d'écoulement dans l'eau distillée.

2.9.LIMITES DU DISPOSITIF

OBSTRUCTION DU CANAL

Nous avons observé de manière récurrente l'apparition et l'accumulation de fragments de matière transparente à l'entrée du canal. Ces fragments ont pour effet de modifier la résistance fluidique du microcanal et d'augmenter fortement la pression nécessaire pour obtenir un flux donné et dépasse les limites de la solidité du dispositif. Il est possible que ces obstructions proviennent d'une dégradation de la paroi interne des capillaires d'accès ou des fragments du vérin du pousse-seringue. Il n'a pas été possible de déloger ces fragments en inversant le flux, ce qui a résulté en une durée de vie limitée des dispositifs. La répétabilité entre différents dispositifs et le fait que le masque permet de réaliser vingt dispositifs par substrat a permis de changer régulièrement de dispositif lorsque celui en utilisation était trop dégradé. Cependant, cette situation n'est pas compatible avec le but d'obtenir un récupérateur d'énergie robuste envers le temps et est un des facteurs ayant motivé le changement vers un second dispositif avec des accès sans capillaires de silice.

ACCRÉTIONS SUR LES ÉLECTRODES MACROSCOPIQUES

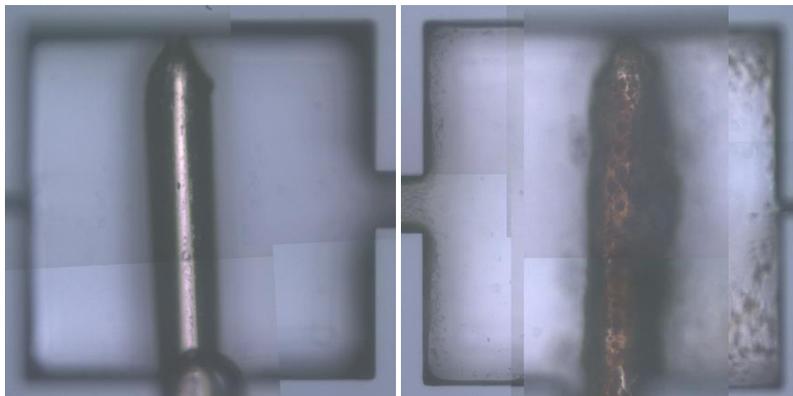


Figure 2-30 : Image au microscope optique d'une électrode de platine neuve (gauche) et dégradée (droite) après plus de vingt mesures de courant d'écoulement.

Une autre limitation du dispositif a été la dégradation des électrodes (Figure 2-30). Après une dizaine de mesures de récupération de courant ou de potentiel un dépôt d'aspect brun a tendance à se former sur les électrodes. Ce phénomène a eu lieu, de manière irrégulière, sur les électrodes de platine et de cuivre avec un aspect similaire. Le dépôt a lieu sur les deux électrodes du système mais de manière plus légère sur celle en amont.

Une fois le dépôt formé le courant d'écoulement observé devient très faible et instable (Figure 2-31). Ce dépôt ne semble pas correspondre à l'oxydation d'une des électrodes lors de la récupération du courant d'écoulement car il a lieu sur les deux électrodes. Au vu de la couleur orangée il s'agit probablement d'une pollution issue de fragments des accès capillaires. En règle générale, les dispositifs pouvaient être utilisés plusieurs dizaines de fois avant que la pollution ne soit trop importante.

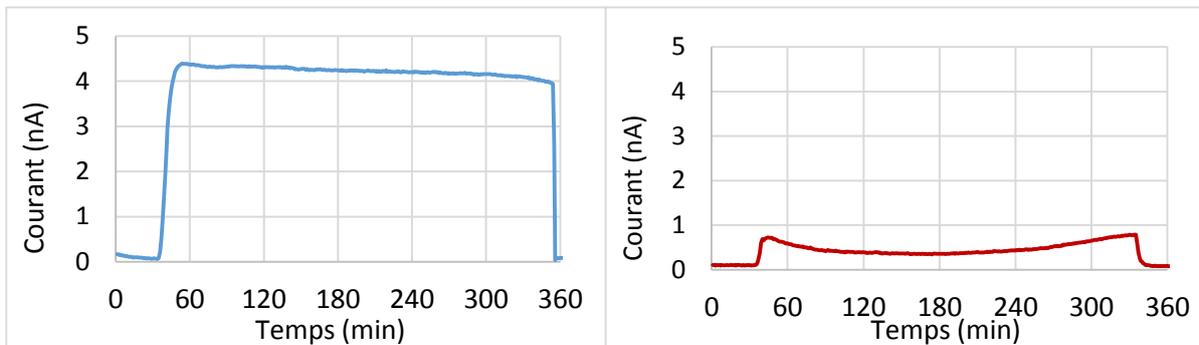


Figure 2-31 : Courant d'écoulement obtenu avec un échelon de flux de $300 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ avec des électrodes de platine propres (gauche) et dégradées (droite).

CONCLUSIONS SUR LE DISPOSITIF

Le dispositif à canaux verticaux nous a permis de valider notre capacité à générer et à observer le phénomène de courant d'écoulement et de caractériser en partie les matériaux utilisés dans notre technologie. Cependant, des limitations se sont révélées dans plusieurs aspects de la technologie utilisée, notamment à cause des accès par capillaires, qui semblent être la cause d'obstruction de l'entrée du canal et de dégradation de la surface des électrodes. De plus, l'utilisation d'électrodes macroscopiques et leur méthode d'insertion implique des incertitudes sur leur position, leur taille et leur surface effective puisque la rugosité est inconnue. Les tentatives de caractériser leurs propriétés électrochimiques ont aussi donné des résultats peu probants. Enfin, comme il sera visible au chapitre 3 les mauvaises visibilitées de l'état des parois du canal et de l'état de mouillabilité des nanostructures développées pour rendre les parois superhydrophobes sont aussi des arguments qui nous ont conduits à développer un second dispositif, à canaux horizontaux.

2.10. FABRICATION D'UN DISPOSITIF À CANAUX HORIZONTAUX

2.10.1. INTRODUCTION

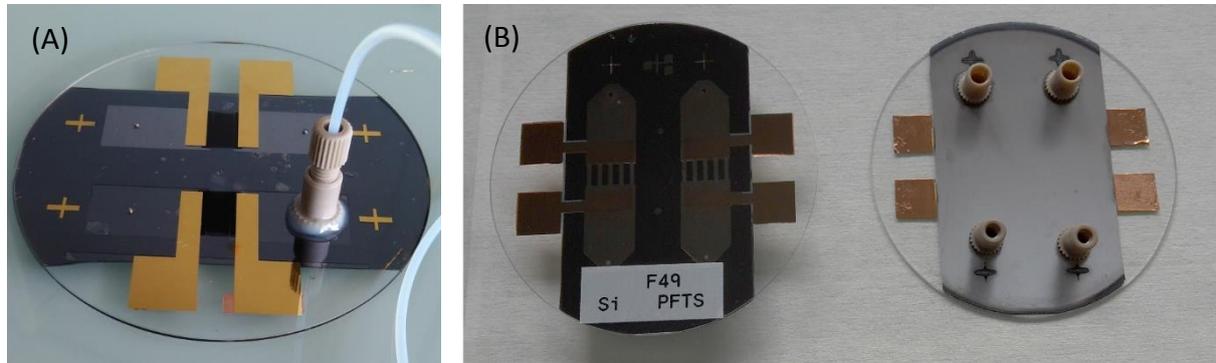


Figure 2-32 : Prototype initial (A) et final (B) du dispositif à canaux horizontaux. Des modifications de la forme des électrodes, la scission du canal, la création de "mesas" sur le long des électrodes et le déplacement des nanopores de connexion ont fait partie des évolutions du procédé de microfabrication de (A) à (B).

Le premier dispositif fabriqué, à canaux verticaux, nous a permis de valider notre capacité à observer le courant d'écoulement. Il nous a fourni de plus une connaissance approfondie de l'état de surface des matériaux à l'issue des processus de fabrication. En revanche, la réalisation d'une surface superhydrophobe avec cette géométrie s'est révélée peu concluante (voir section 3.2) de par l'impossibilité de vérifier si la surface travaillée était effectivement superhydrophobe. Ainsi, pour la suite de l'étude et le développement d'une surface superhydrophobe, nous avons créé un second dispositif dont tous les paramètres sont maîtrisés (Figure 2-32).

2.10.2. CONCEPTION INITIALE

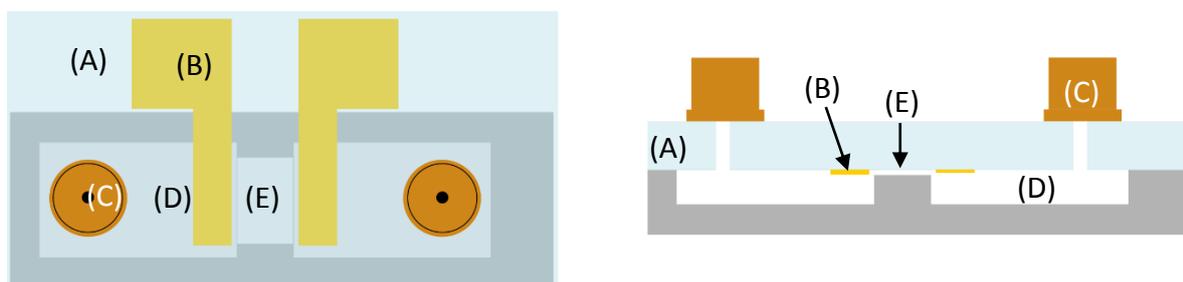


Figure 2-33 : Schéma présentant une vue de haut (gauche) et une coupe du côté (droite) de la conception initiale du dispositif. Les éléments indiqués sont le capot de pyrex (A), microélectrodes d'or (B), nanopores d'accès microfluidique (C), réservoirs (D) et microcanal (E).

Plusieurs limitations du premier dispositif peuvent être attribuées aux accès capillaires. Nous avons donc décidé de faire les accès par le haut du dispositif, en forant un trou dans le capot de pyrex et en assemblant un système de nanopores afin de relier directement les réservoirs d'entrée et de sortie à de la connectique microfluidique (Figure 2-33). Pour le canal nous avons décidé de nous orienter vers une géométrie de type 'thin slit' car nous avons

Chapitre 2

estimé plus important d'avoir une vision claire de l'état de la surface fonctionnalisée que d'avoir une structuration de l'intégralité du canal. Il serait possible d'obtenir un canal entièrement structuré en remplaçant le substrat de pyrex par un second substrat de silicium structuré. Nous avons en outre opté pour des électrodes microscopiques afin de mieux contrôler leur surface effective.

CHOIX DES MATÉRIAUX

SILICIUM ET PYREX

Nous avons conservé les mêmes matériaux pour le second dispositif afin de pouvoir profiter de la caractérisation effectuée à l'aide de l'appareil précédent et des processus déjà développés. Le canal est donc de nouveau réalisé dans du silicium et scellé par un capot de pyrex transparent.

MATÉRIAUX POUR LES ÉLECTRODES

Nous avons procédé dans le dispositif précédent à l'étude de différents métaux comme matériaux pour les électrodes (section 2.8). Cela a montré que la détermination de leurs caractéristiques électrochimiques est difficile dans des milieux à faible concentration ionique comme ceux des expériences de récupération du courant d'écoulement. Cependant, garder un faible concentration ionique est important pour limiter la polarisation des électrodes et maximiser le courant et le potentiel récupéré [70]. J'ai décidé de passer à des microélectrodes intégrées d'or dont la taille est connue afin de limiter les incertitudes sur les paramètres électrochimiques. En effet ce matériau a été caractérisé expérimentalement par Martins et al.[40] et la résistance d'accès au dispositif peut donc être déterminée de façon plus précise.

CHOIX DES DIMENSIONS

CANAL

Nous avons vu que notre montage expérimental est capable de mesurer un courant électrique de l'ordre du nanoampère de manière fiable. Pour rester dans l'ordre de grandeur du dispositif précédent la profondeur des canaux (cette fois la dimension critique) est de 10 μm , et nous allons faire un canal ayant une largeur de plusieurs ordres de grandeurs supérieure à la profondeur. Dans ces conditions, comme vu à l'équation 1-10 l'équation du courant d'écoulement appropriée devient :

$$I_s \cong \frac{12\varepsilon_0\varepsilon_r}{h^2} \xi Q \quad \text{Eq 2-13}$$

En supposant un potentiel zêta de 50 mV, il faut un flux de l'ordre de $100\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ pour observer un courant de l'ordre de 10 nA. Afin de rester en flux laminaire, nous souhaitons maintenir le nombre de Reynolds à $Re = 0,1$.

En se basant sur l'équation 2-2 de la section 2.4 nous pouvons dimensionner la largeur w du canal :

$$Re = V * \frac{L}{\nu} \leftrightarrow 0,1 = \frac{Q}{w*h} * \frac{h}{\nu} \leftrightarrow w = \frac{10*Q}{\nu} \quad \text{Eq 2-14}$$

Avec $\nu = 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, pour un flux de l'ordre de $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ (donc de $10^{-9} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) nous obtenons une largeur de canal w de l'ordre de 1 cm, c'est donc la dimension que nous avons choisi. Chaque électrode de notre dispositif a une surface de $0,5 \text{ cm}^2$ (1 cm de large et 0,5 cm de long). La résistance d'accès d'une électrode d'or a été caractérisée par Martins et al.[40], nous arrivons donc à $R_E = 3,2 \text{ M}\Omega$ pour une électrode de notre système. Afin de se trouver dans le régime permettant d'observer le courant d'écoulement de manière stable[40] il est nécessaire que la résistance ionique du canal R_{ch} soit supérieure d'au moins un ordre de grandeur à $2R_E$ soit de l'ordre de $100 \text{ M}\Omega$.

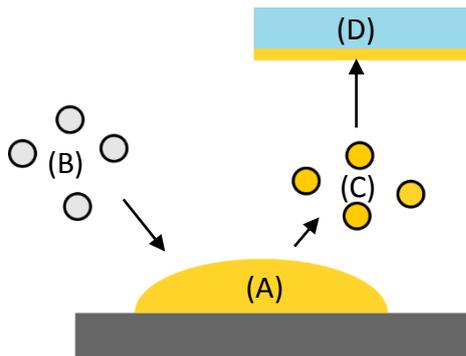
La résistance ionique du microcanal peut être exprimée par $R_{ch} = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{A}$ avec L longueur du canal, A sa section et σ la conductivité du fluide (ici $\sigma_{\text{EDI}} \leq 0,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ mesurée expérimentalement)

La longueur minimale nécessaire pour que le canal de notre dispositif soit assez résistif pour que le courant d'écoulement soit mesurable est donc donnée par :

$$L_{min} = \sigma * A * R_{ch} = 0,1 \text{ mm} \quad \text{Eq 2-15}$$

La longueur du canal choisie a finalement été de 5 mm pour pouvoir négliger les inhomogénéités de bords qui peuvent avoir lieu lors de la structuration. Cela implique cependant des valeurs de potentiel d'écoulement théoriques très élevées. Nous nous sommes donc concentrés sur les mesures de courant. Les réservoirs ont été faits suffisamment longs pour que les électrodes soient entièrement visibles hors des nanopores servant d'accès au travers du verre. Les dimensions choisies permettent de placer deux dispositifs sur un même substrat de silicium.

Le procédé de dépôt des électrodes utilisé est le dépôt par pulvérisation cathodique (sputtering), dont la Figure 2-34 donne un résumé.



La cible de métal (A) est bombardée par des ions d'Argon (B), provoquant l'éjection d'atomes du métal (C), qui vont ensuite se déposer sur la surface du substrat exposé (D).

Figure 2-34 : Principe général du procédé de déposition par pulvérisation cathodique (sputtering).

Le substrat utilisé est un substrat CORNING 7740 de 1 mm d'épaisseur. Les électrodes déposées dessus sont constituées d'une couche de titane de 20 nm d'épaisseur sous une couche d'or de 100 nm d'épaisseur. La sous couche de titane est nécessaire car elle permet une meilleure adhésion à la surface de pyrex. L'épaisseur totale des électrodes est de 120 nm, ce qui n'a pas d'impact sur le collage anodique sur le substrat de silicium. Le procédé final de fabrication des électrodes est visible en Figure 2-35.

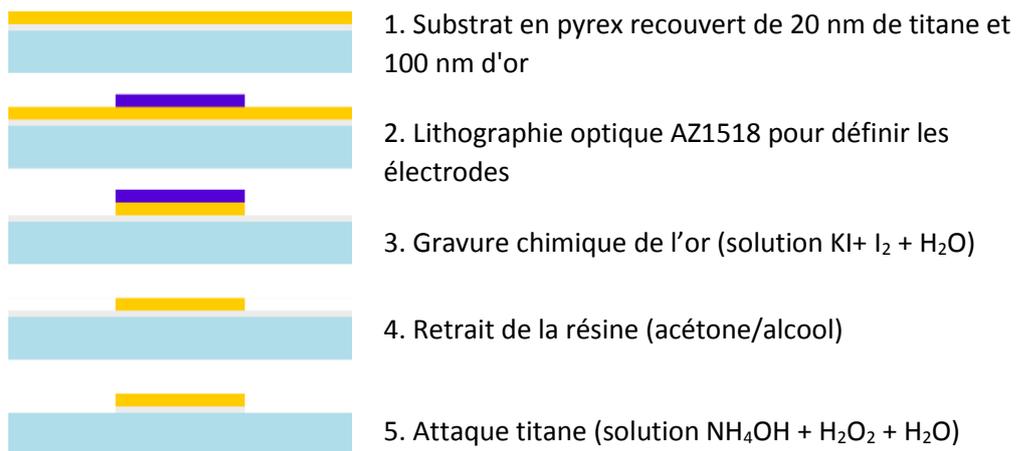


Figure 2-35 : Procédé de fabrication des microélectrodes d'or.

Après dépôt des électrodes, le substrat de pyrex est percé à l'aide de forets diamantés de 1 mm de diamètre.

SUBSTRAT DE SILICIUM

Nous avons utilisé les mêmes paramètres de gravure que dans le premier dispositif pour le résinage avec la résine AZ15nXT (Tableau 2-1) et notre procédé Bosch (Tableau 2-2). Le seul changement est le nombre de cycles de gravure, qui est de 120 à 140 pour la gravure de 100 μm et de 17 à 19 pour la gravure des canaux de 10 μm . (la même variabilité est présente puisqu'inhérente à la machine, et la vitesse de gravure dépend de la taille des motifs).

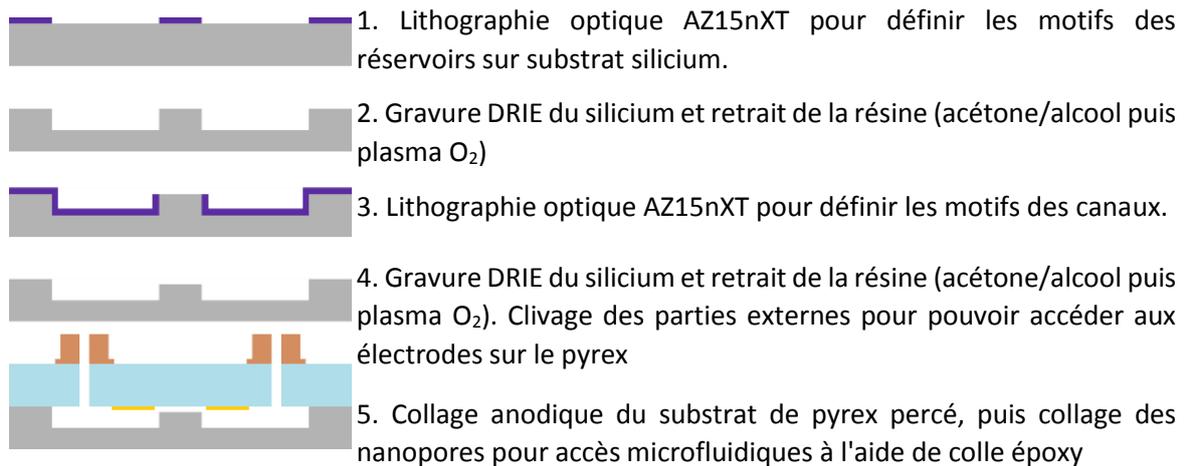


Figure 2-36 : Description schématique du procédé initial de fabrication du dispositif à canaux dit 'thin slit'.

La première gravure est celle des réservoirs d'une profondeur de 100 μm afin d'éviter la génération d'un courant d'écoulement à ce niveau. La seconde gravure (étape 3 de la Figure 2-36) est celle des canaux d'une profondeur de 10 μm . La présence de motifs déjà gravés dans le silicium génère des irrégularités dans l'épaisseur de la couche de résine, qui n'ont cependant pas d'impact sur la révélation des motifs. Les parties externes du substrat sont ensuite clivées pour que les électrodes déposées sur le substrat de pyrex soient accessibles (cf étape A4 de la Figure 2-40). Le collage anodique avec le substrat de pyrex est effectué similairement au premier dispositif.

PROBLÈMES RENCONTRÉS

- Perçage des accès

En dépit de l'utilisation de mèches diamantées, le perçage de quatre trous dans le substrat de pyrex a souvent résulté en une cassure du substrat. La fréquence de ces cassures augmentant avec l'usure des forets, nous avons considéré qu'il était nécessaire de modifier le procédé, et de créer les accès par la face arrière par gravure du silicium par procédé Bosch.

- Flambement du microcanal lors du collage



Figure 2-37 : Flambement du canal observé (gauche) et solution mise en place (droite). La déformation et le collage du substrat (gauche) sont évités en scindant le canal en 5, avec des supports empêchant la déformation.

Le premier collage anodique effectué a conduit à un flambement du canal et à un collage partiel du milieu du canal (Figure 2-37). Afin d'éviter ce problème, nous avons décidé de fractionner le canal de 1 cm de large en dix canaux de 1 mm de large écartés de 100 μm , les supports inter canaux permettant d'éviter la déformation du canal. Le rapport w/h de chaque canal restant de 100 l'approximation à deux plaques parallèles infinies reste valide. Aucun autre paramètre du système n'est impacté par cette modification.

- Déformation du canal à pressions moyennes

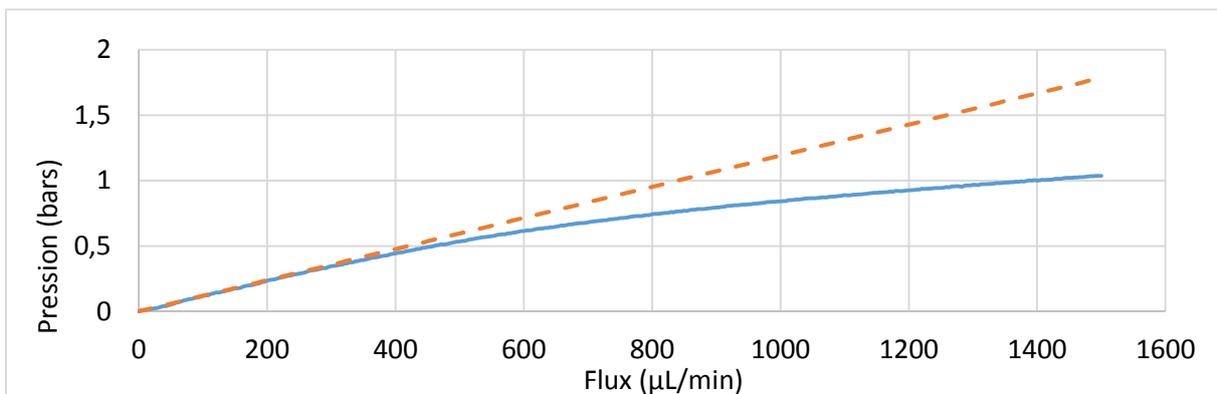


Figure 2-38 : Courant mesuré (trait) et extrapolation à partir des flux bas (tirets) en fonction du flux.

Lors de la caractérisation des premiers dispositifs assemblés, le courant d'écoulement observé était non linéaire dès que le flux dépassait approximativement les 300 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. L'étude de la courbe de pression en fonction du flux a permis de déterminer que la pression observée croissait moins rapidement qu'attendu (Figure 2-38). La surface interne du canal étant en silicium, il est peu probable que ce phénomène soit dû à un glissement aux parois du canal à haute pression. Une autre hypothèse est la déformation du canal.

En utilisant l'équation de Hagen-Poiseuille reliant le flux et la pression dans un canal rectangulaire en écoulement de Poiseuille, nous pouvons remonter à la hauteur du canal :

$$Q = \frac{h^3 w \Delta P}{12 \eta L} \leftrightarrow h = \left(\frac{12 \eta L}{w \Delta P} Q \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq 2-16}$$

Avec h hauteur du canal, w sa largeur, L sa longueur, $\eta = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ viscosité dynamique de l'eau.

Pour un canal de profondeur $10,4 \mu\text{m}$ mesurée avant collage anodique la pression observée à $1500 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ correspond à une hauteur équivalente de canal de $13,6 \mu\text{m}$. On observe aussi l'apparition de franges d'interférence au niveau des supports entre les canaux, devant correspondre à une cassure du collage anodique à ces endroits. Cette hypothèse est corroborée par l'utilisation d'un palpeur sur la face silicium du dispositif au niveau des canaux, qui montre une déformation de plusieurs microns lors de l'application du flux. Cette déformation est un phénomène distinct de la rupture du collage anodique à basse pression, que nous avons observé principalement dans le cas de microcanaux recouverts de silane.

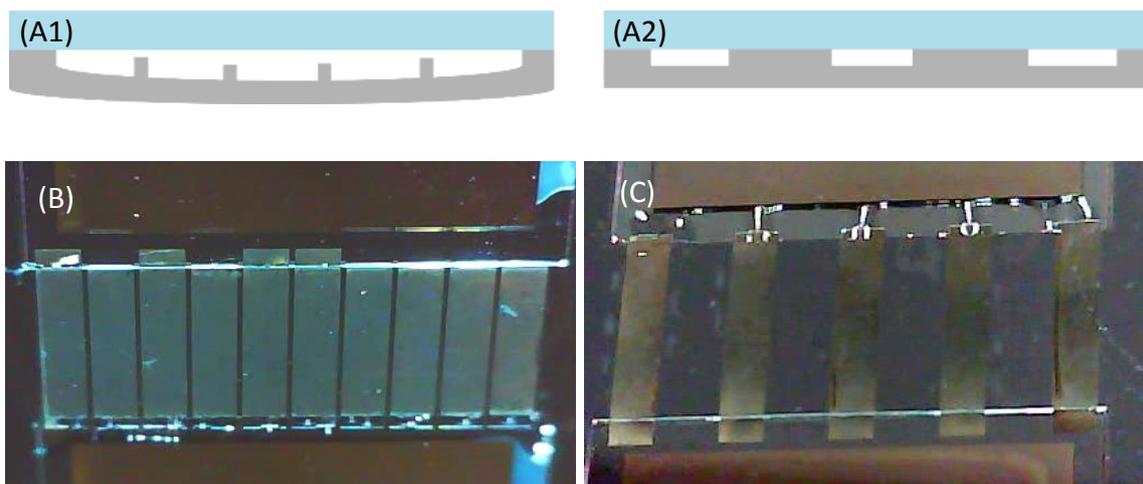


Figure 2-39 : (A) Schéma représentant une coupe des canaux avec la déformation observée (A1) et solution mise en place (A2). (B) photographie de haut de la géométrie à 10 canaux. (C) photographie de haut de la géométrie à 5 canaux.

Afin de remédier au problème de déformation, le nombre de canaux a été divisé par deux, passant de 10 à 5 afin qu'une surface de silicium suffisamment grande existe entre chaque canal pour que le collage anodique se fasse de manière solide. Chaque canal devient donc séparé du suivant de $1,2 \text{ mm}$ au lieu de $100 \mu\text{m}$ (Figure 2-39).

La division du nombre de canaux implique la multiplication par deux de la résistance ionique théorique du canal et du nombre de Reynolds qui reste néanmoins de l'ordre de grandeur de $Re \sim 0,1$.

- Court-circuit et diffusion des électrodes

Les premières mesures de potentiel d'écoulement n'ont abouti qu'à l'observation de potentiels de l'ordre du millivolt, ce qui correspondrait à un canal dont la résistance ionique serait de l'ordre de 100 K Ω , alors que la résistance théorique du canal est de plusieurs gigaohms. Nous avons voulu déterminer si le problème de court-circuit entre les électrodes du premier dispositif s'était répété ou si la résistance ionique était véritablement plus faible.

Une mesure expérimentale de résistance du canal rempli d'eau en utilisant le Keithley 6430 en mode Ohmmètre a bien montré une résistance de l'ordre de 100 K Ω . Cependant, une seconde mesure effectuée avec le dispositif vidé et séché montre une résistance similaire. Le « court-circuit » de l'ordre de 100 k Ω n'est donc pas dû au canal mais au silicium non dopé avec lequel les électrodes en or sont en contact.

I_{str} généré (court circuit)	≈ 10 nA
V_{str} observé (circuit ouvert)	≈ 1 mV
V_{str} attendu (circuit ouvert avec résistance en parallèle de 100 K Ω)	≈ 1 mV
V_{str} observé (dispositif modifié)	≈ 1 V

Tableau 2-8 : Potentiel d'écoulement correspondant à un courant de 10 nA.

Lors du collage anodique, les électrodes en or déposées sur le substrat de pyrex entrent en contact avec le substrat de silicium. Elles sont soumises à une haute température (350 °C) pendant plusieurs heures et à une grande différence de potentiel (1200 V). Cela a deux conséquences physiques :

- Une diffusion des atomes d'or au sein de la matrice de pyrex, générée par le gradient de potentiel appliqué et le déplacement des charges.
- Une diffusion thermique des atomes d'or dans le silicium et la matrice de pyrex, causée par la haute température.

L'augmentation de la surface de l'électrode effectivement au contact du silicium (par la diffusion thermique) est donc l'hypothèse la plus probable de la cause du court-circuit.

Pour éviter ce phénomène le masque des réservoirs a été modifié afin que le silicium soit gravé au niveau des électrodes (formant des « mesas ») et qu'il n'y ait plus de contact entre l'électrode et le silicium. L'espace entre silicium et électrode est ensuite bouché par de la colle époxy. Cela a permis de retrouver la présence de potentiels d'écoulement de plusieurs volts (Tableau 2-8).

2.11. MICROFABRICATION FINALE

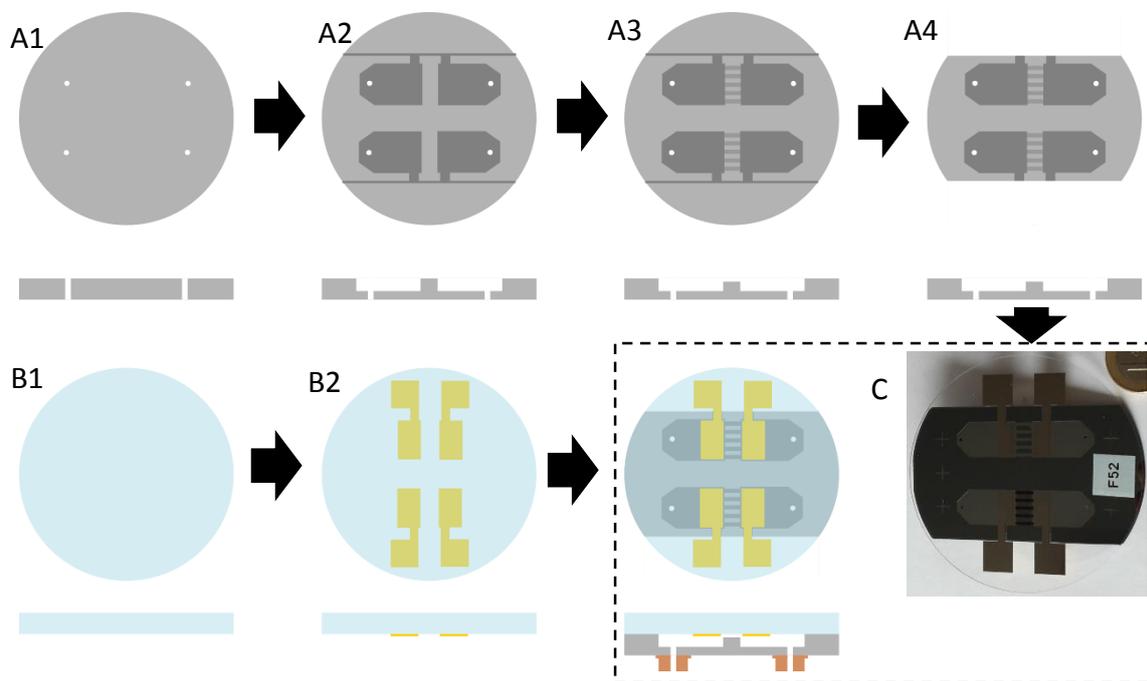


Figure 2-40 : Description schématique du procédé de fabrication final (A et B) et photographie du dispositif assemblé (C).

Les étapes de la réalisation du dispositif sont présentées à la Figure 2-40. Le substrat de silicium subit trois gravures DRIE successives (A1-A3) permettant de réaliser respectivement les accès (gravure $360\ \mu\text{m}$), les réservoirs ($100\ \mu\text{m}$) et les canaux ($10\ \mu\text{m}$). Toutes les étapes de résinage et de gravures DRIE sont réalisées avec les paramètres des Tableau 2-1 et 2-2 (section 2.2). Les flancs du substrat sont ensuite clivés (A4) selon le guide de clivage creusé lors de la gravure des réservoirs. Les électrodes d'or sont réalisées selon le procédé indiqué Figure 2-35. Les deux substrats sont ensuite scellés par collage anodique. Les mesas des électrodes sont bouchées à l'aide de colle époxy, et les accès par nanopores collés de la même manière.

2.12. CARACTÉRISATION DU DISPOSITIF À CANAUX HORIZONTAUX

Chaque cycle de gravure effectuée par notre procédé Bosch correspond à une profondeur de 400 à 500 nanomètres, c'est donc la précision avec laquelle les microcanaux peuvent être gravés. La profondeur des microcanaux est mesurée à l'aide d'un profilomètre Dektak XT (Brucker), et une différence de profondeur de 200 nm entre le canal le plus proche du centre du substrat et celui le plus éloigné a été observée. La dimension des canaux étant légèrement différente dans les limites de notre précision, leur profondeur sera indiquée pour

les résultats des mesures électriques. La gravure des réservoirs correspond à une profondeur de $100 \pm 0,5 \mu\text{m}$.

La surface des murs du canal représentant moins de 1% de la surface du canal, le problème d'inhomogénéité dû au scalloping de la surface (section 2.3.2) est négligeable dans le second dispositif.

2.13. CONFIRMATION DE LA DÉTECTION DU COURANT D'ÉCOULEMENT

RESULTATS ATTENDUS

Nous avons utilisé les mêmes matériaux que pour le premier dispositif, cependant la fraction des parois du canal en pyrex représente ici 50% de la surface totale. Même si ce matériau possède des propriétés physicochimiques proches de celles de l'oxyde natif de silicium, elles ne sont pas a priori exactement semblables donc une certaine variabilité peut être attendue. Nous allons nous baser sur le potentiel Zêta de notre matériau après gravure DRIE. La valeur obtenue à la section 2.4 est $\zeta = -41,4 \pm 3,2 \text{ mV}$. En reprenant l'équation 2-13, pour un flux de $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ nous pouvons estimer le courant d'écoulement théoriquement obtenu à $I_{\text{str}} = 11,5 \pm 0,9 \text{ nA}$.

RESULTATS OBTENUS

COURANT

Le premier dispositif que nous avons réalisé a donné un courant d'écoulement de 17,8 nA pour un flux de $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, ce qui correspond à un potentiel zêta de -56,8 mV. C'est une valeur qui correspond à l'ordre de grandeur attendu pour les matériaux utilisés mais différente de celle estimée grâce au premier dispositif. Les deux dispositifs ayant des valeurs similaires, nous avons tout d'abord considéré que la différence était due à la variation de proportion de surface du pyrex dans le dispositif 'thin slit' par rapport à la première technologie. Cependant, la réalisation ultérieure d'autres dispositifs a donné des valeurs de zêta fortement différentes (cf Tableau 2-9) mais toujours cohérente entre les deux dispositifs d'un même substrat.

Identifiant substrat	F1	F13	F49
Courant (nA)	15,8	18,2	7,3
Potentiel zêta (mV)	-62,6	-72,1	-28,9

Tableau 2-9 : Courant d'écoulement et potentiel zêta équivalent obtenu pour un flux de $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ pour trois substrats différents (état stable de la silice).

L'hypothèse que nous avons privilégiée est qu'une charge résiduelle issue de la différence de potentiel appliquée pendant le collage anodique influence la charge effective des microcanaux. Il est à noter que ce phénomène ne semble pas avoir eu lieu dans les substrats des dispositifs à canaux verticaux, potentiellement grâce à l'absence de grandes zones de pyrex non en contact avec le silicium.

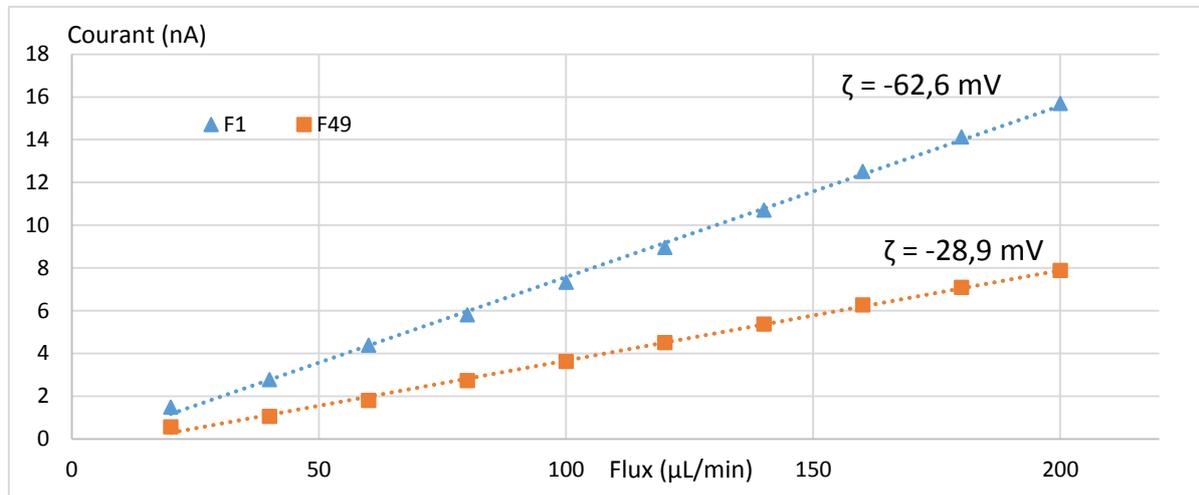


Figure 2-41 : Courant d'écoulement de deux dispositifs à canaux de type 'thin slit' face à un échelon de flux de 20 à 200 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Chaque dispositif consiste en 5 canaux en parallèles de dimensions $h = 10 \mu\text{m}$, $w = 1 \text{ mm}$, $L = 5 \text{ mm}$.

Nous ne sommes pas parvenus à empêcher ce phénomène pour les microcanaux 'thin slit'. Cependant, les deux dispositifs d'un même substrat ont toujours eu des caractéristiques similaires, nous pouvons donc considérer que cette charge résiduelle est constante sur tout le substrat de silicium. Nos procédés de réalisation de la surface superhydrophobe (section 3.6) nous permettent de structurer si besoin un seul des deux dispositifs d'un substrat. Une étude comparative entre les deux dispositifs d'un même substrat reste donc valide car le niveau de charge est constant. Le courant d'écoulement obtenu pour chaque substrat individuellement est linéairement dépendant du flux (Figure 2-41) et répétable.

POTENTIEL

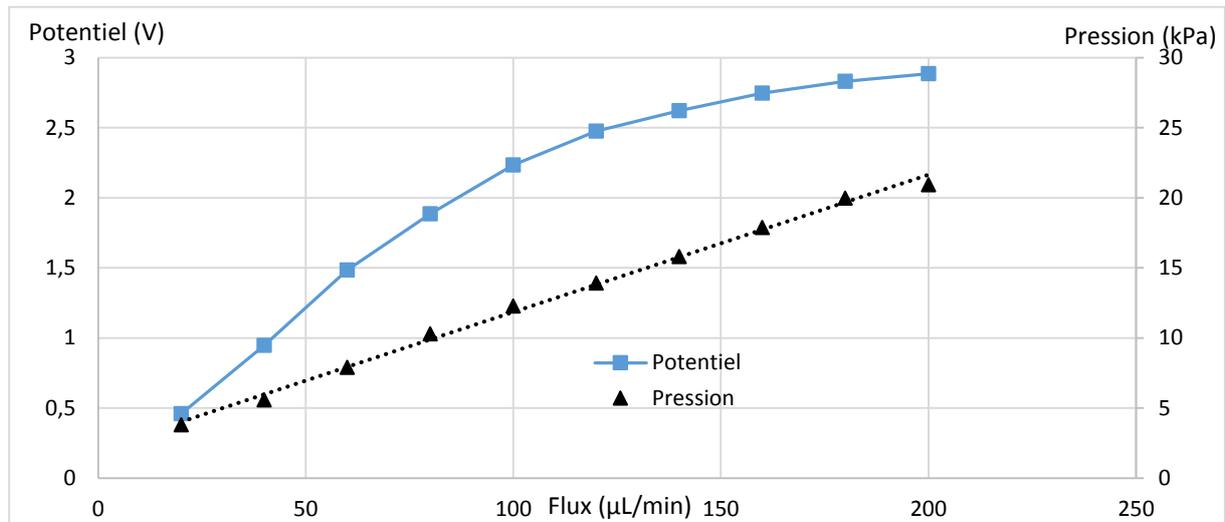


Figure 2-42 : Potentiel d'écoulement et pression d'un dispositif de type 'thin slit' face à un échelon de flux de 20 à 200 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Le dispositif contient en 5 canaux en parallèles de dimensions $h = 10 \mu\text{m}$, $w = 1 \text{ mm}$, $L = 5 \text{ mm}$.

Les mesures de potentiel d'écoulement obtenues ont en général été, comme pour le dispositif précédent, moins stables que celles du courant d'écoulement. La stabilisation d'un potentiel d'écoulement dans notre système est de l'ordre de plusieurs minutes de par la très faible concentration ionique dans l'EDI. Les valeurs mesurées, présentées en Figure 2-42 sont de l'ordre de grandeur du volt mais ne sont pas proportionnelles au flux imposé ou à la pression. La courbe de pression en noir est linéaire en fonction du flux. Cela atteste du fait qu'il n'y a pas de déformation du canal, donc pas de variation de la résistance du canal due à un changement des dimensions.

La saturation du potentiel d'écoulement correspond à une baisse apparente supplémentaire de la résistance ionique du microcanal. Pour le calcul de la puissance, nous avons décidé d'effectuer la mesure à un flux de 100 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, qui correspond à un compromis entre le besoin d'observer un courant de plusieurs nano ampères pour pouvoir négliger le bruit de l'appareil de mesure, et avoir un potentiel d'écoulement avant saturation.

PUISSANCE

Le montage électrique utilisé pour la mesure de puissance est le même que pour le dispositif à canaux verticaux (Figure 2-22). De la même manière que précédemment à la section 2.6. Un flux de 100 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'eau déionisée est appliqué au système, et une première phase de stabilisation du potentiel d'écoulement et du courant d'écoulement est effectuée (jusqu'à la minute 35 de la Figure 2-43).

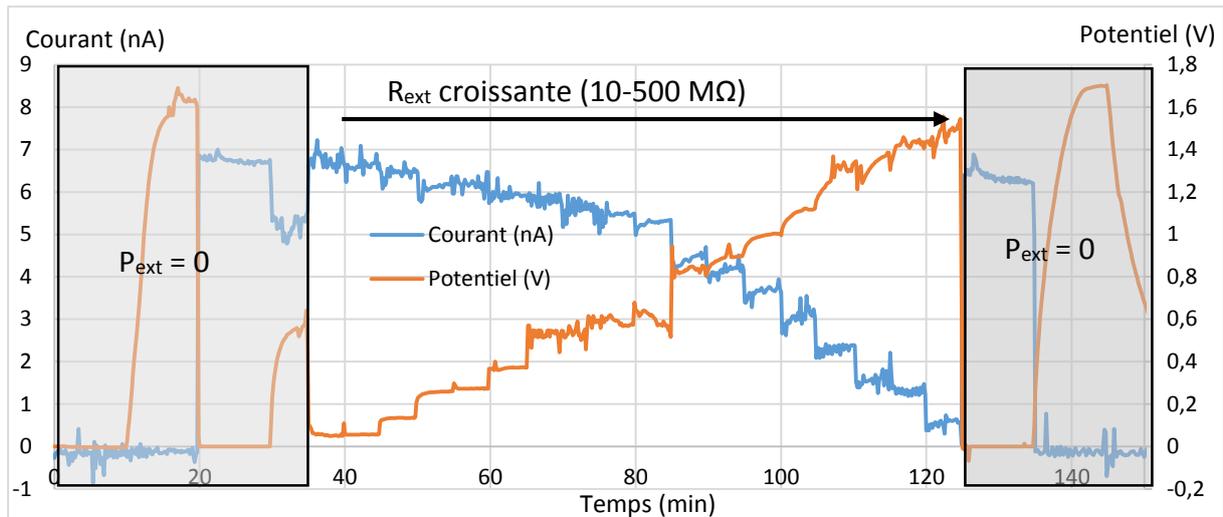


Figure 2-43 : Courbes de courant et potentiels d'écoulement lors d'une mesure de la puissance en sortie d'un dispositif de type 'thin slit' face à un échelon de flux de $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Le dispositif contient en 5 canaux en parallèles de dimensions $h = 10 \mu\text{m}$, $w = 1 \text{ mm}$, $L = 5 \text{ mm}$.

La résistance de charge est ensuite manuellement variée au cours de l'expérience, et les mesures de courant et de potentiel sont faites simultanément (cf Figure 2-43). Les valeurs de résistances utilisées sont présentées ci-dessous au Tableau 2-10.

Résistance extérieure R_{ext} ($\text{M}\Omega$) testées				
10	50	80	150	333
20	60	90	200	500
40	70	100	250	

Tableau 2-10 : Résistances extérieures utilisées pour la caractérisation en puissance du dispositif de type 'thin slit' étudié à la Figure 2-43.

Le protocole expérimental suivi est le même que celui de la section 2.6, à l'exception de la durée entre les changements de résistances, qui sont de 5 minutes au lieu de 180 secondes. Nous pouvons observer le comportement attendu des courbes de courant et de potentiel d'écoulement au fur et à mesure de l'augmentation de la résistance extérieure. Les résultats seront analysés plus en détail au chapitre 4. On note cependant un problème de mesure vers la minute 80 (pour une charge extérieure de $100 \text{ M}\Omega$), provenant d'un problème de soudure de résistances.

En dépit des "mesas" créées pour éviter le court-circuit entre les électrodes, les mesures de potentiel d'écoulement ne correspondent pas aux valeurs théoriques de plus d'un ordre de grandeur. L'étude de l'effet de surface superhydrophobe étant une étude comparative ce point n'est cependant pas rédhibitoire pour l'étude aux chapitres 3 et 4 car tous les dispositifs sont affectés de la même manière. Nous pouvons tracer la courbe de la puissance récupérée en fonction de la charge extérieure, présentée ci-dessous à la Figure 2-44.

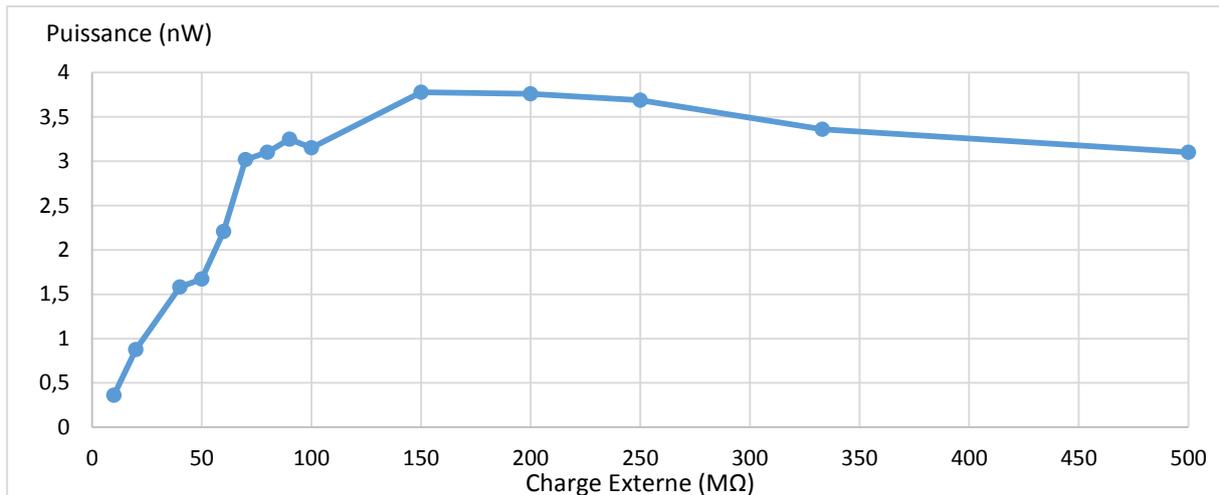


Figure 2-44 : Courbe de puissance en fonction de la charge du circuit extérieur pour un dispositif de type 'thin slit' face à un échelon de flux de $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Le dispositif contient en 5 canaux en parallèles de dimensions $h = 10 \mu\text{m}$, $w = 1 \text{ mm}$, $L = 5 \text{ mm}$.

La charge optimale pour notre dispositif s'élève à $150 \text{ M}\Omega$ (Figure 2-44), avec une puissance en sortie de $3,78 \text{ nW}$ pour un flux de $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. L'efficacité de transduction est comparable au dispositif à canaux de type "tranchées", car les mesures de potentiel d'écoulement restent fortement inférieures à la théorie. De plus, le problème de charge résiduelle évoqué peut avoir une influence négative sur l'efficacité, c'est pourquoi nous nous sommes concentrés sur l'étude de deux surfaces différentes sur un même substrat. Les conclusions sur les mesures comparatives de puissance et d'efficacité sont fournies au chapitre 4.

Le second dispositif de récupération d'énergie ayant été caractérisé, nous nous sommes alors intéressés à la réalisation de la surface superhydrophobe dans les microcanaux, pour les deux dispositifs (tranchée et 'thin slit').

3. RÉALISATION D'UN MICROCANAL AUX PAROIS SUPERHYDROPHOBES

Résumé du chapitre :

Ce chapitre présente le travail de modification de la mouillabilité des surfaces internes des micro-canaux pour les deux types de dispositifs décrits au chapitre 2. En dépit des limitations du dispositif à canal vertical nous avons décidé de développer la structuration de nanofils superhydrophobes sur les deux géométries.

Le choix de la surface superhydrophobe est expliqué et le processus de mise au point du procédé pour les deux dispositifs est décrit. La méthode de caractérisation de la surface et de sa robustesse, et ses résultats, sont détaillés. Les résultats de récupération de courant d'écoulement seront donnés et analysés au chapitre 4.

3.1. PROCÉDÉ D'INGÉNIERIE DE SURFACE

3.1.1. CHOIX DU PROCÉDÉ

Les études théorique et expérimentale de surfaces superhydrophobes glissantes dans des microcanaux impliquent en général des structures micrométriques (en général de plusieurs dizaines de microns) telles que des rainures[59], [95]–[99] ou des plots[56], [100], [101] recouverts d'un revêtement hydrophobe. Les canaux microfluidiques de type 'thin slit' que nous avons fabriqués ayant une dimension critique de 10 μm ce type de structuration est trop grande et n'est pas adapté à notre géométrie. Des canaux superhydrophobes basés sur des nanostructurations (nano grille, forêt de nanofils) ont aussi permis d'obtenir des baisses de pression et longueurs de glissement notables[100], [102]–[105]. C'est donc vers ce type d'ingénierie de surface que nous nous sommes dirigés. Une structuration intéressante décrite dans la littérature est le procédé MACE (Metal-Assisted Chemical Etching) qui permet de créer une forêt de nanofils sur une surface de silicium qui peuvent être rendus superhydrophobes par dépôt d'une couche de silane sur leur surface[106]–[108]. Ce procédé de structuration a aussi été utilisé par Yao et al.[109] pour réaliser une structuration sur les parois horizontales et verticales d'un canal gravé sur un substrat de silicium par DRIE.

Le produit utilisé pour le passage à une surface superhydrophobe est le PFTS (Perfluorooctyltrichlorosilane). Ce composé hydrophobe forme une monocouche moléculaire auto-assemblée, ou SAMs (Self-Assembled-Monolayers) qui épouse parfaitement la conformation des nanofils et permet de conserver la rugosité de la surface.

Cette ingénierie de surface peut être utilisée sur les deux types de canaux que nous avons réalisés.

3.1.2. TECHNIQUE DE STRUCTURATION

Dans cette partie nous allons décrire le principe général du procédé MACE, Metal-Assisted Chemical Etching, un procédé de gravure chimique du silicium catalysé par l'utilisation d'un métal[110]. Ce procédé consiste en deux grandes étapes : en premier lieu des particules ou un motif en couche mince de métal (généralement noble, Ag, Au, Pt, Pd...) sont déposés directement sur un substrat de silicium par dépôt chimique ou physique (évaporation, pulvérisation cathodique, etc...). Le silicium est ensuite gravé par une solution de fluorure contenant de l'acide fluorhydrique et en général un oxydant, par exemple H_2O_2 . De nombreuses variations des paramètres du procédé existent, mais deux mécanismes potentiels sont illustrés ci-dessous à la Figure 3-1 tiré de [110].

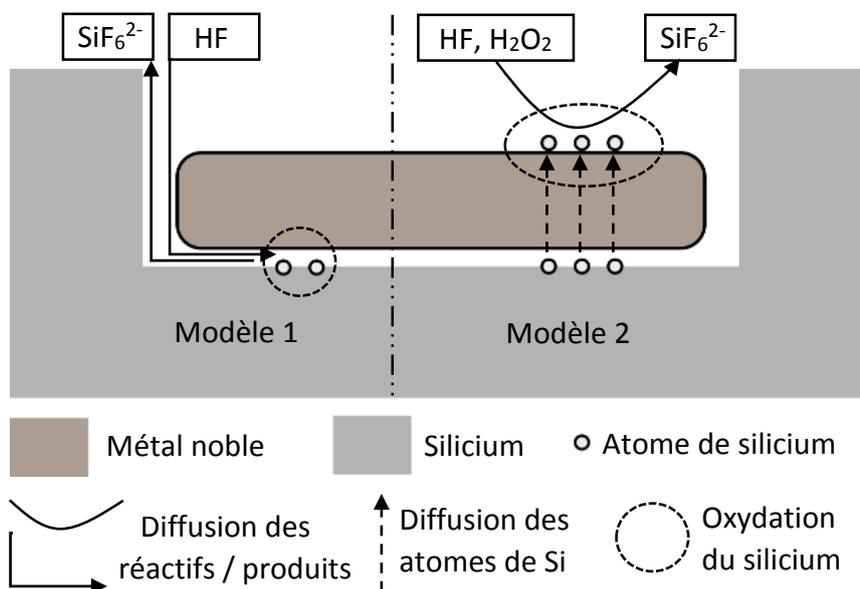


Figure 3-1 : Schéma présentant deux modèles possibles du procédé MACE. Modèle 1 : les réactifs et produits diffusent le long de l'interface entre le métal noble et la partie gravée. Modèle 2 : un atome de silicium est dissout dans le métal noble et diffuse au travers, ils est ensuite oxydé à sa surface.

L'oxydant est réduit à la surface du métal noble, fournissant les trous (charges positives) qui diffusent jusqu'à la face du métal touchant le silicium. Cela permet l'oxydation préférentielle du Si à cet endroit, qui passe en solution sous la forme de SiF_6^{2-} . La présence d'un oxydant en plus du HF est courante mais non indispensable, les protons H^+ provenant de la dissociation du HF peuvent remplir ce rôle. C'est le cas dans la variante du procédé que nous avons utilisé, qui est présentée en Figure 3-2.

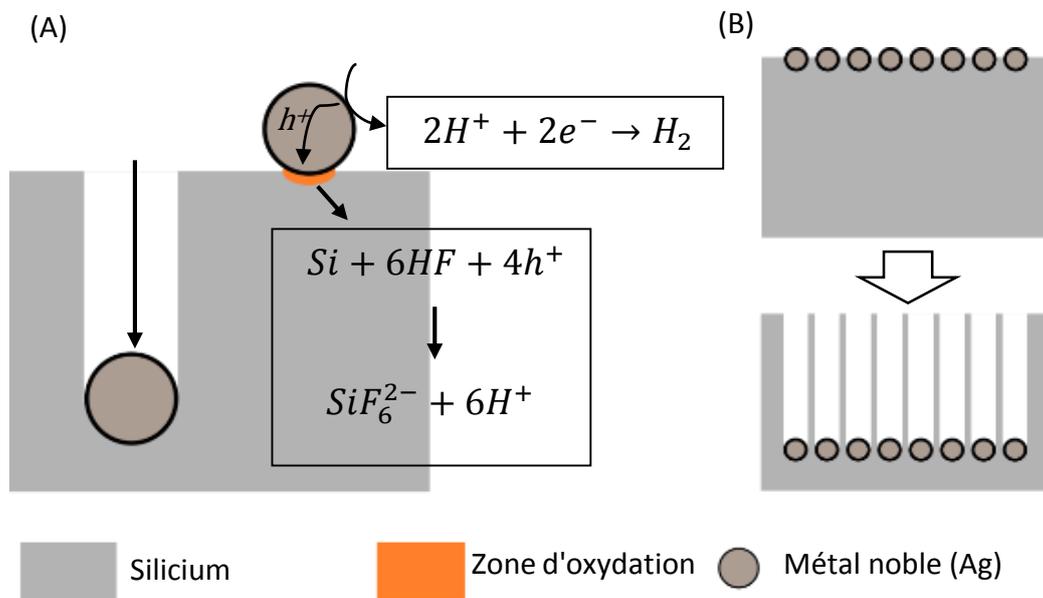


Figure 3-2 : Schéma de la variante du procédé MACE utilisée. Le substrat est plongé dans une solution aqueuse de HF et $AgNO_3$. $AgNO_3$ se dissocie en Ag^+ et NO_3^- , l'argent s'agglomérant naturellement en microparticules à la surface du substrat. (A) La particule d'argent sert de catalyseur à la réaction d'oxydoréduction, dissolvant le silicium sous elle. (B) Les microparticules étant distribuées de manière homogène, le motif de silicium non gravé forme un tapis de nanofils.

Comme présenté à la, Figure 3-2, notre substrat est plongé dans une solution aqueuse de $AgNO_3$ et HF (les différentes concentrations des réactifs et conditions expérimentales testées sont détaillées aux sections 3.2 à 3.6). $AgNO_3$ se dissocie en Ag^+ et NO_3^- dans la solution, et les ions argent s'agglomèrent naturellement en nano et microparticules à la surface du substrat. La réaction de gravure chimique s'effectue sous ces particules, qui vont "s'enfoncer" dans le substrat. Si la concentration de microparticules est suffisante le motif de silicium visible à l'issue de la réaction est un tapis de nanofils de silicium. Le substrat est ensuite nettoyé par immersion dans un bain de HNO_3 qui va re-solubiliser l'argent au fond de la surface gravée. Enfin, un lavage à l'acétone/alcool est effectué. La gravure de nanofils s'effectue perpendiculairement à la surface dans le cas d'un substrat d'orientation cristalline (100) (cf [108]).

3.1.3. DÉPÔT DE PFTS

Pour le dépôt du revêtement hydrophobe sur les nanofils nous avons choisi un dépôt en phase vapeur de la couche monomoléculaire de PFTS (Perfluorooctyltrichlorosilane). Expérimentalement, le dépôt en phase liquide n'aboutit pas toujours à une monocouche suivant parfaitement la surface. C'est pourquoi nous avons préféré le dépôt en phase vapeur (voir section 3.1.5 pour les conditions expérimentales).

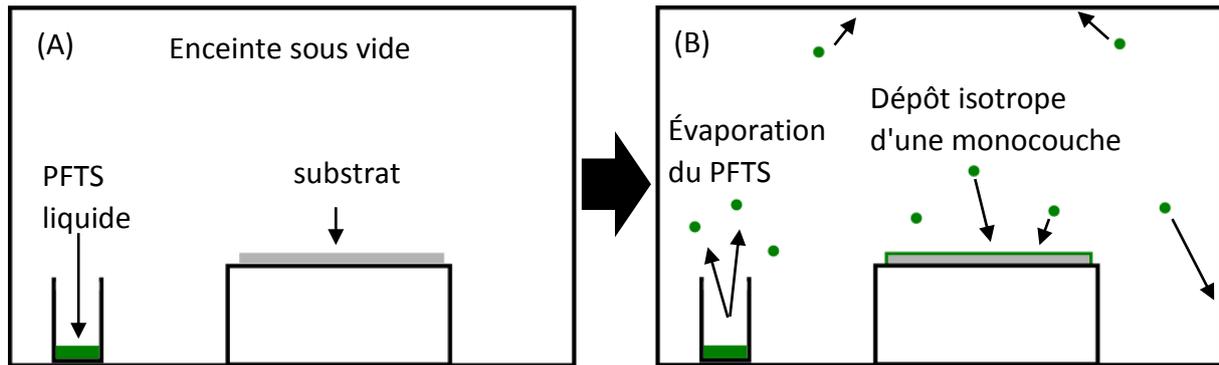


Figure 3-3 : Schéma du procédé de dépôt de PFTS en phase vapeur. (A) Le substrat est placé dans une enceinte ensuite mise sous vide, en présence de PFTS liquide. (B) Le vide va provoquer une évaporation graduelle des molécules de PFTS qui vont se déposer de manière isotrope sur toute la surface de l'enceinte et du substrat.

Dans ce type de dépôt, le substrat à couvrir est placée dans une enceinte sous vide primaire en présence de PFTS liquide, comme présenté à la Figure 3-3. Le vide permet la vaporisation graduelle du PFTS, dont les molécules vont se déposer de manière isotrope sur toute la surface disponible dans l'enceinte et du substrat. La réaction chimique du dépôt à la surface du silicium est donnée à la Figure 3-4.

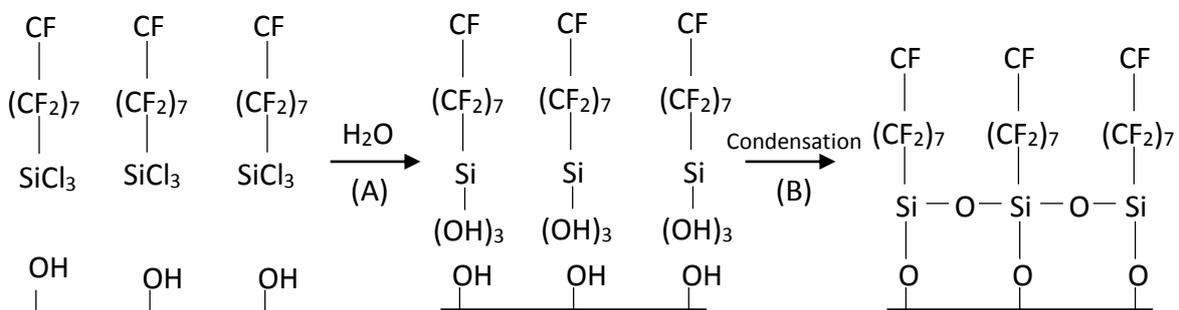


Figure 3-4 : Principe de formation d'une SAM (Self-Assembled Monolayer, couche monomoléculaire) de PFTS sur une surface de silicium oxydée (oxyde natif). (A) L'atome de silicium du silane s'hydrate, échangeant ses groupes Cl pour OH. (B) Les groupes OH du silane vont ensuite former des liaisons Si-O-Si avec l'oxyde natif du substrat et les molécules de silane environnantes.

Chimiquement, l'atome de silicium du silane va s'hydrater pour ensuite former des liaisons Si-O-Si (Figure 3-4). Une fois une monocouche (couche d'une seule molécule de PFTS d'épaisseur) formée sur toute la surface, le PFTS va s'accumuler et former des couches supplémentaires. Ces couches excédentaires sont retirées à l'aide d'un solvant (dichlorométhane) à la fin du procédé.

3.1.4. SURFACE FINALE SUPERHYDROPHOBE

Le PFTS est un silane hydrophobe. Une fois déposé sur la surface de nanofils de silicium obtenue à l'issue du procédé MACE décrit à la section 3.1.2, la surface obtenue est superhydrophobe.

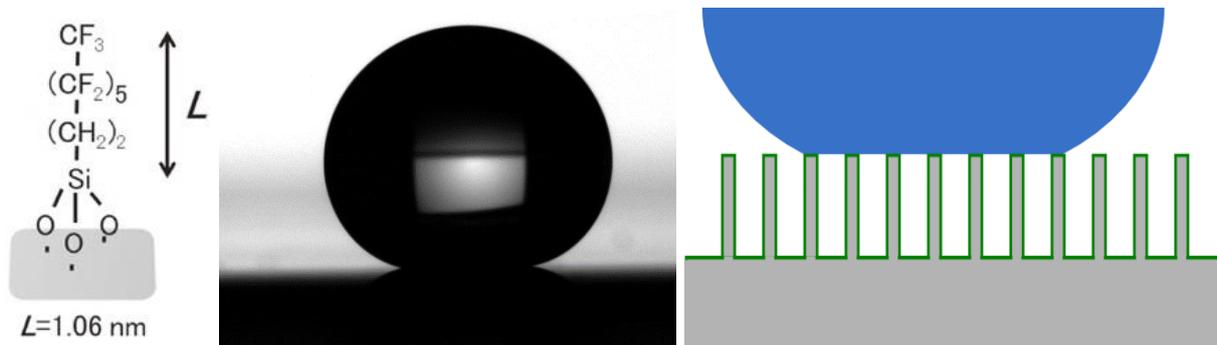


Figure 3-5 : Molécule de PFTS déposée sur silicium (gauche), goutte d'EDI déposée sur une surface de nanofils traités (milieu) et schéma de l'état de mouillabilité associé (droite).

Une goutte d'eau déposée sur cette surface adopte une configuration de type Cassie-Baxter (photographie du milieu et schéma de droite de la Figure 3-5) dont le principe a été présenté à la section 0 et où l'eau ne pénètre pas entre les nanofils de silicium. Cet état est aussi appelé état "rolling ball" car une goutte d'eau roule et part de la surface dès que celle-ci est inclinée de quelques degrés. Une caractérisation plus avancée de la surface est disponible à la section 3.7.

3.1.5. PROCÉDÉ SALLE BLANCHE

- Structuration

Dans le cadre de la réalisation de nos dispositifs, la gravure de nanofils demande un léger changement à la dernière étape de gravure DRIE.

Juste après le procédé Bosch, la résine sur le substrat est conservée car elle protège le haut du substrat. Le substrat est directement plongé dans la solution aqueuse de HF/AgNO₃ pendant le temps choisi. Plusieurs concentrations de solution et plusieurs temps d'immersion ont été testés pour les deux géométries de dispositifs, voir sections à 3.6. Le substrat est ensuite immergé dans plusieurs bains successifs d'EDI et d'acide nitrique 37% pour rincer les produits de réaction et les particules d'argent de la surface de silicium. Le reste de résine est ensuite retiré par nettoyage acétone/alcool et plasma O₂.

- Dépôt de PFTS

Le PFTS polymérise en présence d'eau. Afin de réduire ce phénomène le substrat est séché et exposé 5 minutes à un plasma O₂ afin d'activer la surface et de limiter la présence de molécules d'eau. Le substrat et un bécher contenant 100 µl de PFTS (Trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane, Sigma Aldrich) sont placés dans un cristalliseur. L'enceinte est mise sous atmosphère d'azote pour enlever l'humidité de l'air puis mise sous vide primaire pendant 12h.

Le substrat est ensuite sorti de l'enceinte et lavé à l'hexane puis acétone/alcool pour retirer les couches excédentaires de PFTS pouvant s'être formé.

- Surface finale :

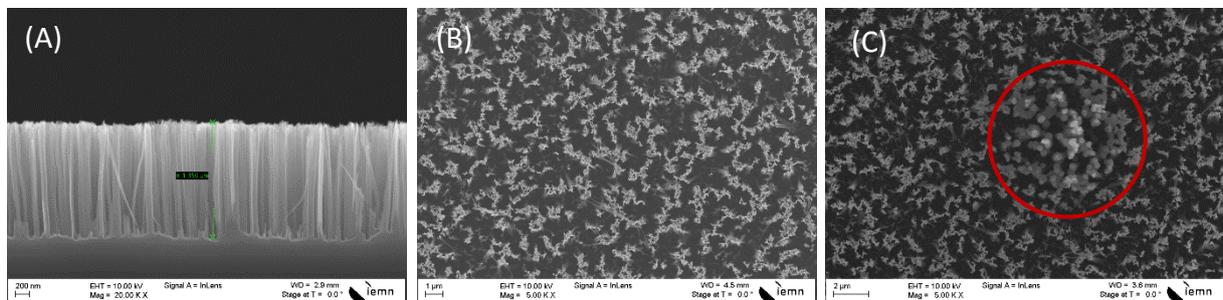


Figure 3-6 : Images MEB d'une surface de nanofils typique obtenue. (A) Nanofils vus de profil, (B) Nanofils vus de haut, (C) Défaut ponctuel dû à une polymérisation du PFTS.

La Figure 3-6 montre des images MEB d'une des surfaces obtenues avec notre procédé. (A) Les nanofils obtenus font 1,7 µm de longueur. (B) Les nanofils ont une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètre et les espaces entre blocs de nanofils sont de l'ordre de 500 nm. L'angle de contact avec l'eau est mesuré à 168° avec 6° d'hystérésis (Figure 3-5), la surface est donc bien superhydrophobe. (C) Des défauts dans le dépôt de PFTS sont parfois visibles mais ils représentent moins de 0,1% de la surface. Nous avons donc négligé leur influence.

3.2. STRUCTURATION DU CANAL VERTICAL

3.2.1. ESSAI INITIAL

Le premier essai s'est basé sur les paramètres utilisés par Nguyen et al.[108].

Paramètres de solution				
[AgNO ₃] (mol.L ⁻¹)	[HF] (mol.L ⁻¹)	T (K)	temps (min)	Sonication
30*10 ⁻³	5	323	30	Oui (37 kHz)

Tableau 3-1 : Protocole initial de test du procédé MACE pour canaux verticaux.

La gravure est effectuée avec une solution de HF/AgNO₃ 5M/0,03M pendant 30 minutes à 50°C (Tableau 3-1). La longueur attendue des nanofils est d'environ 6 µm[108]. Cependant la gravure du canal par le procédé Bosch laisse des traces de C₄F₈ sur les parois du canal. On pourrait donc s'attendre à ce que cela ralentisse la gravure des nanofils. Les faces verticales obtenues par la gravure des motifs des canaux sont orientées selon les plans (010) et (001) du silicium. Ces faces étant similaires à la face (100) nous nous attendions à une gravure perpendiculaire à la surface des motifs. La résine utilisée est la résine AZ15nXT (Microchemicals). Lors de l'immersion, on a observé un jaunissement et une fragilisation de la résine, elle réagit avec la solution d'attaque. Cependant elle n'a pas été entièrement enlevée par l'attaque chimique et elle a bien évité que le haut du substrat ne soit gravé par la solution. Les premiers résultats obtenus ont montré plusieurs différences dans l'attaque sur des parois verticales.

3.2.2. ORIENTATION DES NANOFILS

La gravure est beaucoup plus rapide sur la paroi verticale du substrat que sur le fond, potentiellement à cause d'une fragilisation de la surface par le procédé Bosch utilisé lors de la gravure. On observe des nanofils de plus de 15 µm de longueur, et une attaque à 45° de l'angle attendu, dans le plan (110).

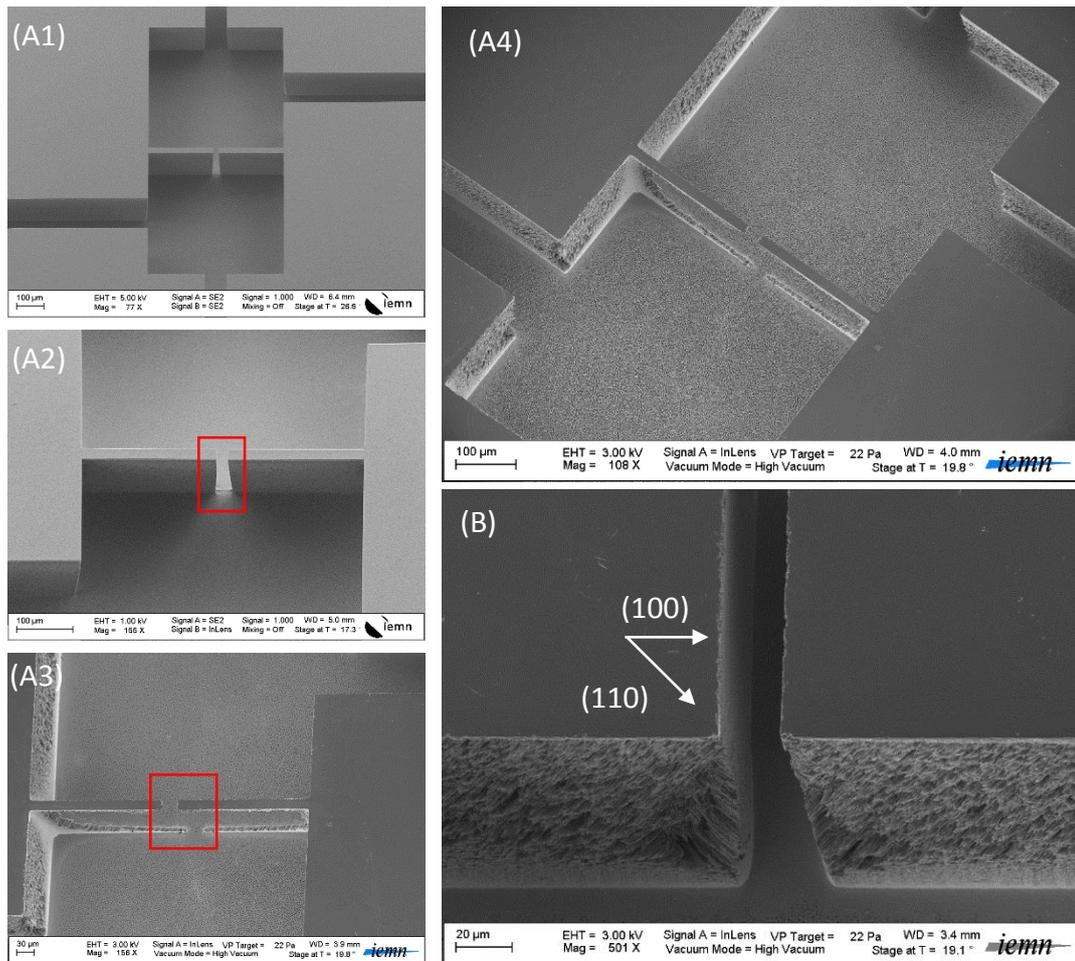


Figure 3-7 : Clichés MEB du test initial (cf Tableau 3-1) de gravure sur un canal de $L = 20 \mu\text{m}$ (A) et $L = 200 \mu\text{m}$ (B). (A1) et (A2) sont deux clichés du canal de $20 \mu\text{m}$ entre les deux réservoirs de $500 \mu\text{m}$ avant attaque chimique. (A3) et (A4) montrent le même canal après gravure des nanofils. On peut voir que les parois formant le canal ont été entièrement détruites par le procédé. (B) montre l'entrée d'un canal de $200 \mu\text{m}$, où l'on voit que les nanofils ont été gravés de biais par rapport au canal, selon le plan (110).

On voit que le canal de $20 \mu\text{m}$ de long a été complètement gravé (Figure 3-7). La gravure du fond, verticale, est de seulement quelques microns. L'orientation de la gravure des nanofils dépend des conditions expérimentales [109], [111], [112]. Elle s'effectue selon les plans d'orientation (100), sauf dans le cas de vitesse de gravure importante (de l'ordre de $1,5 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) lorsque la solution d'attaque contient une grande proportion de H_2O_2 ou que la température est élevée [112]. Dans ce cas la gravure peut s'effectuer dans le plan (110). En dépit d'une vitesse de gravure de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ et d'une solution sans H_2O_2 (cf Tableau 3-1) les nanofils que nous avons obtenus sont orientés selon le plan (110), comme le présente la Figure 3-7. Cependant, la surface de silicium n'est pas plane au moment de la gravure (Figure 3-8).

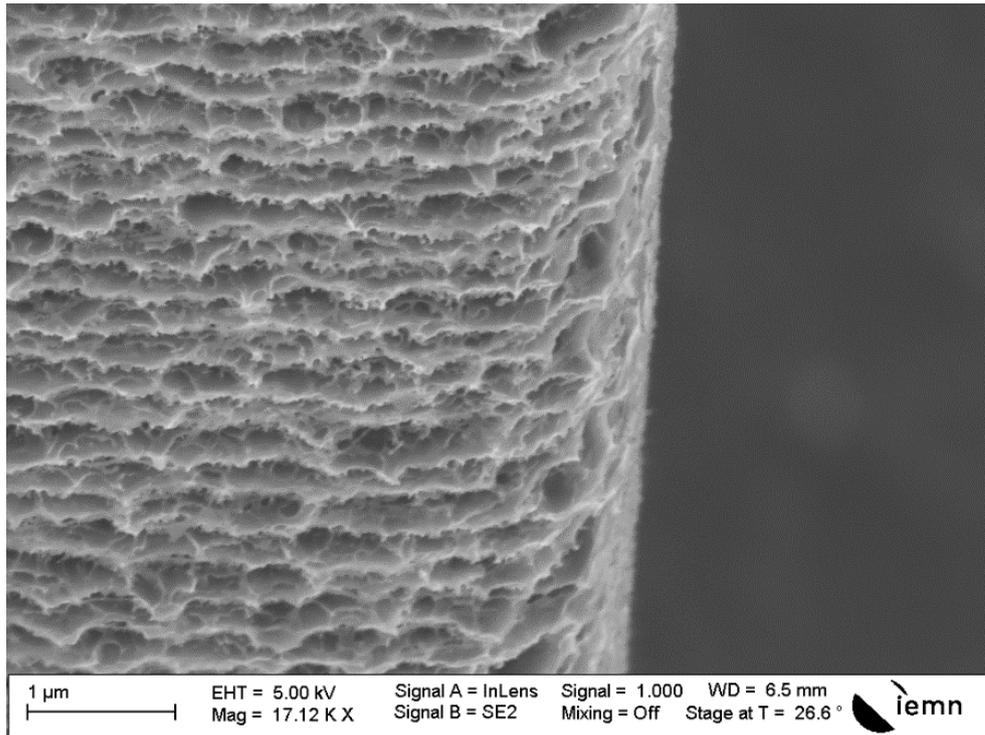


Figure 3-8 : Cliché MEB d'un flanc de motif gravé par procédé Bosch avec les paramètres du Tableau 2-2, montrant le 'scalping' issu de la gravure.

Pour pouvoir graver les nanofils, il est nécessaire de conserver le masque de résine au dessus du substrat. Il n'est donc pas possible d'utiliser le procédé d'oxydation humide puis d'exposition au HF décrit à la section 2.3.2 permettant de réduire le 'scalping'. La surface de silicium sur laquelle se déposent les ions argent est donc celle présentée à la Figure 3-8. Étant donné l'orientation des nanofils observés, il est probable que les irrégularités de la surface favorisent la génération de trous (h^+) et l'évacuation rapide du silicium oxydé, aboutissant à la gravure sur le plan (100) [112].

3.2.3. PROBLÈME DE COUVERTURE DU CANAL

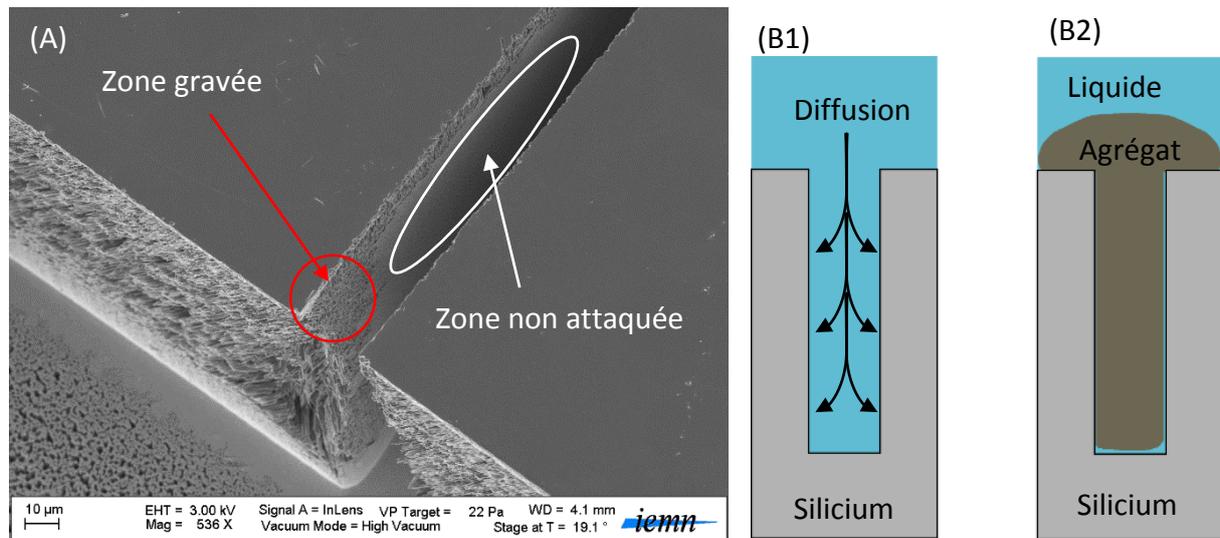


Figure 3-9 : (A) Cliché MEB de l'entrée d'un microcanal après gravure des nanofils selon le protocole du Tableau 3-1. (B) Schémas indiquant une coupe transversale du canal. La diffusion des réactifs dans le liquide (B1) est rapidement inhibée par la formation de l'agrégat (B2).

Bien que la solution d'attaque pénètre facilement dans les réservoirs, l'attaque n'a pas toujours lieu dans le microcanal lui-même, comme on peut l'observer à la Figure 3-9 (A), ou très faiblement. Cela est potentiellement causé par un problème de mouillabilité, ou d'épuisement des réactifs présents dans le liquide dans le canal.

Si la solution de gravure ne pénètre pas dans les microcanaux lors de l'immersion, la structuration va échouer. Kim et Whitesides ont montré que la vitesse de remplissage d'un microcanal est linéairement proportionnelle au cosinus de l'angle statique d'avancée du liquide sur la surface des parois [113]. Plus le canal est fin, plus l'effet de l'angle de contact (et de la tension de surface) est majoritaire dans la détermination de la vitesse de remplissage des canaux [114]. Dans notre substrat, les motifs de gravure autour des dispositifs et les accès des capillaires sont plus larges que le microcanal. Faire baisser l'angle de contact de la solution sur le silicium peut donc augmenter fortement la vitesse de remplissage du microcanal par rapport aux autres motifs et permettre d'éviter l'emprisonnement d'air dans les canaux pouvant arriver si les réservoirs en amont et aval du canal se remplissent avant le microcanal [100].

Lors de la gravure des nanofils, un agrégat gris de matière mousseuse commence à se créer dès la première minute au-dessus des motifs, comme illustré à la Figure 3-9 (B). Ce phénomène est normal et est issu de la réaction de gravure. Cependant une explication potentielle de la mauvaise gravure au sein du canal est que cet amas bloque la diffusion de réactifs depuis la solution au dessus du substrat vers l'intérieur des motifs à haut rapport d'aspect (les tranchées), empêchant la gravure.

3.3.ADAPTATION DU PROTOCOLE

DIMINUTION DE LA LONGUEUR DES NANOFILS :

Afin de diminuer la taille des nanofils pour éviter les problèmes de destruction des parois vues à la Figure 3-7, nous avons diminué plusieurs fois les concentrations des réactifs et la température de la solution d'attaque, pour arriver au protocole du Tableau 3-2 :

Paramètres de solution				
[AgNO ₃] (mol.L ⁻¹)	[HF] (mol.L ⁻¹)	T (K)	temps (min)	Sonication
15*10 ⁻³	2,5	293	20	Oui (37 kHz)

Tableau 3-2 : Protocole de gravure de nanofils de 3-5 µm pour le canal vertical.

Ce protocole est suivi de deux cycles de rinçage à l'EDI et à l'acide nitrique 37% pour re-solubiliser les particules d'argent déposées à la surface du silicium, ainsi que d'un nettoyage subséquent à l'acétone et à l'isopropanol. Les nanofils obtenus ont une longueur de 3-5 µm.

ATTAQUE DANS LE CANAL :

Pour améliorer l'attaque du silicium nous avons exploré plusieurs pistes :

- Passage au plasma O₂ du substrat avant immersion dans la solution d'attaque :

Le silicium gravé est peu hydrophile, avec un angle de contact avec l'eau autour de 90° [115]. De plus, à l'issue de la gravure par procédé Bosch il peut rester un dépôt de C₄F₈ sur les parois verticales du canal. Ce C₄F₈ augmente l'hydrophobicité des parois de silicium (donc l'angle statique d'avancée). Le plasma O₂ permet de détruire les restes de C₄F₈ hydrophobe présents sur la résine et sur les parois de silicium, et active la surface ce qui augmente son caractère hydrophile. Cependant, le plasma dégrade et fragilise aussi la résine protégeant le haut du substrat, il faut donc trouver un équilibre entre les deux phénomènes. Plusieurs tests au plasma oxygène (Plasma PICO, Diener Electronics) ont permis de déterminer qu'une exposition de 10 minutes à une puissance de 200 W et flux de 400 sccm O₂ est la dose maximale permettant de retirer les traces de C₄F₈ et de garder une couche de résine résistant à l'attaque chimique. À l'issue du traitement, les angles de contact de l'eau sur la résine et sur le silicium sont respectivement de l'ordre de 80° et de 30° (mesures effectuées au goniomètre KRÜSS DSA 100).

- Ajout de méthanol pour augmenter la mouillabilité de la solution de gravure.

Le méthanol est un liquide dont la tension de surface est faible par rapport à celle de l'eau ($22,6 \text{ mN.m}^{-1}$ par rapport à $72,8 \text{ mN.m}^{-1}$). Il a une mouillabilité plus grande que celle de l'eau sur le silicium et sur la résine AZ15nXT utilisée. Nous avons remplacé 20% de l'eau de la solution d'attaque par du méthanol afin de réduire l'angle de contact et améliorer la mouillabilité de cette dernière dans le canal de silicium. Cependant cela a provoqué le détachement de la résine protégeant la surface du substrat et l'attaque de ces parties. Nous avons décidé d'abandonner cette technique.

- Sonication pour éviter la formation de l'agrégat :

Il est possible que l'agrégat qui recouvre les canaux lors de l'attaque chimique empêche la diffusion des réactifs vers l'intérieur du canal (Figure 3-9 (B)) ; nous avons décidé de mettre le bécher contenant la solution dans un sonicateur (FischerBrand FB15049) pendant la réaction. Le nettoyage par ultrasons est une technique courante en microfabrication qui permet de retirer les contaminants d'une surface par cavitation et émulsification [116]. Maintenir une sonication continue pendant le phénomène de gravure chimique peut ainsi empêcher la formation de l'agrégat et permettre la continuation de la gravure. Cependant, elle risque aussi de décrocher les microparticules d'argent de la paroi en silicium provoquant l'effet inverse [117]. Expérimentalement, la sonication a amélioré le degré d'attaque des canaux jusqu'à un certain point. Au-delà, elle a résulté en une attaque moins importante et un décrochage de la couche de résine du haut du substrat.

3.4. PROTOCOLE DÉFINITIF

Le protocole définitif choisi est indiqué Tableau 3-3. Par rapport au protocole initial du , nous avons réduit les concentrations des réactifs, la température de réaction et le temps d'immersion du substrat, et rajouté de la sonication. Après application du protocole, le substrat est soumis à deux cycles de nettoyage à l'acide nitrique 37% et à l'EDI, avant d'être nettoyé à l'acétone/isopropanol pour retirer les derniers fragments de résine.

Paramètres de solution				
[AgNO ₃] (mol.L ⁻¹)	[HF] (mol.L ⁻¹)	T (K)	temps (min)	Sonication
15*10 ⁻³	2,5	293	20	Oui (37 kHz)

Tableau 3-3 : Protocole définitif de gravure de nanofils pour le canal de type 'tranchée'.

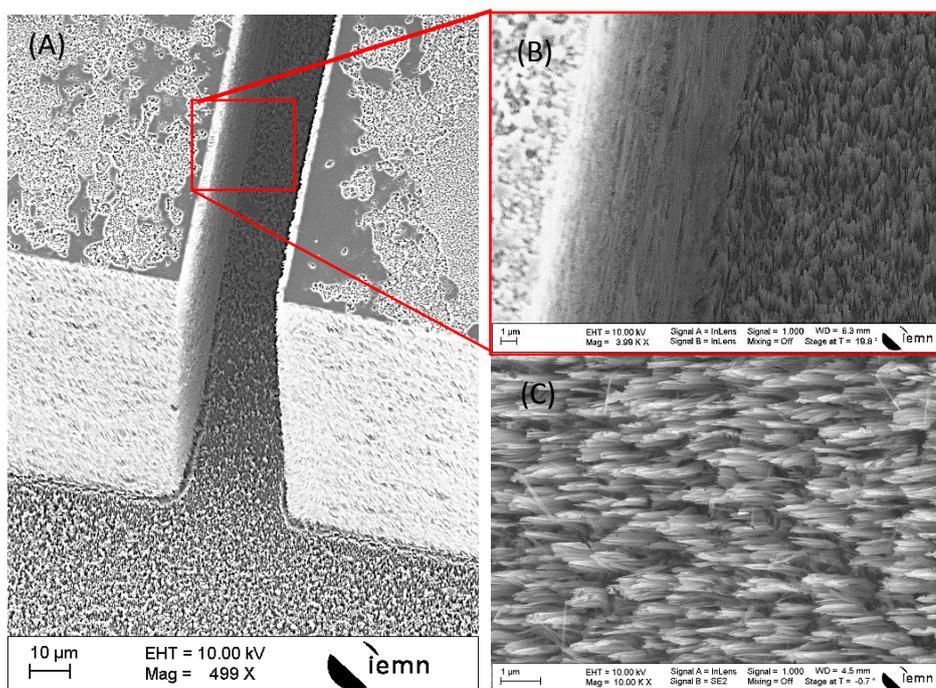


Figure 3-10 : (A) Images MEB du canal après gravure chimique du protocole présenté au Tableau 3-3. (B) Vue détaillée. (C) Détail de la surface des murs du canal.

La Figure 3-10 montre l'entrée d'un microcanal après attaque avec le protocole adapté. On peut voir en A et B que la structuration se poursuit au fond et sur les murs du canal. L'image C montre le détail de la structuration sur les murs du canal, qui s'est effectuée selon le plan cristallin (100).

3.5. RÉGULARITÉ DE L'ATTAQUE ET TAUX DE COUVERTURE

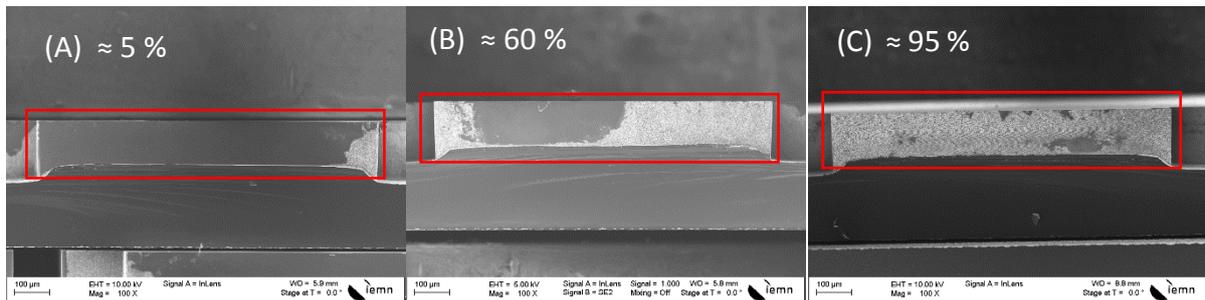


Figure 3-11 : Images MEB de coupes longitudinales de trois microcanaux (provenant du même substrat) après avoir réalisé le procédé de gravure présenté au Tableau 3-3. Sur les trois images la surface blanche correspond à la surface où la gravure des nanofils s'est effectuée correctement. Nous pouvons observer qu'en (A) cela ne représente qu'environ 5% de la surface totale, contre 60% et 95% respectivement pour les canaux (B) et (C). On peut voir la forte variation de réussite du procédé entre différents dispositifs.

Lors de l'attaque chimique, le substrat de silicium est plongé complètement dans la solution. Comme indiqué au chapitre 2 le masque de gravure choisi permet de réaliser 20 dispositifs. En dépit des modifications du procédé, la gravure ne s'effectue pas correctement sur chaque dispositif ; au sein du même substrat les différents dispositifs peuvent avoir des taux de couverture de nanofils variant fortement (cf Figure 3-11).

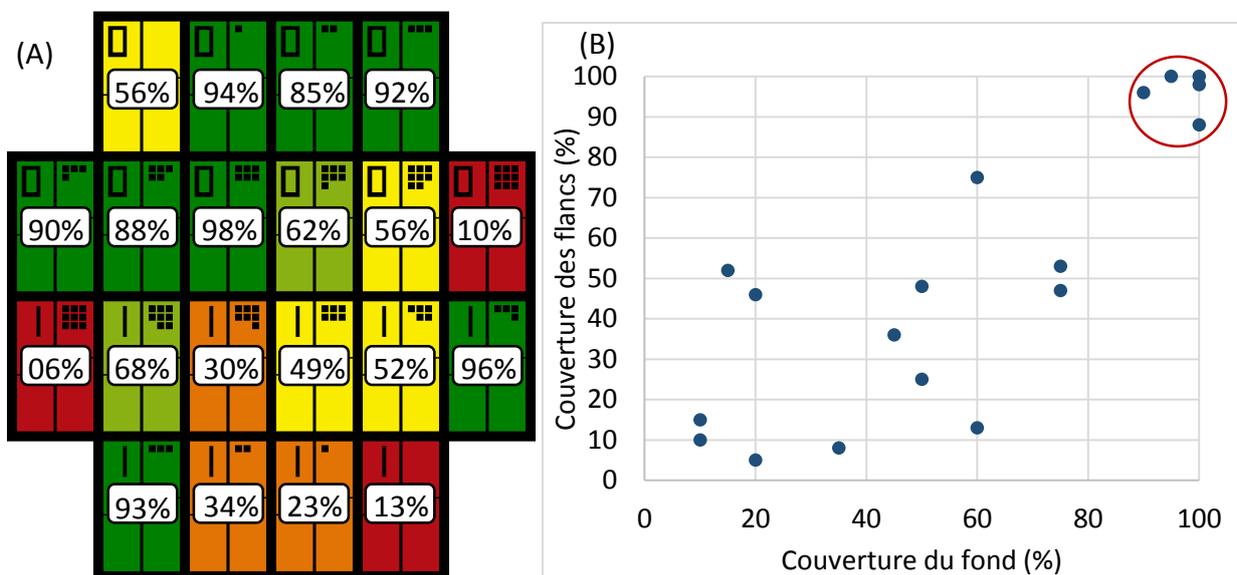


Figure 3-12: (A) Répartition typique du taux de couverture de nanofils dans les 20 dispositifs d'un substrat. (B) Corrélation du taux de pourcentage de couverture du fond et des murs du canal.

Chapitre 3

L'irrégularité dans le taux effectif de couverture du canal par les nanofils présentée à la Figure 3-12 (A) pose une difficulté importante. L'observation des parois du canal au microscope électronique n'est possible qu'à condition de cliver le canal dans le sens de la longueur donc de le détruire.

La seule caractérisation non destructrice dont nous disposons dans ce cas est l'observation du canal par le haut au microscope optique. Cette observation nous permet d'obtenir des renseignements sur la couverture de nanofils que sur le fond du canal, qui correspond à 10% de la surface totale.

Nous avons décidé de vérifier s'il existe une relation de corrélation entre le taux de couverture du fond du canal et celui des faces verticales. Une première observation optique est réalisée par le haut, et les canaux sont ensuite clivés et observés au MEB. Un substrat entier (20 dispositifs) a été étudié ainsi. Le résultat de ces mesures correspond à la Figure 3-12 [B]. On remarque qu'on ne peut considérer le pourcentage d'attaque du fond et des murs du canal comme similaires que pour une gravure $\geq 90\%$ de la surface du fond du canal. En dessous de ce taux, il est possible que la proportion des murs attaquée soit de 12% même si le fond est recouvert de nanofils à 60%.

Lors de la réalisation de dispositifs à canaux verticaux structurés nous n'avons donc conservé et considéré viables que ceux dont le fond est complètement attaqué lors de la gravure chimique de nanofils.

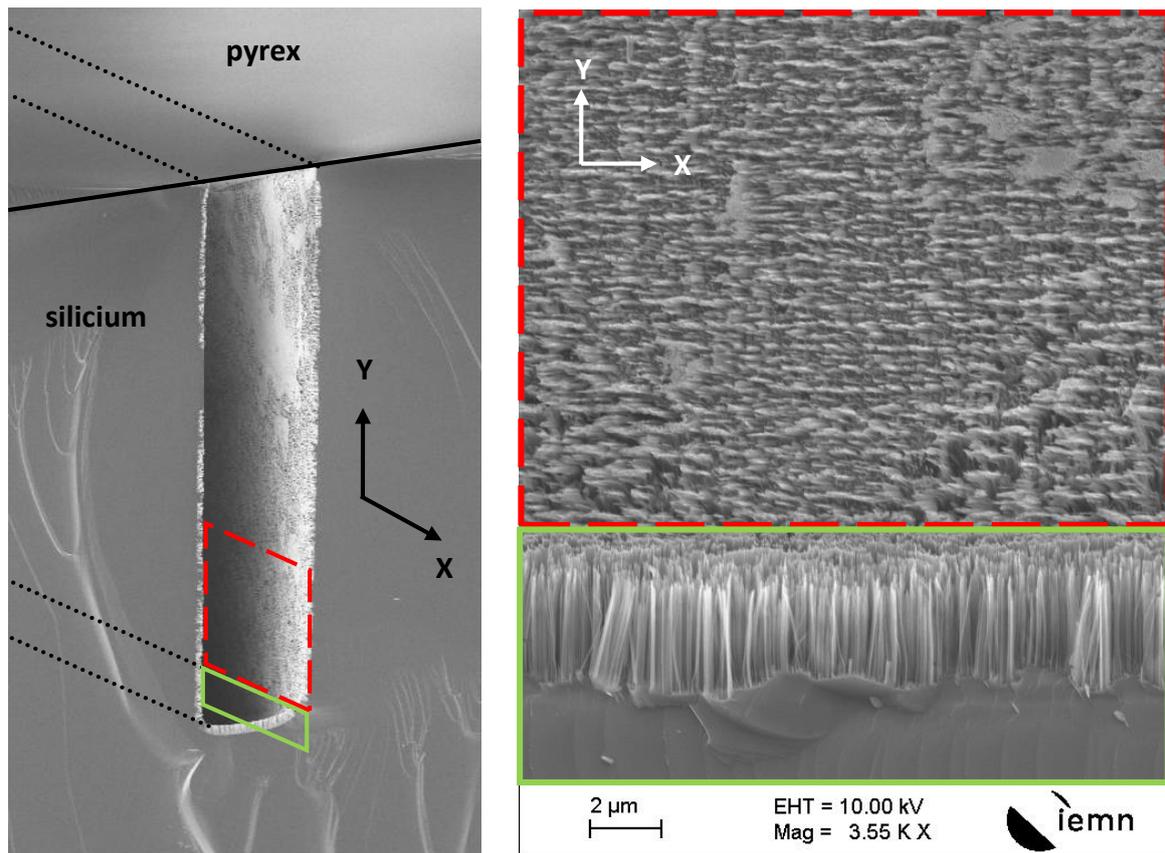


Figure 3-13 : Images MEB d'un canal structuré. Coupe transversale (gauche) et détail d'une coupe longitudinale (droite).

La Figure 3-13 présente des images MEB d'un canal structuré assemblé. L'image de droite montre une coupe longitudinale du canal avec la structuration sur le fond du canal (cadre vert) et sur les parois (cadre rouge). On peut noter la présence de nanofils à la fois au fond et sur les murs du canal, correspondant à 90% de la surface interne totale du canal. Cette observation nous permet de vérifier que la couverture de nanofils est toujours présente après le procédé de collage anodique entre silicium et pyrex.

Notre procédé de microfabrication nous permet donc bien d'obtenir un dispositif de récupération de courant d'écoulement avec un microcanal de type 'tranchée' nanostructuré.

3.6. STRUCTURATION DES CANAUX HORIZONTAUX

3.6.1. ESSAI INITIAL

Basé sur la calibration des dispositifs à canaux verticaux (Section 3.3), nous avons réalisé le premier essai d'attaque chimique avec les paramètres du Tableau 3-4 ci-dessous :

Paramètres de solution				
[AgNO ₃] (mol.L ⁻¹)	[HF] (mol.L ⁻¹)	T (K)	temps (min)	Sonication
15*10 ⁻³	2,5	293	20	Non

Tableau 3-4 : Solution de gravure pour l'essai initial du dispositif à canaux horizontaux.

Nous n'avons pas effectué de sonication de la solution car la géométrie permet cette fois-ci de ne pas avoir de problèmes de mouillabilité.

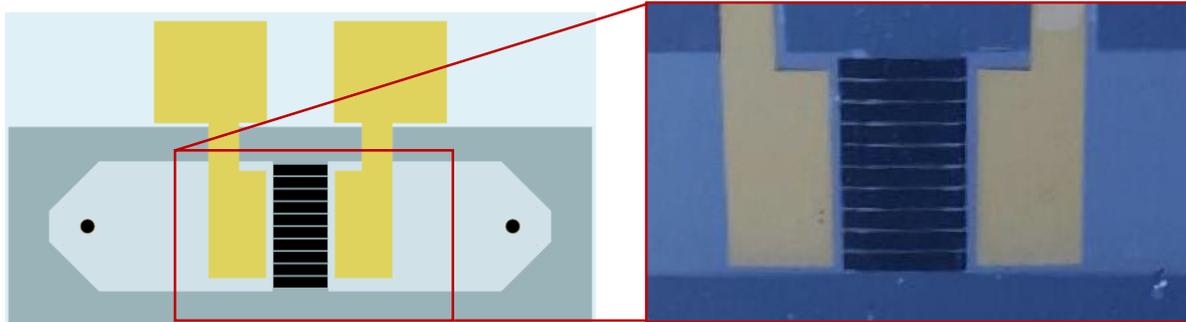


Figure 3-14 : Schéma vu de dessus (gauche) et photo du premier dispositif avec nanofils superhydrophobes assemblé (droite).

Cet essai initial a été réalisé sur un substrat dont le canal a été séparé en 10 (Figure 3-14). Le problème de déformation du canal n'avait pas encore été mis à jour.

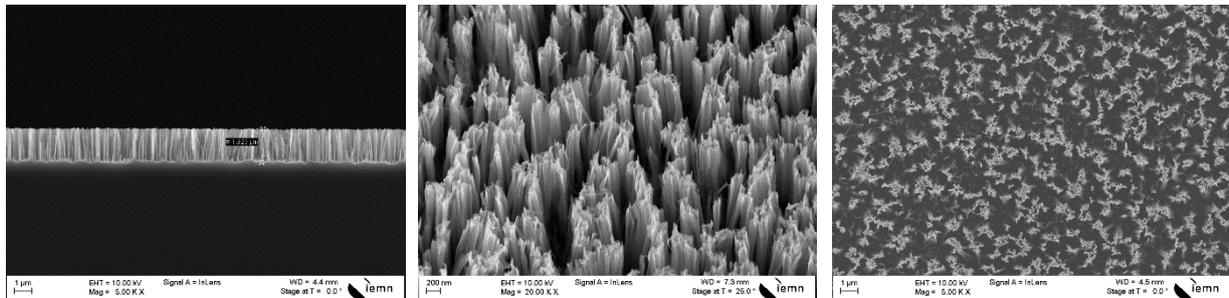


Figure 3-15 : Images MEB de la surface de nanofils. Vue en coupe (gauche), de biais (milieu) et de haut (droit).

Les nanofils de silicium obtenus dans ces conditions font 2 µm de long et forment une couverture homogène sur tout le canal, comme présenté à la Figure 3-15. Le protocole semble donc bien adapté au dispositif en termes d'efficacité de l'attaque.

SOUS-GRAVURE

Nous avons été confrontés à un phénomène de pénétration de la solution d'attaque sous la couche de résine au niveau des motifs de la première gravure plasma.

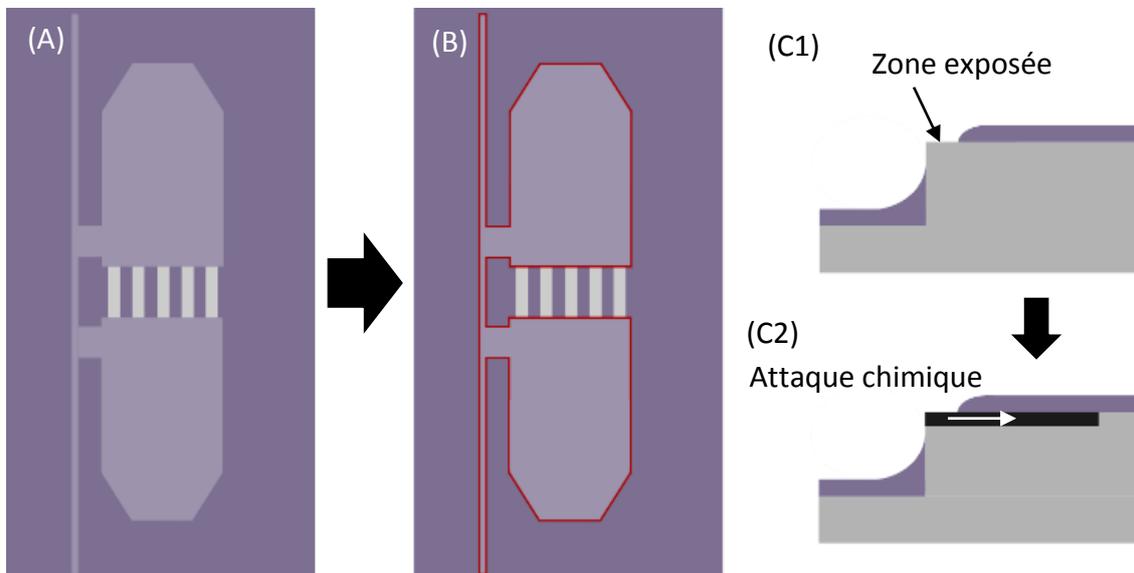


Figure 3-16 : Schémas du phénomène de sous-gravure. (A) vue de dessus d'un dispositif à l'étape de gravure chimique. Les cinq canaux en gris sont exposés, et la résine recouvre le reste et les réservoirs déjà gravés (zone hachurée). (B) indique en rouge les zones où la gravure non voulue a lieu. (C1) est une vue de côté d'un bord de réservoir ; la couverture de la résine est imparfaite et laisse une zone exposée qui est dégradée par l'attaque chimique (C2).

La présence des motifs de 100 μm de profondeur issus de la première gravure au plasma provoque des irrégularités au niveau du dépôt par enduction centrifuge de la couche de résine pour la seconde gravure (Figure 3-15 C). La couche de résine fait 5,5 μm d'épaisseur. Le schéma (A) de la Figure 3-16 montre une vue du dessus d'un dispositif, avec en violet (clair et sombre) les parties recouvertes de résine et en gris les parties exposées pour la gravure des canaux. La partie hachurée de la résine représente les zones préalablement gravées. Le schéma (B) indique en rouge les zones d'inhomogénéités du dépôt de résine. À ces endroits une largeur de silicium de quelques microns n'est pas recouverte de résine (schéma C1). Cette zone est attaquée par la solution chimique, qui s'infiltré sous la résine. Les zones dégradées ou attaquées (schéma C2) couvrent jusqu'à plusieurs millimètres à l'extérieur des motifs. Nous avons effectué plusieurs tentatives de résolution de ce problème en faisant varier la viscosité de la résine, en changeant de résine ou en résinant deux fois, mais sans succès.

Nous avons donc décidé de n'exposer que la zone des canaux à la solution d'attaque en faisant une gravure "en goutte".

GRAVURE CHIMIQUE EN GOUTTE

Nous avons choisi de modifier le protocole de la manière suivante : au lieu de plonger le substrat dans la solution de gravure, nous en avons simplement déposé une goutte sur la zone des canaux à attaquer. Cela a permis d'éviter la sous gravure à l'extérieur des canaux, mais a modifié la cinétique de la réaction étant donné la baisse de la quantité de réactifs disponible.

Lorsque le substrat est immergé dans la solution chimique décrite au Tableau 3-4, la gravure de nanofils aboutit à une couverture régulière de nanofils de 2 μm . Cependant, la même solution déposée en goutte donne une gravure plus faible et moins régulière. Les nanofils vont de 600 nm pour les canaux extérieurs à 1,1 μm pour le canal central.

Paramètres de solution				
[AgNO ₃] (mol.L ⁻¹)	[HF] (mol.L ⁻¹)	T (K)	temps (min)	Sonication
15*10 ⁻³	5	293	30	Non

Tableau 3-5 : Solution de gravure dite "en goutte" finale.

Nous avons procédé à plusieurs ajustements des paramètres et sommes arrivés à la solution décrite au Tableau 3-5. La concentration de HF a été doublée et le temps de réaction augmenté, ce qui nous permet d'obtenir des nanofils allant de 1,6 à 2,3 μm de long respectivement pour les canaux extérieurs et le canal central.

PFTS ET COLLAGE ANODIQUE

Nous avons observé une mauvaise tenue en pression du collage anodique des dispositifs ayant subi un dépôt de PFTS par rapport à ceux sans dépôt. Nous avons supposé que la monocouche de PFTS inhibait la formation des liaisons Si-O-Si entre le substrat de verre et celui de silicium, fragilisant le collage anodique.

Nous avons donc rajouté une étape d'exposition à un plasma O₂ après le dépôt de PFTS pour retirer la couche de silane hors des canaux du dispositif. Des lamelles de PDMS sont déposées sur les canaux pour les protéger du plasma lors du procédé.

3.6.2. PROTOCOLE DÉFINITIF

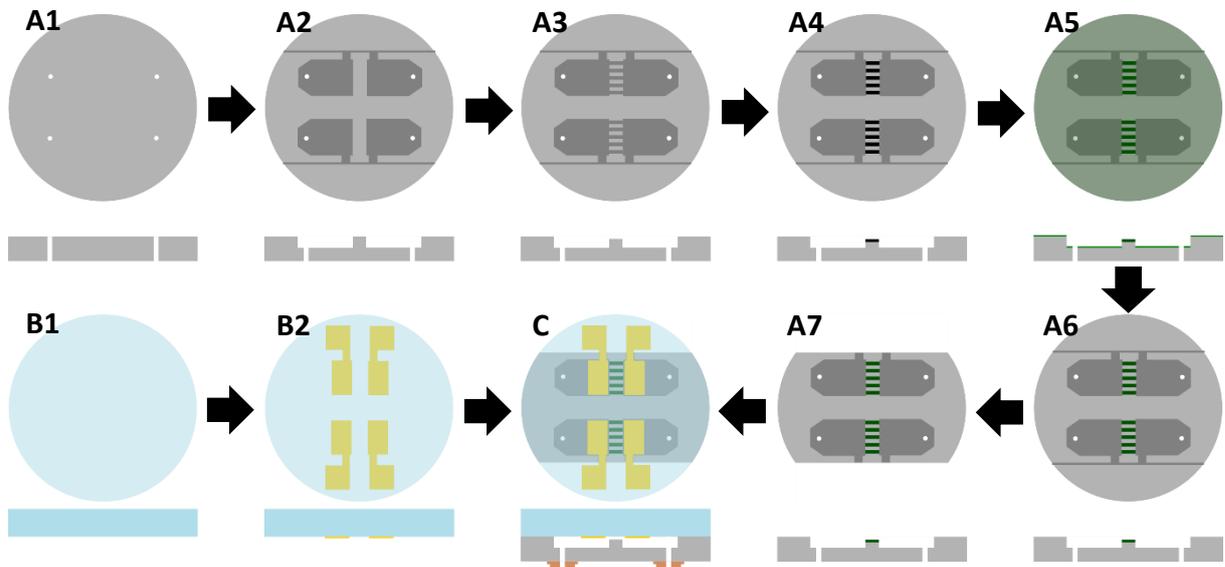


Figure 3-17 : Processus de microfabrication final du dispositif de type 'thin slit' à cinq microcanaux superhydrophobes de dimensions $L = 5 \text{ mm}$, $w = 1 \text{ mm}$ et $h = 10 \text{ }\mu\text{m}$.

Le protocole définitif de réalisation d'un dispositif dit 'thin slit' de récupération d'énergie avec cinq microcanaux superhydrophobes de dimensions $L = 5 \text{ mm}$, $w = 1 \text{ mm}$ et $h = 10 \text{ }\mu\text{m}$ est schématiquement résumé en Figure 3-17. Le procédé résumé est le suivant :

Le substrat de silicium est gravé (A1) par une première étape de DRIE pour percer les accès microfluidiques. Une seconde gravure (A2) est effectuée pour réaliser les réservoirs, puis une troisième (A3) pour graver les microcanaux.

L'attaque chimique par procédé MACE (A4) permet la gravure des nanofils de silicium. Nous déposons ensuite une monocouche de PFTS en phase vapeur (A5) sur l'ensemble du substrat. Après cela le PFTS est enlevé du substrat par plasma O_2 (A6) à l'exception de la zone des canaux, protégés par des lamelles de PDMS. Enfin, le substrat est clivé (A7) et est à ce moment prêt au collage anodique.

Le substrat de pyrex est recouvert d'une couche mince d'accroche de titane et d'une couche mince d'or (B1). Les motifs des électrodes (B2) sont réalisés par attaque chimique de l'or puis du titane. Les deux substrats sont assemblés par collage anodique (C), puis les accès par nanopores sont collés et les mesas des électrodes sont bouchées à la colle époxy.

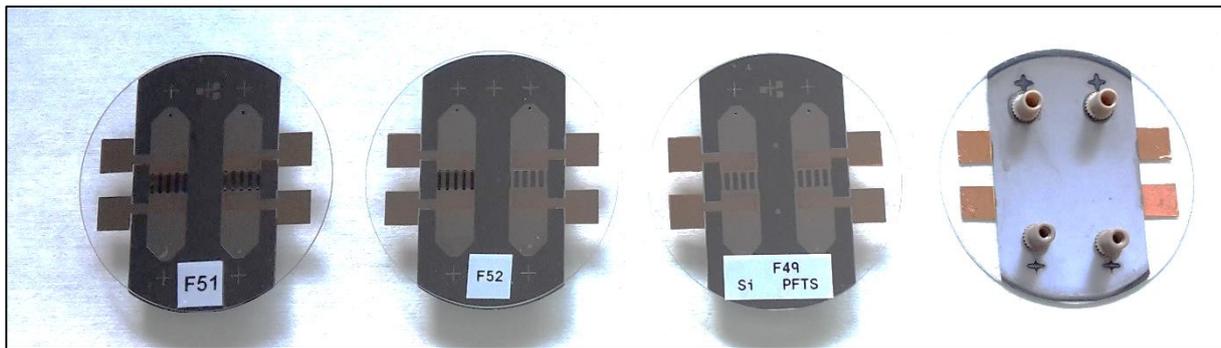


Figure 3-18 : Photo de quatre dispositifs réalisés. (F51) Canaux superhydrophobes. (F52) substrat avec un dispositif superhydrophobe et un canal lisse hydrophobe. (F49) substrat avec un dispositif hydrophobe et un dispositif hydrophile. (droite) vue de dos avec nanopores microfluidiques.

Plusieurs substrats réalisés sont visibles en Figure 3-18. Au total, neuf substrats avec microcanaux structurés ont été réalisés avec succès, dont cinq avec la géométrie et le procédé finaux.

3.7.CARACTÉRISATION DE LA SUPERHYDROPHOBICITÉ

3.7.1. THÉORIE DE LA SUPERHYDROPHOBICITÉ (SURFACES RUGUEUSES)

La rugosité (hétérogénéité physique) d'une surface hydrophobe peut affecter ses propriétés de mouillabilité. Comme vu au chapitre 1, une goutte posée sur une surface de ce type peut adopter deux configurations différentes, soit de type Wenzel[57], [58], soit de type Cassie-Baxter[54], [55] (voir Figure 3-19 ci-dessous)

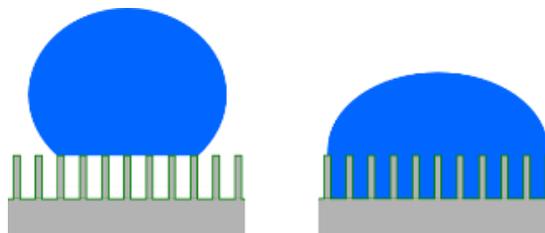


Figure 3-19 : Schémas présentant des surfaces superhydrophobes structurées : État de Cassie Baxter (gauche) et modèle de Wenzel (droite).

Il existe une différence fondamentale entre ces deux configurations : la valeur de l'hystérésis. La formation de poches d'air sous la goutte en état Cassie-Baxter permet d'obtenir un angle de contact largement supérieur à celui d'une goutte en état Wenzel. De

plus, l'état Cassie peut générer un effet "rolling ball", où la goutte glisse de la surface dès qu'elle légèrement inclinée. La réduction de frottements associée à la surface superhydrophobe est liée à la présence des poches d'air sous le liquide, qui fournissent une interface air-eau glissante où le frottement est nul. Il est donc important pour nous de pouvoir caractériser la configuration de la surface et la fraction de l'interface effectivement en contact avec le solide.

Cette fraction Φ_s peut être calculée [118] grâce à la relation de Cassie-Baxter, [119], et qui peut s'écrire :

$$\phi_s = \frac{\cos \theta^* + 1}{\cos \theta_E + 1} \quad \text{Eq 3-1}$$

Avec $\theta^* = 114^\circ$ et $\theta_E = 168^\circ$ respectivement l'angle de Young d'une goutte d'eau sur une surface de PFTS parfaitement plane et lisse et l'angle macroscopique apparent de la goutte d'eau sur la surface structurée recouverte de PFTS (angles expérimentalement déterminés à l'aide d'un goniomètre KRÜSS DSA 100).

Nous trouvons donc une fraction de surface $\Phi_s = 3,6\%$. Dans le cas d'une goutte posée sur la surface à pression atmosphérique, plus de 96% de l'interface entre l'eau et la surface est constituée d'une interface air-eau. Cependant, cette valeur peut être différente pour la surface superhydrophobe dans le microcanal en fonction de la pression appliquée au liquide et qui peut provoquer un empalement plus ou moins important du liquide sur les nanofils.

3.7.2. CARACTÉRISATION DANS LES CANAUX

Choi et al.[103] ont observé une réduction importante des frottements dans un microcanal superhydrophobe structuré dont la surface a une fraction solide de 30% (comparé à 3,6% pour celle que nous avons développé). Ils ont considéré que leur surface se trouvait en configuration Cassie-Baxter. Cette réduction du frottement dépend de la forme de la structuration du canal (plots, rainures...) et peut être inférieure, voire nulle même pour une fraction solide très faible[60], [61], [120]. De telles interfaces ne se comportent donc pas automatiquement comme des surfaces sans frottement.

Notre montage d'observation nous permet d'effectuer des mesures de la pression en entrée du système, ainsi que les mesures de courant et de potentiel. Lors du développement du dispositif avec canaux de type 'thin slit', nous avons voulu conserver un capot en pyrex pour essayer de déterminer la configuration du liquide sur notre surface superhydrophobe de manière indépendante des mesures de pressions. Cela implique en revanche que seule la moitié de la surface interne du canal est superhydrophobe.

Parmi les dispositifs 'thin slit' que nous avons réalisé deux configurations de canaux ont pu être observées : celle comportant dix canaux (avant que ne soit découvert le problème de déformation du canal, section 2.10.2) et celle en comportant cinq.

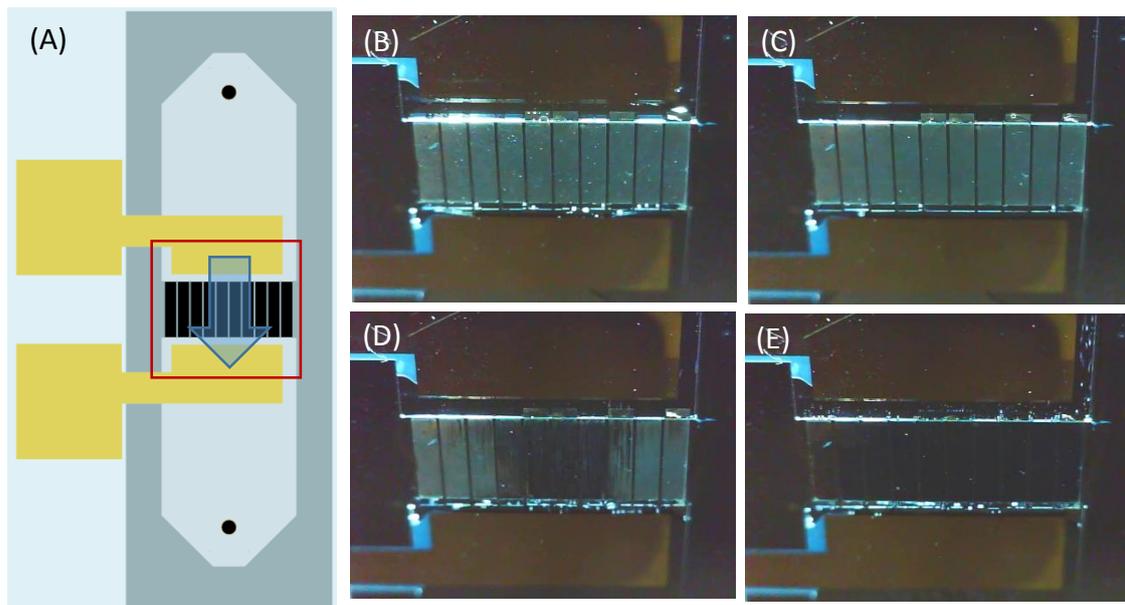


Figure 3-20 : Schéma d'une vue de dessus d'un dispositif de type 'thin-slit' (A) et photographies d'un dispositif avec canaux superhydrophobes. (B) canaux vides et secs. (C) État stationnaire des canaux avec un flux d'EDI. (D) introduction d'isopropanol dans le flux d'EDI. (E) État stationnaire des canaux avec un flux d'isopropanol.

La Figure 3-20 montre les images obtenues par une caméra Dinolite du dispositif à dix canaux. Étant donné la proximité de la source de lumière et l'orientation de la caméra, le tapis de nanofils des canaux vides (B) apparaît gris bleuté alors que sa couleur à l'œil nu est en général noire. Le front d'avancée de l'EDI dans les canaux est visible, mais une fois les canaux remplis (C) et le flux stable établi, l'aspect visuel des canaux est relativement similaire.

Prise seule, cette observation ne permet pas de juger si l'EDI est en configuration Cassie-Baxter et que le liquide repose principalement sur de l'air, ou si nous sommes dans l'état Wenzel, "empalé" (Figure 3-19). Pour tenter de déterminer la configuration, nous avons remplacé le flux d'EDI par un flux d'isopropanol (IPA, isopropyl alcool, CARLO ERBA). L'isopropanol est un liquide transparent dont l'indice de réfraction (1,38) est proche de celui de l'eau (1,39), mais dont la tension de surface est nettement plus faible ($21,7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ au lieu de $75,6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$). C'est donc un liquide dont les propriétés optiques sont similaires à celles de l'eau mais qui possède une mouillabilité bien supérieure. Sur un échantillon de notre surface superhydrophobe, à l'air libre, une goutte d'isopropanol s'empale sur les nanostructures (configuration de Wenzel). Nous pouvons nous attendre à ce que ce soit aussi le cas dans le microcanal où la pression est supérieure.

Le résultat attendu est que si la surface est déjà en configuration de Wenzel avec l'eau déionisée, alors aucun changement optique ne devrait être observé en introduisant l'IPA. Au contraire, si l'on observe un changement optique, cela indique que l'eau DI était en configuration de Cassie-Wenzel.

La Figure 3-20 (E) montre l'aspect des canaux une fois que l'isopropanol à complètement remplacé l'EDI dans le dispositif. On voit une différence optique flagrante. La couleur des canaux passent d'un gris clair au noir complet. La transition est visible (D) et dure environ une seconde, correspondant au temps nécessaire pour le liquide à parcourir toute la longueur des micro-canaux (la vitesse du liquide est de l'ordre de 1 cm.s^{-1}).

Il semble que la configuration Cassie-Baxter corresponde à l'aspect (B), et que la configuration Wenzel corresponde à (E). Cependant, nous avons voulu confirmer cette conclusion en nous assurant que la surface n'était pas endommagée par les contraintes physiques imposées aux nanostructures lors du passage d'un flux en état Wenzel.

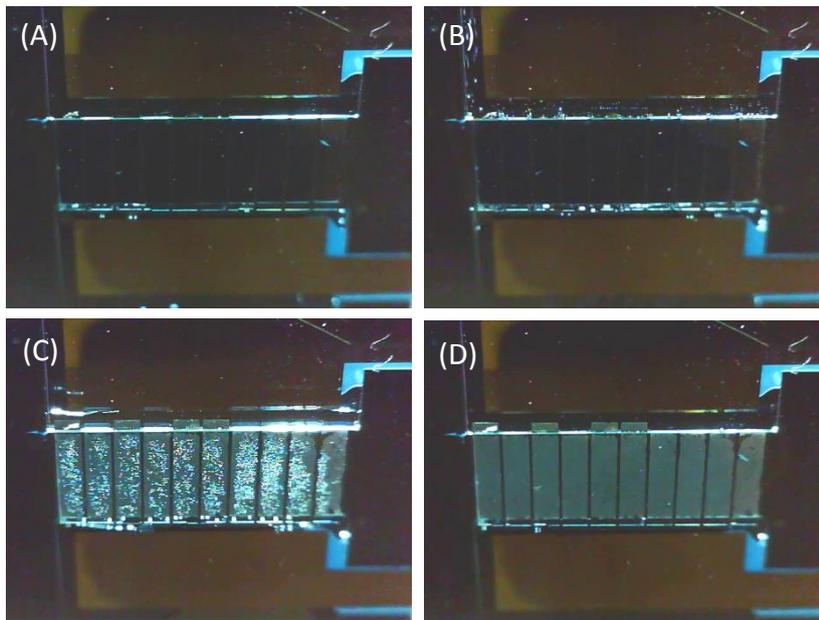


Figure 3-21 : Photographies d'un dispositif avec canaux superhydrophobes. (A) État stable sous un flux d'isopropanol. (B) État stable sous un flux d'EDI remplaçant un flux d'isopropanol. (C) canaux vidés sommairement. (D) Remplissage subséquent par un flux d'EDI.

Nous avons réalisé un second test (Figure 3-21). Tout d'abord un flux d'isopropanol est appliqué dans le dispositif, donnant l'aspect (A) correspondant à l'aspect de la configuration Wenzel supposée. Ensuite, sans qu'il n'y ait de gaz introduit dans le système le flux d'isopropanol est remplacé par un flux d'EDI. Ces deux liquides étant miscibles, l'isopropanol entre les nanofils est lui aussi remplacé graduellement par l'EDI. Optiquement (B), aucune différence n'est visible. Cependant, une fois le système vidé et séché (C) on retrouve l'aspect initial gris des canaux, et un flux d'EDI (D) se retrouve dans la première configuration.

Il a donc été observé quatre situations intéressantes nous permettant de déterminer l'état d'empalement d'un liquide sur des nanostructures. Lorsque les canaux sont secs et donc qu'il y a de l'air entre les nanofils, ces premiers ont un aspect gris clair dans notre montage d'observation. Quand de l'EDI est injectée dans le dispositif, les canaux gardent cette couleur. Quand de l'isopropanol est injecté, les canaux deviennent noirs. La mouillabilité de

l'isopropanol nous permet d'affirmer que tout l'air a été chassé d'entre les nanofils et que nous nous trouvons dans une configuration Wenzel. Lorsque de l'EDI est injectée à la suite de l'isopropanol sans que du gaz ne passe dans le dispositif, l'eau ne peut pas adopter de configuration Cassie-Baxter car il n'y a physiquement plus d'air dans le dispositif, qui est donc par force en état Wenzel. On observe que l'aspect des canaux reste noir. Par déduction, lorsque de l'EDI circule mais que la couleur du canal reste grise, il existe de l'air entre les nanofils et le liquide est en configuration Cassie-Baxter.

Notre système nous permet donc bien de vérifier optiquement et en temps réel la configuration du liquide dans les microcanaux et de déterminer la fraction de liquide en contact avec de l'air sans faire appel aux mesures de pression.

3.7.3. ROBUSTESSE

L'utilisation de surfaces superhydrophobes pour la récupération d'énergie par génération de courant d'écoulement implique de caractériser la robustesse des surfaces employées.

- Pression d'empalement :

La pression d'empalement n'a pas pu être déterminée dans notre dispositif. Une observation de la surface en augmentant graduellement le flux imposé dans le canal a montré une conservation de l'état Cassie jusqu'à une surpression au moins égale à 1,7 bars pour des nanofils de 2 μm . À cette pression le collage anodique du dispositif a cédé.

- Empalement partiel

La déformation du ménisque entre les nanofils et les hétérogénéités que cela génère en surface peuvent avoir un impact important sur les propriétés de la surface en termes de glissement et de réduction de la friction[120], [121]. Cette déformation augmente avec la pression, elle est donc plus forte en entrée du canal qu'en sortie.

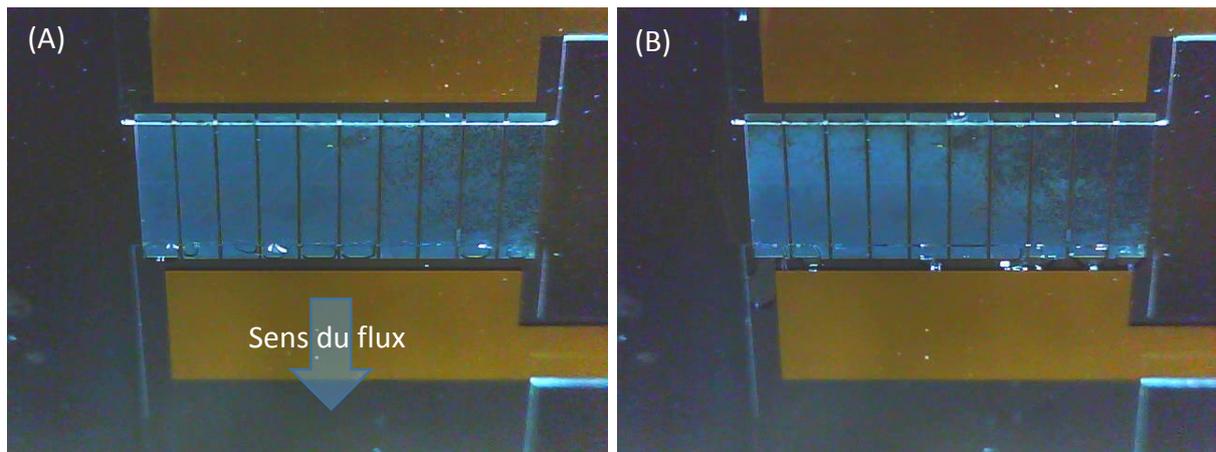


Figure 3-22 : Photographies d'un canal recouvert de nanofils superhydrophobes de $1,5 \mu\text{m}$ et rempli d'EDI, (A) à pression atmosphérique et (B) soumis à une pression de 800 mbars. Des défauts de polymérisation (voir Figure 3-6 section 3.1.5) sont visibles dans les canaux de droite de la photo (A) sous la forme de points sombres.

La Figure 3-22 présente deux photographies d'un dispositif à dix canaux horizontaux superhydrophobes présentant un grand nombre de défauts de polymérisation du PFTS dans les canaux à droite, visibles sous la forme d'une constellation de points sombres.

Lorsque les canaux sont soumis à un flux de plus en plus important, on peut voir un assombrissement de la surface graduel au fur et à mesure que la pression augmente. Le phénomène fut plus facilement visible dans le dispositif de la Figure 3-22, où le PFTS présentait de nombreux défauts de polymérisation (cf. 3.1.5 Figure 3-6) formant des points où la superhydrophobicité était plus faible. Une étude quantitative de la corrélation entre la couleur observée et l'empalement graduel des nanofils, potentiellement à l'aide de micro-PIV (particle image velocimetry), permettrait d'obtenir une détermination rapide de l'état exact d'empalement. Cependant, les contraintes de temps ne nous ont pas permis de réaliser une telle étude dans le cadre de ce travail de doctorat.

- Régénération de l'état Cassie

La structuration résiste à un empalement répété et à un flux de liquide en état de Wenzel. Une fois les canaux séchés même sommairement, l'état de Cassie-Baxter est récupéré. Nous observons cependant une dégradation graduelle et la destruction progressive des nanofils à l'entrée du canal lorsqu'un flux d'eau est passé au travers du canal en état Wenzel de manière répétée.

3.8.CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons détaillé les procédés permettant de structurer la surface superhydrophobe dans les microcanaux de silicium. Le protocole de réalisation des nanofils et les mises au point effectuées pour aboutir à une couverture de nanofils de l'ordre de 2 μm de long sur le canal de type tranchée ont été présentés. Nous avons obtenu la réalisation d'un tapis de nanofils sur plus de 90% de la surface verticale du microcanal de type tranchée.

Le protocole complet de fabrication des dispositifs à microcanaux de type 'thin slit' structurés a également été présenté. Nous avons caractérisé l'état de superhydrophobicité, et nous avons calculé que la phase solide de notre surface est inférieure à 4% à pression ambiante. Nous avons enfin quantifié la robustesse de la surface qui est supérieure à 1.7 bars pour de l'eau DI (correspondant à un courant de l'ordre de 70 nA). La surface de nanofils superhydrophobes nous permet l'observation en temps réel de l'état de mouillabilité lors des mesures.

4. LA SUPERHYDROPHOBICITÉ POUR LA RÉCUPÉRATION D'ÉNERGIE PAR COURANT D'ÉCOULEMENT

Résumé du chapitre :

Ce chapitre présente les résultats de récupération de courant d'écoulement et les mesures de puissance comparatives sur les surfaces hydrophiles, hydrophobes et superhydrophobes sur les deux géométries de canaux réalisés.

4.1.DISPOSITIF À CANAUX VERTICAUX

Nous avons mesuré le courant sur quatre configurations de surface (Tableau 4-1) :

Surface	Silicium	Nanofils silicium	PFTS plane	Nanofils PFTS
Type	Hydrophile	Hydrophile	Hydrophobe	Superhydrophobe

Tableau 4-1 : Surfaces étudiées pour le dispositif à canal vertical.

Les mesures de courant ont été effectuées avec un flux de $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. En sus de la surface de silicium et de la surface superhydrophobe nous avons décidé d'étudier deux autres configurations de surface ; une surface non structurée de PFTS et une surface structurée de silicium nu. La surface plane de PFTS nous permettra de déterminer si les changements observés avec la surface superhydrophobe ne proviennent pas uniquement des propriétés physicochimiques du PFTS. L'étude de la surface de silicium structurée et hydrophile permettra elle de vérifier que les changements ne proviennent pas de la structuration seule.

4.1.1. SILICIUM

Comme vu au chapitre 2, les valeurs de courant pour un canal de silicium correspondent au Tableau 4-2. Le silicium présente un long régime transitoire où le courant décroît jusqu'à se stabiliser ; cela tient à l'hydratation et à la formation d'un gel de silice à la surface, comme montré à la section 2.4 [77]–[79].

Surface	Courant (nA)	Potentiel zêta équivalent (mV)
Silicium	$2,56 \pm 0,2$	$-41,4 \pm 3,2$

Tableau 4-2 : Courant d'écoulement moyen obtenu pour un flux de $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ sur trois dispositifs de mêmes dimensions $w = 22,5 \mu\text{m}$, $h = 127 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$. Les mesures présentées correspondent à la moyenne de trois mesures \pm l'écart-type.

4.1.2. SURFACE PLANE DE PFTS

La charge à la surface du solide provient de l'électronégativité des atomes de fluor dans le cas du PFTS. Nous avons procédé à trois mesures sur cinq dispositifs différents (Figure 4-1).

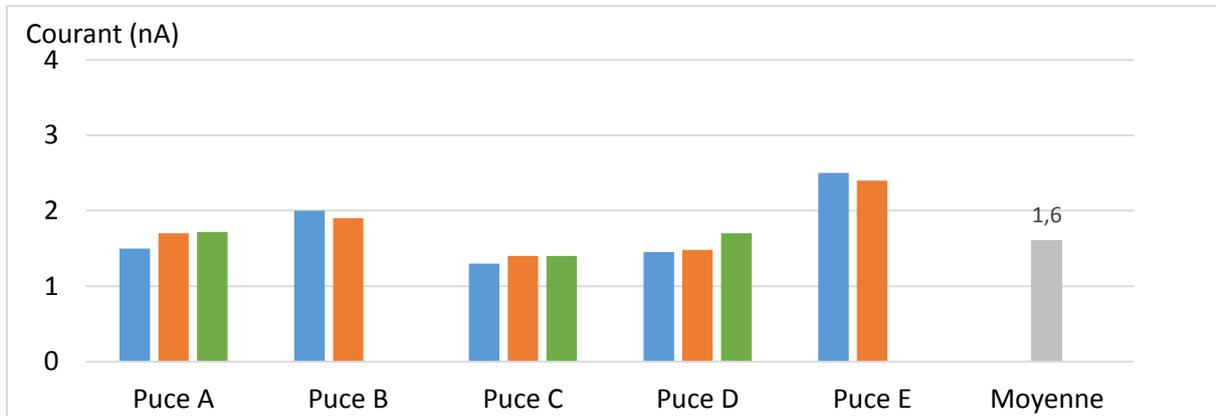


Figure 4-1 : Caractérisation du canal non structuré couvert de PFTS. Courant d'écoulement obtenu pour un flux de $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ sur 5 dispositifs de mêmes dimensions $w = 22,5 \mu\text{m}$, $h = 127 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$.

L'obstruction des canaux des puces B et E (Figure 4-1) nous a empêchée d'obtenir une troisième mesure pour ces dispositifs. Le signal observé est répétable et constant pour chaque dispositif individuellement, cependant une certaine irrégularité existe entre duplicatas (Tableau 4-3).

Dispositif	A	B	C	D	E
Courant (nA)	$1,64 \pm 0,12$	$1,95 \pm 0,07$	$1,37 \pm 0,06$	$1,54 \pm 0,14$	$2,45 \pm 0,07$
Potentiel zêta (mV)	$-26,5 \pm 1,9$	$-31,6 \pm 1,1$	$-22,2 \pm 1,0$	$-24,9 \pm 2,2$	$-39,7 \pm 1,1$

Tableau 4-3 : Courant d'écoulement et potentiel zêta correspondant obtenus pour un flux de $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ sur 5 dispositifs de mêmes dimensions $w = 22,5 \mu\text{m}$, $h = 127 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$. Les mesures présentées correspondent aux mesures de la Figure 4-1.

Le potentiel zêta du PFTS est inférieur à celui du silicium en valeur absolue et correspond approximativement à une valeur de $\zeta = -25$ à -30 mV . Le PFTS seul ne permet donc pas d'améliorer le courant d'écoulement en sortie par rapport au silicium nu.

4.1.3. SILICIUM STRUCTURÉ

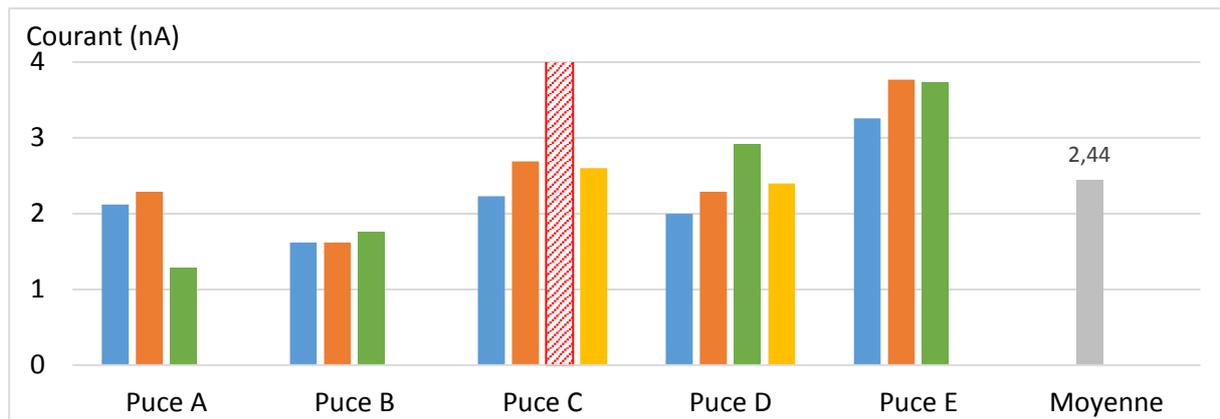


Figure 4-2 : Caractérisation du canal en silicium structuré (hydrophile). Courant d'écoulement obtenu pour un flux de $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ sur 5 dispositifs de mêmes dimensions $w = 22,5 \mu\text{m}$, $h = 127 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$.

Les mesures obtenues sont plus instables et une dégradation graduelle de la surface est observée. Une accumulation de fragments de nanofils étant visible en aval du canal au travers du verre. Il nous a été impossible de quantifier cette dégradation, la résistance de la surface est donc mal connue.

Dispositif	A	B	C	D	E
Courant (nA)	$1,90 \pm 0,44$	$1,73 \pm 0,14$	$2,51 \pm 0,24$	$2,40 \pm 0,47$	$3,67 \pm 0,29$
Potentiel zêta (mV)	$-30,7 \pm 7,1$	$-28,0 \pm 2,3$	$-40,6 \pm 2,3$	$-38,8 \pm 7,6$	$-59,4 \pm 4,7$

Tableau 4-4 : Courant d'écoulement et potentiel zêta d'un canal structuré hydrophile. Courant d'écoulement et potentiel zêta correspondant obtenus pour un flux de $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ sur 5 dispositifs de mêmes dimensions $w = 22,5 \mu\text{m}$, $h = 127 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$. Les mesures présentées correspondent à celles de la Figure 4-2.

Le potentiel zêta équivalent obtenu est de l'ordre de $\zeta = -40 \text{ mV}$ (Tableau 4-4), correspondant à la valeur obtenue pour le silicium simple. Cette structuration seule ne permet pas d'amélioration dans la récupération de courant d'écoulement.

4.1.4. SURFACE STRUCTURÉE SUPERHYDROPHOBE

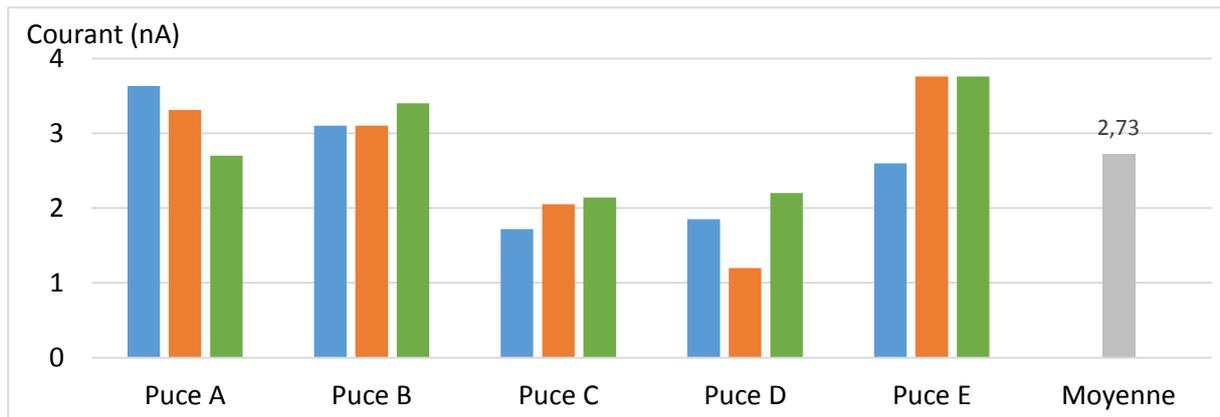


Figure 4-3: Caractérisation du canal structuré superhydrophobe. Courant d'écoulement obtenu pour un flux de $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ sur 5 dispositifs de mêmes dimensions $w = 22,5 \mu\text{m}$, $h = 127 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$.

La stabilité des mesures est similaire à celle pour la surface de nanofils non couverts de PFTS, et des fragments de nanofils sont aussi visibles en aval du canal, indiquant une dégradation de la surface.

Dispositif	A	B	C	D	E
Courant (nA)	$3,21 \pm 0,47$	$3,19 \pm 0,14$	$1,97 \pm 0,22$	$1,75 \pm 0,50$	$3,37 \pm 0,67$
Potentiel zêta (mV)	$-51,9 \pm 7,6$	$-51,6 \pm 2,3$	$-31,9 \pm 3,6$	$-28,3 \pm 8,1$	$-59,4 \pm 4,7$

Tableau 4-5 : Courant d'écoulement et potentiel zêta d'un canal structuré superhydrophobe. Courant d'écoulement et potentiel zêta correspondant obtenus pour un flux de $200 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ sur 5 dispositifs de mêmes dimensions $w = 22,5 \mu\text{m}$, $h = 127 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$. Les mesures présentées correspondent à celles de la Figure 4-3.

La moyenne du potentiel zêta équivalent obtenu est $\zeta = -44 \text{ mV}$, proche de celui du silicium (Tableau 4-5). Nous pouvons faire deux hypothèses sur l'origine de cette valeur de potentiel :

- Soit la surface est superhydrophobe et l'amélioration générée par l'état Cassie-Baxter compense la charge plus faible du PFTS couvrant les nanofils de silicium (le PFTS ayant un zêta entre -25 et -30 mV).
- Soit la couverture par le PFTS ne s'est pas correctement réalisée et l'état superhydrophobe n'est pas atteint. Le potentiel correspondrait donc à celui du silicium. Étant donné la configuration du canal il est difficile d'observer l'état de la surface optiquement, nous avons donc regardé la stabilité de la surface lors d'une longue mesure (Figure 4-4).

4.1.5. STABILITÉ DE LA SURFACE

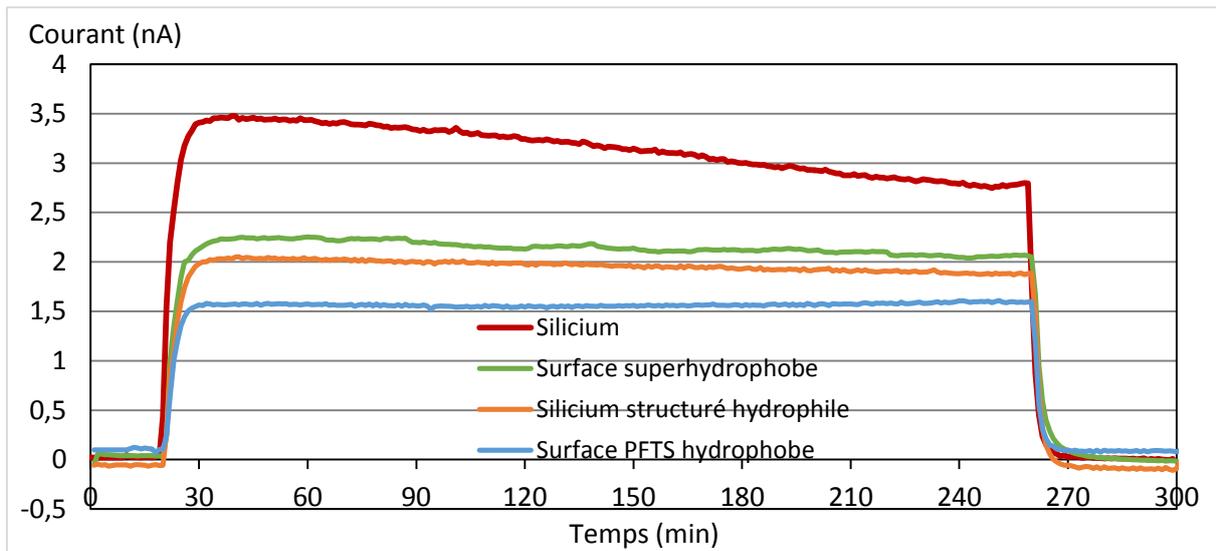


Figure 4-4 : Mesure de stabilité de la surface de canaux avec quatre surfaces différentes après séchage pour 4 dispositifs de mêmes dimensions $w = 22,5 \mu\text{m}$, $h = 127 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ mm}$.

Nous avons observé au chapitre 2 que la surface de silicium mettait un temps important à se stabiliser à cause de l'hydratation de la silice. Cela résultait en un courant d'écoulement décroissant lentement avant de se stabiliser au bout de plusieurs heures ou jours (voir section 2.4.4). Nous avons séché les canaux des différents dispositifs puis effectué une mesure de 4h sur chaque surface pour observer la variation initiale du courant (Figure 4-4).

	A	B	C	D
Surface	PFTS plat	Surface superhydrophobe	Silicium structuré	Silicium
Variation (%)	+1,58 %	-9,24 %	-9,95 %	-15,7 %

Tableau 4-6 : Variations moyennes de courant lors de la première mesure après séchage pour 3 dispositifs de chaque type de surface.

Les variations observées montrent que la surface de PFTS non structurée (Tableau 4-6 A) est stable dès le début des mesures. Au contraire, la surface superhydrophobe (B) de nanofils couverts de PFTS présente une dégradation notable du signal qui est fortement similaire à celle observée sur les nanofils non recouverts (C) et du même ordre de grandeur que le silicium non structuré (D).

4.1.6. CONCLUSION

Le courant d'écoulement récupéré en utilisant les dispositifs avec surface superhydrophobe présente des valeurs de potentiel zêta équivalent très proches de celles du silicium structuré (Tableau 4-4 et Tableau 4-5) et une décroissance que l'on retrouve avec du silicium mais pas dans le cas de PFTS (Tableau 4-6). Allonger l'étape d'exposition à la vapeur de PFTS (voir chapitre 3) n'a pas apporté d'amélioration notable. Nous pouvons en conclure que la géométrie étroite d'exposition au PFTS est suffisante pour créer un dépôt homogène sur une surface plane mais que la diffusion ne se produit pas assez entre les nanofils. La surface structurée n'est alors pas superhydrophobe, et la conformation du canal ne nous permet pas de déterminer aisément l'état de mouillabilité. C'est pourquoi nous avons développé une seconde géométrie de canaux, de type 'thin slit' (cf. chapitre 2 et 3).

4.2. DISPOSITIF À CANAUX HORIZONTAUX

La répartition des dispositifs à canaux 'thin-slit' qui ont pu être exploités est donnée dans le Tableau 4-7 (comme vu au chapitre 2 deux dispositifs sont réalisés par substrat de silicium) :

	F1	F13	F25	F49	F51	F52
Silicium non structuré	2	2	0	1	0	0
PFTS non structuré	0	0	0	1	0	1
Nanofils + PFTS	0	0	2	0	1	1

Tableau 4-7 : Répartition des dispositifs pour chaque substrat exploitable. Un seul des dispositifs est fonctionnel sur le substrat F51.

Dans cette géométrie, la moitié de la surface du canal est constituée de pyrex transparent, c'est-à-dire de silice. Les mesures de courant ont donc montré la même phase de décroissance du courant le temps que la surface se stabilise. Nous avons observé le phénomène de charge résiduelle (comme vu au chapitre 2) menant à un courant stabilisé différent selon les substrats, mais cohérent au sein des deux dispositifs d'un même substrat. Étant donné le fort taux de perte des substrats lors de l'étape de la gravure de nanofils, nous avons préféré rendre les nanofils superhydrophobes pour tous les dispositifs ayant une gravure fonctionnelle. Nous n'avons donc pas étudié les nanofils hydrophiles en canal 'thin slit'.

4.2.1. COURANT D'ÉCOULEMENT

SILICIUM

Le silicium a montré le même comportement qu'avec la première géométrie, c'est-à-dire une longue phase de stabilisation. Les valeurs de ζ trouvées sont données ci-dessous au Tableau 4-8, qui est un rappel du Tableau 2-9.

Substrat	F1	F13	F49
Courant (nA)	15,8	18,2	7,3
Potentiel zêta (mV)	-62,6	-72,1	-28,9

Tableau 4-8 : Courant d'écoulement et potentiel zêta équivalent obtenu pour un flux de 200 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ pour trois substrats différents (état stable de la silice).

La mesure de puissance (Figure 2-39) donne dans le cas du substrat F49 une charge optimale et donc une résistance ionique du canal de 150 M Ω avec une puissance en sortie de 3,78 nW pour un flux de 200 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

SURFACE PLANE DE PFTS (HYDROPHOBE)

Dans ces dispositifs la décroissance du courant due à la stabilisation de la silice est moins importante. Lors du remplissage, la présence du silane hydrophobe est visible à l'œil nu en observant le front d'avancée du liquide.

Substrat	F49	F52
Courant (nA)	8,1	13,4
Potentiel zêta (mV)	-32,1	-53,1

Tableau 4-9 : Courant d'écoulement et potentiel zêta équivalent obtenu pour un flux de 200 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ pour deux substrats différents (état stable).

Les potentiels zêta trouvés (cf. Tableau 4-9) sont différents, mais correspondent bien au potentiel zêta global de chaque substrat (cf. section 4.2.3). La charge de surface semble bien déterminée par la charge résiduelle du substrat plutôt que par la surface du microcanal.

NANOFILS SILANISÉS (SURFACE SUPERHYDROPHOBE)

Nous avons prêté une attention toute particulière à éviter la formation de bulles dans le réservoir amont du dispositif pour les nanofils silanisés. Le remplissage est plus délicat que pour les deux autres surfaces car on ne peut pas faire passer préalablement un flux d'isopropanol pour ôter les bulles sous peine d'empaler la surface (le Tableau 4-10 est une moyenne sur trois mesures pour chaque substrat).

Substrat	F25	F51	F52
Courant (nA)	7,3 ± 0,3	14,8 ± 0,5	13,0 ± 1,0
Potentiel zêta (mV)	-30,0 ± 0,4	-60,8 ± 2,1	-53,3 ± 4,3

Tableau 4-10 : Courant d'écoulement et potentiel zêta équivalent obtenu pour un flux de 200 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ pour trois substrats superhydrophobes différents (état stable).

Il est important de noter que le procédé de gravure des nanofils agrandit le canal de 200 nm en moyenne. Cela correspond à un changement de dimension de moins de 2% du canal mais d'environ 5% dans le potentiel zêta équivalent, ce qui explique les valeurs légèrement différentes entre les substrats F49 (Tableau 4-8) et F25 (Tableau 4-10) alors que les courants mesurés ont la même valeur.

4.2.2. CARACTÉRISATION DE L'INTERFACE AIR-EAU

Nous avons observé une obstruction graduelle des canaux par des impuretés lors de nos expériences. Dans nos dispositifs de type 'thin slit', nous avons évité l'utilisation des capillaires de silice de 75 μm utilisés dans la géométrie 'tranchée', qui pouvaient être à l'origine des impuretés observées sur les électrodes (voir section 2.9). Dans les dispositifs de type 'thin slit', le dispositif est relié au pousse-seringue par des tubes de PEET de 300 μm de diamètre interne, qui sont moins susceptibles de se fragmenter. Les impuretés que nous avons détectées peuvent donc provenir des joints du pousse-seringue utilisé. Cette obstruction a un impact fort (Figure 4-5) sur la pression mesurée à l'entrée du dispositif pour un flux donné et a limité les conclusions que nous avons pu établir sur le glissement de la surface superhydrophobe.

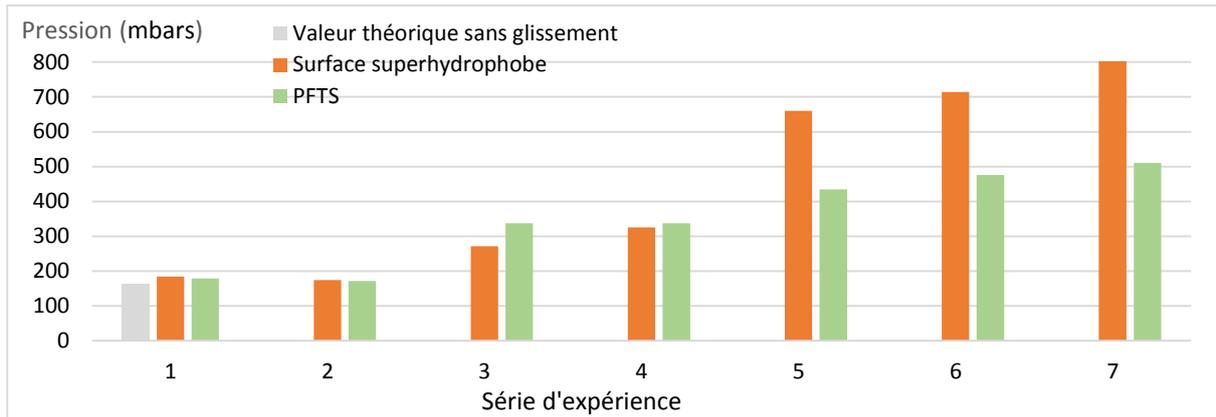


Figure 4-5 : Pression nécessaire pour générer un flux de $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ dans les dispositifs du substrat F52. Les mesures correspondent aux mesures de pressions lors de mesures électriques réparties sur plusieurs semaines. Les mesures pour un substrat donné sont séquentielles mais sans périodicité régulière.

Cependant, les valeurs de pression mesurées n'ont jamais été inférieures à la valeur théorique nécessaire pour une surface non glissante. Pour essayer de déterminer l'impact de l'interface air-eau nous avons ensuite effectué des mesures successives en alternant état Cassie puis état Wenzel (liquide empalé sur les structures, tout l'air est chassé et la superhydrophobicité est perdue). Les résultats sont donnés dans la Figure 4-6.

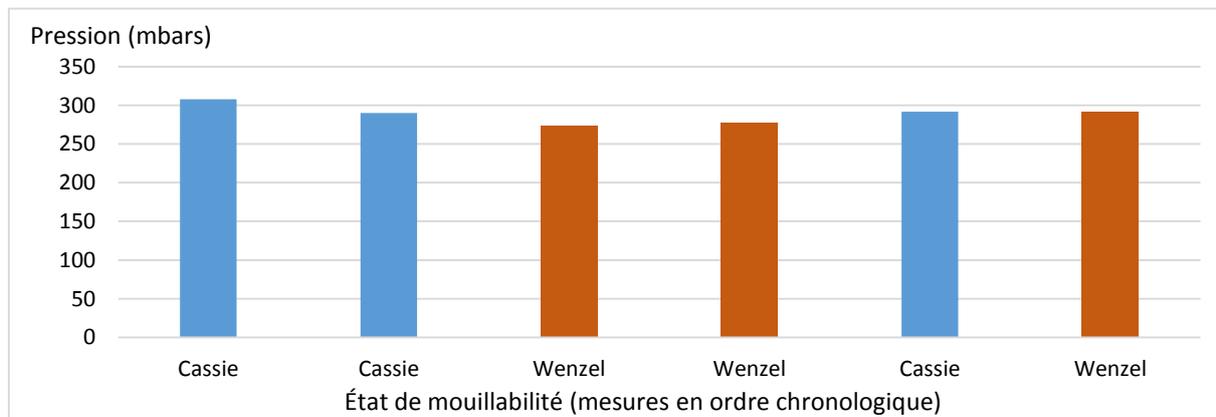


Figure 4-6 : Pression en entrée du substrat F25 (canaux de type 'thin slit' superhydrophobes) sous un flux de $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

L'existence de l'état Cassie est vérifiée optiquement. On peut voir que le passage en état Wenzel n'implique pas une augmentation de la pression nécessaire pour faire passer un flux donné. La présence d'une interface air-eau entre les nanofils en état Cassie ne réduit donc pas le frottement aux parois du canal.

Substrat	Potentiel Zêta (État Cassie, mV)	Potentiel Zêta (État Wenzel, mV)
F25	-30,3	-30,0
F52	-53,3	-47,0

Tableau 4-11 : Potentiel zêta en état Cassie et état Wenzel pour deux substrats différents.

Pour un substrat donné, le potentiel zêta équivalent au courant d'écoulement récupéré est similaire en état Cassie et en état Wenzel, comme cela est visible au Tableau 4-11. Le potentiel zêta de l'interface air-eau semble donc être gouverné par la charge résiduelle du collage anodique de la même manière que la surface du canal dans notre dispositif. Une étude dans un microcanal entièrement structuré est toutefois nécessaire, pour éviter l'influence de la surface de silice du capot.

Il semble donc qu'en l'état actuel la surface superhydrophobe choisie ne permet pas d'obtenir de glissement notable et que l'interface air-eau sur le canal structuré ne se comporte pas comme une interface sans frottement. Cependant l'obtention d'une interface air-eau chargée est utile, car c'est un des prérequis à l'amélioration des flux électrocinétiques dans un microcanal structuré [65], [122].

4.2.3. RÉSULTATS COMPARATIFS

La réalisation des substrats F49 et F52 nous a donné la capacité de faire des comparaisons entre deux surfaces différentes au sein d'un même substrat. Cela nous permet de nous affranchir en partie du problème de la charge résiduelle observée. Cela a aussi minimisé les différences de profondeur des canaux entre deux dispositifs.

SUBSTRAT F49

Ce substrat contient un dispositif avec une surface de silicium (A) et un avec une surface plane de PFTS, silane hydrophobe (B). La présence du silane est visible à l'œil nu en observant le front d'avancée du liquide lors du remplissage du dispositif, passant d'une surface hydrophile à une surface hydrophobe. La couche de PFTS déposée est mono-moléculaire, elle n'a pas d'impact sur la taille effective du canal.

Surface	Courant (nA)	Potentiel (V)	Pression (mbars)	Puissance max (nW)	Charge optimale (MΩ)
Silicium (A)	3,7	1,4	205	1,39	150
PFTS (B)	4,1	1,3	200	-	-

Tableau 4-12 : Caractérisation des dispositifs du substrat F49. Les mesures effectuées sont le courant et le potentiel d'écoulement, la pression, la puissance maximale en sortie et la résistance externe correspondante, pour un flux de $100\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Le dispositif (B) s'est fracturé avant qu'une mesure de puissance et donc de charge optimale n'ait pu être effectuée.

En dépit de la confirmation visuelle que le silane est bien présent, on ne voit pas de différence flagrante entre les deux surfaces (cf. Tableau 4-12). La précision du capteur de pression est de 10 mbars. Nous avons effectué une mesure de la pression pour un flux de $500 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, donnant une pression en entrée du canal de 1045 mbars pour le silicium et 1025 mbars pour le PFTS. Il est logique que l'on n'observe pas de variations notables de la pression entre les microcanaux hydrophiles et hydrophobes, la longueur de glissement d'un silane étant de l'ordre de la dizaine de nanomètres[101].

Dans un canal de 10 microns de haut, une longueur de glissement de 100 nm est nécessaire pour observer une baisse de la différence de pression de 10%[103]. Le dispositif (B) avec surface de PFTS s'est fracturé avant qu'une mesure de puissance ne puisse être faite. Les puissances et la charge optimale du canal entre les deux surfaces n'ont donc pas pu être effectuées. Le courant d'écoulement est similaire entre les deux dispositifs à 5% près, le courant et le potentiel zêta semblent donc bien gouvernés par la charge résiduelle due au collage anodique.

SUBSTRAT F52

Ce substrat contient un dispositif avec une surface plane de PFTS, hydrophobe (A), et une surface de nanofils silanisés superhydrophobes (B). La présence du silane est visible à l'œil nu grâce au front d'avancée du liquide, et l'établissement de l'état Cassie-Baxter pour la surface de nanofils peut être aussi déterminée optiquement.

Surface	Courant (nA)	Potentiel (V)
PFTS (A)	6,8	1,4
Nanofils + PFTS (B)	6,5	1,2

Tableau 4-13 : Caractérisation des dispositifs du substrat F52. Les mesures effectuées sont le courant et le potentiel d'écoulement pour un flux de $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Nous avons observé une obstruction graduelle des canaux dans ce dispositif (cf. Figure 4-5) qui a faussé les données de pression. Nous avons une confirmation optique que les deux canaux possèdent une surface différente, cependant le courant d'écoulement de court-circuit et le potentiel d'écoulement en circuit ouvert sont à première vue similaires (cf. Tableau 4-13). Nous avons alors effectué la mesure de puissance pour chacun des deux dispositifs.

Première mesure de puissance

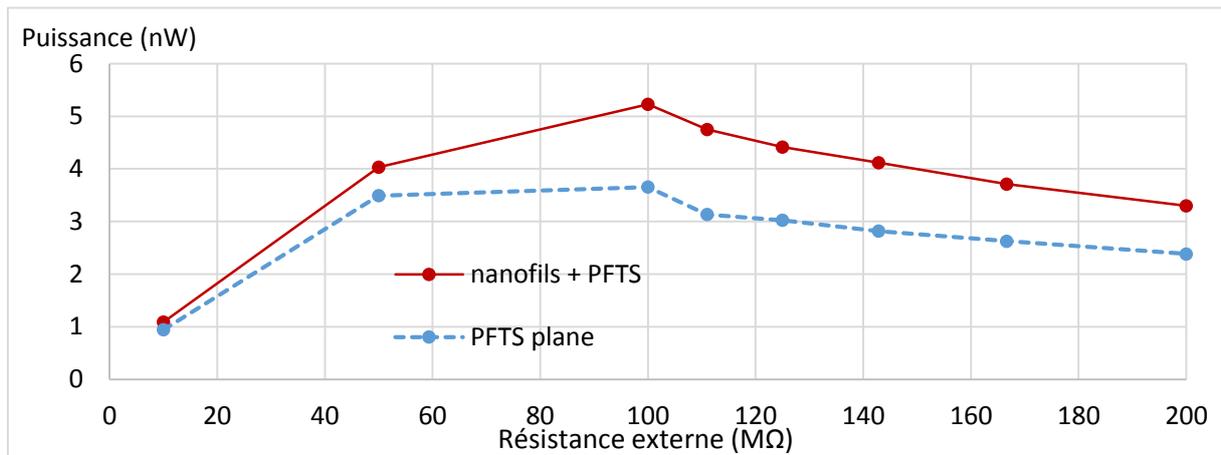


Figure 4-7 : Mesure comparative de la puissance récupérée par les dispositifs du substrat F52 pour un flux de $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Trait plein : surface de nanofils superhydrophobe, pointillés : hydrophobe.

La première mesure de la puissance récupérée pour chacun des deux dispositifs montre un maximum pour une charge du circuit extérieur entre 50 et 100 MΩ (Figure 4-7). La puissance récupérée par le dispositif ayant une surface superhydrophobe est sur cette expérience supérieur de près de 40% à celui avec la surface plane de PFTS (5,4 nW pour la surface superhydrophobe et 3,6 nW pour le PFTS). Ces mesures ont été faites le même jour à trois heures d'intervalle. L'état général du substrat est donc supposé le même. Nous avons ensuite modifié le montage électrique pour pouvoir mesurer la puissance plus précisément dans l'intervalle 50-100 MΩ.

Évolution et dégradation de la surface

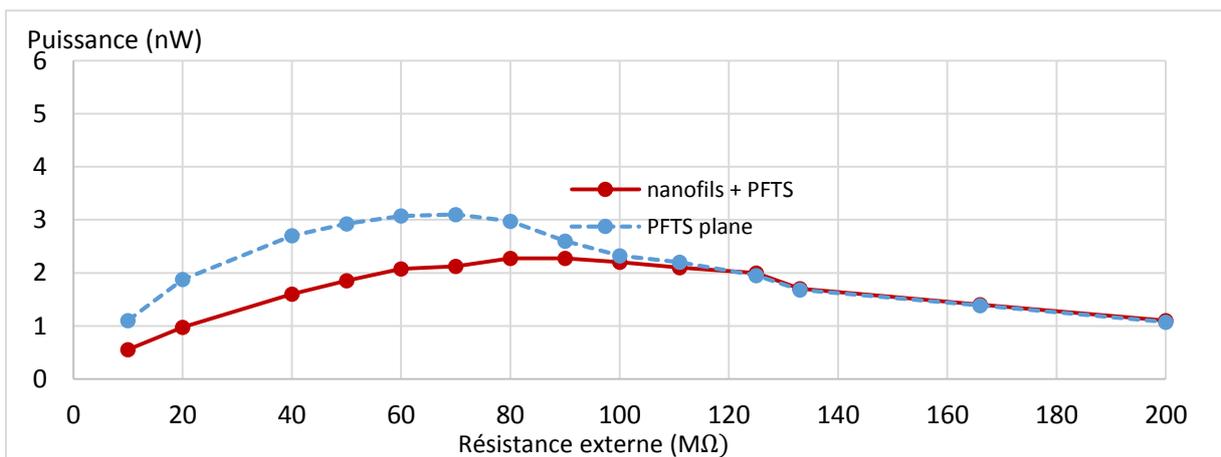


Figure 4-8 : Seconde mesure comparative de la puissance récupérée par les dispositifs du substrat F52 pour un flux de $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Trait plein : surface de nanofils superhydrophobe, pointillés : surface hydrophobe.

Chapitre 4

Les mesures suivantes de puissance n'ont cependant pas confirmé la tendance observée la première fois. La deuxième mesure a montré une très forte baisse de la puissance récupérée par le dispositif avec surface superhydrophobe (Figure 4-8).

Cependant, la Figure 4-8 permet de préciser la mesure de la résistance ionique du microcanal. Le R_{ch} s'élève à $70 \text{ M}\Omega$ pour le canal recouvert de PFTS et $90 \text{ M}\Omega$ pour le canal à surface superhydrophobe, confirmant la première approximation de l'intervalle $50\text{-}100 \text{ M}\Omega$. Si l'on compare cela à $R_{ch} = 150 \text{ M}\Omega$ du microcanal en silicium, le revêtement hydrophobe ou superhydrophobe semble en première approximation diminuer la résistance ionique du canal. Cela peut provenir d'une conductance accrue dans la couche de Stern due à la modification de l'interface, phénomène visible à basse concentration ionique et en nanofluidique[31], [82], [83].

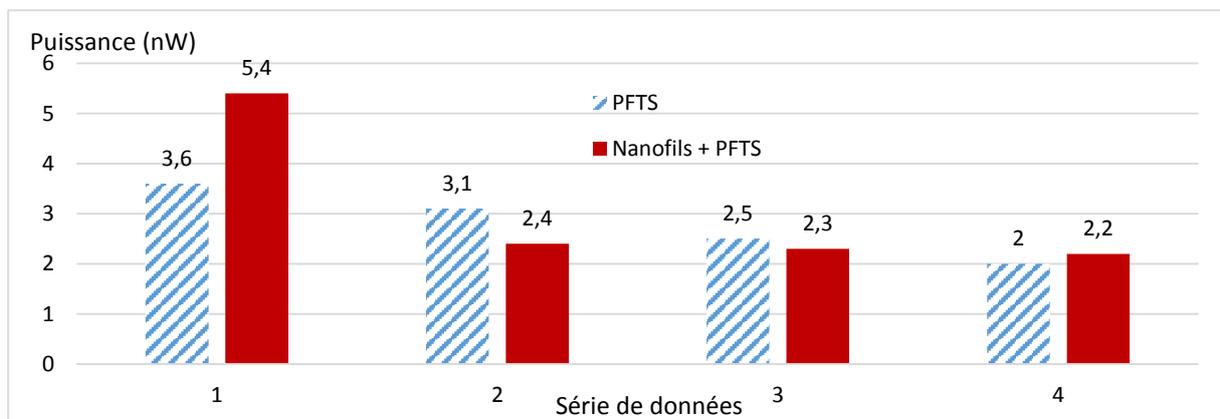


Figure 4-9 : Puissances maximales récupérée par les dispositifs du substrat F52 pour un flux de $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les mesures subséquentes ont présenté une stabilité et des performances nettement dégradées, comme cela est visible dans les séries 3 et 4 de la Figure 4-9, détaillées à la Figure 4-10. La puissance récupérée décroît fortement pour les deux surfaces, mais la dégradation de la surface plane hydrophobe semble prendre plus de temps.

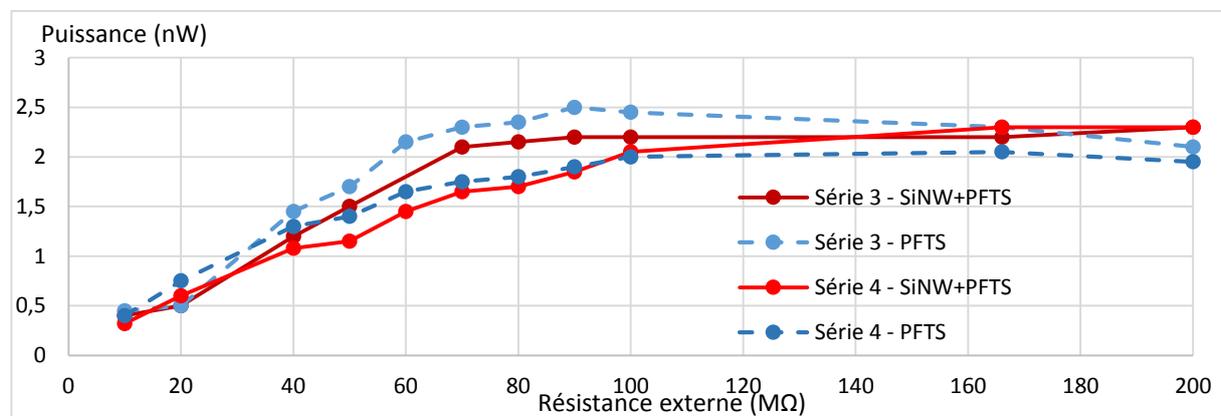


Figure 4-10 : Mesures comparative de la puissance récupérée par les dispositifs du substrat F52 pour un flux de $100 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ (Détails des séries 3 et 4 de la Figure 4-9) Trait plein : surface de nanofils superhydrophobe, pointillés : surface hydrophobe.

Sur la on peut de plus noter une croissance de la résistance ionique, dépassant les 200 M Ω pour la série 4. Il existe plusieurs facteurs pouvant expliquer cette dégradation. L'obstruction croissante et donc la pollution des canaux superhydrophobes en est un (comme en atteste la pression toujours plus importante nécessaire pour générer un flux donné, cf. Figure 4-5). De plus, après plusieurs semaines d'utilisation la surface de nanofils commence à se dégrader, on peut voir la redéposition de nanofils brisés dans le réservoir aval. L'état Cassie-Baxter est cependant conservé. Enfin, une résorption de la charge résiduelle gouvernant la charge en surface des canaux est possible, la dégradation des performances touchant les deux dispositifs du substrat de manière synchrone.

4.3.CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons détaillé les résultats obtenus pour les deux géométries de canaux réalisées. Le premier récupérateur d'énergie créé est celui à canaux verticaux, de type 'tranchée'. Le courant d'écoulement mesuré pour les canaux de silicium nu correspond à la gamme de potentiel zêta de la silice, avec un $\zeta_{Si} = -41$ mV. La couverture de la surface par du silane (PFTS) hydrophobe modifie le zêta du canal et donne un $\zeta_{PFTS} \sim -30$ mV. Nous avons ensuite structuré les parois du canal avec un tapis de nanofils de silicium, et mesuré le courant obtenu avec cette surface hydrophile ou son pendant superhydrophobes après silanisation. Le courant obtenu dans les deux cas est similaire (avec un ζ de l'ordre de -40 mV) et a une valeur de zêta équivalente à celle du silicium. L'évolution à long terme du courant pour les surfaces de nanofils hydrophiles et superhydrophobes est de plus similaire à celle du silicium, avec une longue phase de stabilisation du courant. Cela n'est pas vrai pour les canaux recouverts de PFTS, qui offrent un courant stable dès les premières mesures. Il est donc probable que la géométrie des canaux soit trop défavorable pour le dépôt de PFTS et que la surface superhydrophobe ne soit pas fonctionnelle.

La seconde géométrie testée, celle des canaux de type 'thin slit', permet une observation directe de l'état de mouillabilité de la surface dans les canaux et le contrôle de l'établissement de l'état Cassie-Baxter optiquement. En revanche cela nécessite que le pyrex transparent couvre la moitié de la surface des canaux et limite donc à 50% le taux de surface structurée le cas échéant. La mesure du courant sur plusieurs substrats a montré des valeurs différentes pour un même type de surface. Cependant, le courant récupéré est le même pour les deux dispositifs d'un même substrat. Une hypothèse proposée est que les conditions du collage anodique peuvent créer des contraintes dans le matériau et générer une charge résiduelle influençant le potentiel zêta des canaux. Les canaux superhydrophobes n'ont pas montré de réduction de pression notable, impliquant que la structuration choisie ne permet pas de glissement hydrodynamique important en dépit d'une grande proportion d'interface air-eau dans la surface. En revanche cette interface est chargée puisque le courant d'écoulement est observable. En utilisant des substrats avec deux dispositifs de surface différente sur le même substrat, nous avons pu corriger le problème de la charge résiduelle.

Conclusion

Le substrat F52 a permis de comparer la puissance récupérée par une surface de PFTS plane et celle sur la surface superhydrophobe structurée.

La surface de nanofils superhydrophobe a donné un premier résultat de récupération de puissance supérieure de 40% à celle de la surface de PFTS plane effectuée le même jour. Cependant, la récupération de courant et potentiel d'écoulement s'est ensuite dégradée et nous n'avons pas pu obtenir de tendance répétable. L'obstruction irrégulière de canaux et le vieillissement des surfaces en termes de réponse électrique aboutissent à des valeurs de puissance semblable entre surface hydrophobe et superhydrophobe. On peut cependant noter que l'état Cassie-Baxter reste robuste dans cette dernière.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Ce travail avait pour objectif l'étude expérimentale de l'influence de surfaces superhydrophobe sur la récupération d'énergie par microfluidique. Le développement de cette nouvelle thématique de récupération de courant d'écoulement au sein du groupe BioMEMS a impliqué une ensemble de tâches diverses :

- La mise en place d'un banc de mesure approprié
- Le développement et la fabrication d'un prototype microfluidique de mesure du courant avec surface non structurée
- La validation de détection du courant d'écoulement et la caractérisation du prototype de test
- Le choix et la caractérisation d'une surface superhydrophobe
- La réalisation d'un dispositif avec un microcanal structuré superhydrophobe
- L'étude comparative du courant récupéré et des performances des surfaces hydrophile, hydrophobe et superhydrophobe

Le banc de mesure assemblé comporte un sourcemètre Keithley 6430 et un sourcemètre Keithley 2450 pour les mesures de courant et de potentiel d'écoulement, les données étant récupérées au travers d'un script Labview. La mesure de pression est effectuée à l'aide d'un capteur de pression (Little Things Factory) contrôlé par un microcontrôleur Arduino et un script arduino par ordinateur. Le flux de liquide dans le dispositif est généré par un pousse seringue neMESYS, contrôlé par ordinateur. Le banc permet des mesures de pression avec une précision de 5 mbars, et une précision des mesures de courant de l'ordre du nanoampère et des voltages de l'ordre de la dizaine de millivolts.

J'ai réalisé les dispositifs de récupération de courant d'écoulement et les caractérisations au microscope électronique à balayage personnellement en salle blanche dans la centrale de fabrication de l'IEMN. Je me suis orienté vers des systèmes en silicium et pyrex en utilisant des techniques classiques de microfabrication de dispositifs en semi-conducteurs, avec l'aide et les conseils d'Anthony Treizebré et de Thomas Dargent.

Conclusion

La première géométrie de canal microfluidique testée, de type tranchée, nous a permis de valider la détection du courant et du potentiel d'écoulement. Des courants de plusieurs nanoampères et des potentiels de plus de 15 volts ont été obtenus de manière répétable, et les caractéristiques des matériaux et des électrodes utilisées ont pu être déterminées. Avec l'aide de Yannick Coffinier nous avons réalisé une surface superhydrophobe constituée d'un tapis de nanofils de silicium recouverts de silane (PFTS). Cette surface offre un angle de contact de 168° avec une hystérésis de 6° sur un substrat, et la structuration est formée par une unique phase de gravure chimique. Le protocole a été adapté pour permettre l'intégration dans un canal et la structuration verticale des parois. Les mesures électriques et de pression sur les dispositifs structurés ont cependant montré que la couverture par le silane était non fonctionnelle et que le caractère superhydrophobe était vraisemblablement absent.

J'ai donc développé une seconde géométrie, de type 'thin slit', afin de pouvoir obtenir une surface véritablement superhydrophobe. La proportion de surface structurée dans les parois du canal est inférieure, mais nous avons obtenu un dispositif où l'état superhydrophobe est observable en temps réel par observation optique directe. Suite à un phénomène de charge différente selon les substrats, nous avons adapté le protocole de fabrication pour créer des dispositifs avec des surfaces différentes sur un même substrat. Lors de la phase de caractérisation des courants de plusieurs dizaines de nanoampères et des potentiels de l'ordre du volt ont été observés. L'étude comparative des dispositifs sur ces substrats n'a pas montré de réduction claire du frottement dans les canaux superhydrophobes, notamment en raison d'une obstruction graduelle par des débris. La première mesure de puissance comparative a montré une amélioration de la puissance en sortie de 40% pour la surface superhydrophobe par rapport à une surface plane de silane. Cependant le vieillissement et la dégradation des surfaces a provoqué des problèmes de répétabilité et n'a pas permis d'établir une tendance régulière et de déterminer précisément l'effet de la surface superhydrophobe sur la récupération d'énergie par courant d'écoulement. En dépit de la baisse des réponses électriques, la surface structurée s'est montrée robuste physiquement et temporellement et l'état superhydrophobe conservé sur des dizaines de mesures et plusieurs semaines.

Les perspectives pour la poursuite de l'étude du phénomène peuvent s'articuler sur deux axes principaux. D'une part la baisse de la dimension critique du canal pour se rapprocher de la nanofluidique peut permettre une clarification des effets de la surface superhydrophobe sur la pression et le glissement hydrodynamique. D'autre part, la robustesse physique de l'état superhydrophobe des nanofils ayant été observée sur le long terme, il est envisageable de structurer l'intégralité de la surface du canal et de se passer de la confirmation visuelle de l'état Cassie-Baxter. Cela supprimera les effets parasites qu'a pu avoir le pyrex et formera une surface homogène sur tout le canal.

Pour finir, ce travail de thèse fournit un apport expérimental sur une thématique actuellement très largement théorique et montre les complexités et les particularités de l'étude des caractéristiques électriques de surfaces superhydrophobes dans des microcanaux.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] "Semiconductor Industry Association - International Technology Roadmap For Semiconductors," 2006.
- [2] K. Abe, U. Y, Y. H, and Y. M, "Functional Electrolytes: novel type additives for cathode materials, providing high cycleability performance," *J. Power Sources*, 2006.
- [3] Y. Kobayashi, S. Seki, A. Yamanaka, H. Miyashiro, Y. Mita, and T. Iwahori, "Development of high-voltage and high-capacity all-solid-state lithium secondary batteries," *J. Power Sources*, 2005.
- [4] Y. Iriyama, T. Kako, C. Yada, T. Abe, and Z. Ogumi, "Reduction of charge transfer resistance at the lithium phosphorus oxynitride/lithium cobalt oxide interface by thermal treatment," *J. Power Sources*, 2005.
- [5] F. K. Shaik, S. Zeadally, and E. E, "Enabling technologies for green internet of things," *IEEE Syst. J*, 2015.
- [6] I. F. Akyildiz, W. Su, Y. Sankarasubramaniam, and E. Cayirci, "Wireless sensor network: a survey," *Comput. Networks*, 2002.
- [7] F. K. Shaik, S. Zeadally, and F. Siddiqui, "Energy Efficient routing in wireless sensor networks," *Springer*, 2013.
- [8] S. Ullah, H. Higgins, B. Braem, B. Latre, C. Blondia, and I. Moerman, "A comprehensive survey of wireless body area networks," *J. Med. Syst.*, 2012.
- [9] M. Chen, S. Gonzalez, A. Vasilakos, H. Cao, and V. C. Leung, "Body area networks: a survey," *Mob. Netw. Appl*, 2011.
- [10] P. Baronti, P. Pillai, V. W. Chook, S. Chessa, A. Gotta, and Y. F. Hu, "Wireless sensor networks: a survey on the state of the art and the 802.15.4 and ZigBee standards," *Comput. Commun.*, 2007.
- [11] M. T. Penella, J. Albesa, and M. Gasulla, "Powering wireless sensor nodes: primary batteries versus energy harvesting.," *IEEE Instrum. Meas. Technol. Conf.*, 2009.
- [12] "IRIS, Memsic, Inc."
- [13] "MicaZ, Memsic, Inc."
- [14] "iMote2, Memsic, Inc."
- [15] "SunSpot, Sun systems."
- [16] "WiSMote, Arago systems."
- [17] M. Kim *et al.*, "Scaling and power density metrics of electromagnetic vibration energy harvesting devices," *Smart Mater. Struct.*, vol. 24, no. 2, p. 23001.
- [18] F. Karim and S. Zeadally, "Energy harvesting in wireless sensor networks: A comprehensive review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 55, pp. 1041–1054, 2016.
- [19] N. Thambi and A. M. Sastry, "Powering MEMS portable devices — a review of non-

- regenerative and regenerative power supply systems with special emphasis on piezoelectric energy,” vol. 43001.
- [20] S. Sudevalayam and P. Kulkarni, “Energy harvesting sensor nodes: survey and implications,” *IEEE Commun Surv Tutor*, 2011.
- [21] X. Lu and S. H. Yang, “Thermal energy harvesting for WSNs,” *IEEE Int. Conf. Syst. man Cybern.*, 2010.
- [22] J. C. Chen, Z. J. Yan, and L. Q. Wu, “The influence of Thomson effect on the maximum power output and maximum efficiency of a thermoelectric generator,” *J. Appl. Phys.*, 1996.
- [23] J. Lee and B. Choi, “Development of a piezoelectric energy harvesting system for implementing wireless sensors on the tires,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 78, pp. 32–38, 2014.
- [24] G. Chen, Q. Meng, H. Fu, and J. Bao, “Development and experiments of a micro piezoelectric vibration energy storage device,” *Mech. Syst. Signal Process.*, vol. 40, no. 1, pp. 377–384, 2013.
- [25] D. Jea, A. Somasundara, and M. Srivastava, “Multiple controlled mobile elements (data mules) for data collection in sensor networks.,” *Springer*, 2005.
- [26] W. Zhao, M. Ammar, and E. Zegura, “A message ferrying approach for data delivery in sparse mobile adhoc networks.,” *ACM*, 2004.
- [27] J. Yang, F. Lu, L. W. Kostiuk, and D. Y. Kwok, “Electrokinetic microchannel battery by means of electrokinetic and microfluidic phenomena,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 13, no. 6, pp. 963–970, Nov. 2003.
- [28] W. Olthuis, B. Schippers, J. Eijkel, and A. van den Berg, “Energy from streaming current and potential,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 111–112, no. April, pp. 385–389, Nov. 2005.
- [29] F. H. J. van der Heyden, D. J. Bonthuis, D. Stein, C. Meyer, and C. Dekker, “Electrokinetic energy conversion efficiency in nanofluidic channels.,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 10, pp. 2232–7, Oct. 2006.
- [30] A. Mansouri, L. W. Kostiuk, and S. Bhattacharjee, “Streaming Current Measurements in a Glass Microchannel Array,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 42, pp. 16192–16195, Oct. 2008.
- [31] Y. Ren and D. Stein, “Slip-enhanced electrokinetic energy conversion in nanofluidic channels.,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 19, p. 195707, May 2008.
- [32] G. A. Parks, “The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems,” *Chem. Rev.*, vol. 65, no. 2, pp. 177–198, 1965.
- [33] J. O. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry 2A - Fundamentals of Electrodeics*. 2002.
- [34] R. Schoch, J. Han, and P. Renaud, “Transport phenomena in nanofluidics,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 80, no. 3, pp. 839–883, Jul. 2008.
- [35] F. R. Nakache and D. Burgreen, “Electrokinetic Flow in Ultrafine Capillary Slits,” no. 1,

- pp. 1084–1091, 1963.
- [36] B. J. Kirby and E. F. Hasselbrink, “Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations.,” *Electrophoresis*, vol. 25, no. 2, pp. 187–202, Jan. 2004.
- [37] M. J. Fuerstman, A. Lai, M. E. Thurlow, S. S. Shevkoplyas, H. A. Stone, and G. M. Whitesides, “The pressure drop along rectangular microchannels containing bubbles.,” *Lab Chip*, vol. 7, no. 11, pp. 1479–1489, 2007.
- [38] H. Bruus, *Theoretical Microfluidics*. 2009.
- [39] E. R. Hasselbrink, M. C. Hunter, W. R. E. Jr, and J. A. Irvin, “Microscale Zeta Potential Evaluations Using Streaming Current Measurements,” no. May, 2001.
- [40] D. C. Martins, V. Chu, D. M. F. Prazeres, and J. P. Conde, “Streaming currents in microfluidics with integrated polarizable electrodes,” *Microfluid. Nanofluidics*, vol. 15, no. 3, pp. 361–376, Feb. 2013.
- [41] A. Mansouri, S. Bhattacharjee, and L. W. Kostiuk, “Electrokinetic Energy Conversion by Microchannel Array: Electrical Analogy, Experiments and Electrode Polarization,” *J. Phys. Chem. C*, p. 140926153351002, Sep. 2014.
- [42] L. Renaud, P. Kleimann, and P. Morin, “Zeta potential determination by streaming current modelization and measurement in electrophoretic microfluidic systems.,” *Electrophoresis*, vol. 25, no. 1, pp. 123–7, Jan. 2004.
- [43] C. C. Chang and R. J. Yang, “Electrokinetic energy conversion in micrometer-length nanofluidic channels,” *Microfluid. Nanofluidics*, vol. 9, no. 2–3, pp. 225–241, 2010.
- [44] A. Mansouri, S. Bhattacharjee, and L. W. Kostiuk, “Transient electrokinetic transport in a finite length microchannel: currents, capacitance, and an electrical analogy.,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 44, pp. 12834–43, Nov. 2007.
- [45] H. Daiguji, P. Yang, A. J. Szeri, and A. Majumdar, “Electrochemomechanical Energy Conversion in Nanofluidic Channels,” *Nano Lett.*, 2004.
- [46] A. M. Duffin, R. J. Saykally, V. Di, and L. Berkeley, “Electrokinetic Power Generation from Liquid Water Microjets,” pp. 17018–17022, 2008.
- [47] N. Schwierz *et al.*, “Hydrogen and Electric Power Generation from Liquid Microjets: Design Principles for Optimizing Conversion Efficiency,” *J. Phys. Chem. C*, p. acs.jpcc.6b03788, 2016.
- [48] A. M. Duffin, R. J. Saykally, V. Di, and L. Berkeley, “Electrokinetic Hydrogen Generation from Liquid Water Microjets,” no. 1, pp. 12031–12037, 2007.
- [49] K. D. Wise and J. B. Angell, “A Low-Capacitance Multielectrode Probe for Use in Extracellular Neurophysiology,” *IEEE Eng. Biomed. Eng.*, no. 3, pp. 212–219, 1975.
- [50] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd Edition*. 2001.
- [51] “<http://www.bath.ac.uk/ceos/Insects3.html>.” .
- [52] C. Cottin-Bizonne, B. Cross, A. Steinberger, and E. Charlaix, “Boundary slip on smooth

- hydrophobic surfaces: Intrinsic effects and possible artifacts," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 5, pp. 1–4, 2005.
- [53] P. Tabeling and P. Joseph, "Direct measurement of the apparent slip length," *Physical Rev. E*, 2005.
- [54] M. Callies and D. Quéré, "On water repellency," *Soft Matter*, 2005.
- [55] A. B. D. Cassie and S. Baxter, "Wettability of porous surfaces," *Trans. Faraday. Soc.*, 1944.
- [56] N. Kashaninejad, N.-T. T. Nguyen, and W. K. Chan, "Eccentricity effects of microhole arrays on drag reduction efficiency of microchannels with a hydrophobic wall," *Phys. Fluids*, vol. 24, no. 11, p. 112004, 2012.
- [57] R. N. Wenzel, "Surface roughness and contact angle," *J. Phys. Colloid Chem.*, 1949.
- [58] R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water," *Ind. Eng. Chem.*, 1936.
- [59] J. Ou and J. P. Rothstein, "Direct velocity measurements of the flow past drag-reducing ultrahydrophobic surfaces," *Phys. Fluids*, vol. 17, no. 10, p. 103606, 2005.
- [60] A. Steinberger, C. Cottin-Bizonne, P. Kleimann, and E. Charlaix, "High friction on a bubble mattress.," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 9, pp. 665–8, 2007.
- [61] M. Sbragaglia and A. Prosperetti, "A note on the effective slip properties for microchannel flows with ultrahydrophobic surfaces," *Phys. Fluids*, vol. 19, no. 4, p. 43603, 2007.
- [62] A. Ajdari and L. Bocquet, "Giant amplification of interfacially driven transport by hydrodynamic slip: Diffusio-osmosis and beyond," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 18, pp. 1–5, 2006.
- [63] L. Joly, C. Ybert, E. Trizac, and L. Bocquet, "Liquid friction on charged surfaces: from hydrodynamic slippage to electrokinetics.," *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 20, p. 204716, Nov. 2006.
- [64] S. Pennathur, J. C. T. Eijkel, and A. van den Berg, "Energy conversion in microsystems: is there a role for micro/nanofluidics?," *Lab Chip*, vol. 7, no. 10, pp. 1234–7, Oct. 2007.
- [65] D. M. Huang, C. Cottin-Bizonne, C. Ybert, and L. Bocquet, "Massive amplification of surface-induced transport at superhydrophobic surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 6, pp. 1–4, 2008.
- [66] B. Winter, M. Faubel, R. Vácha, and P. Jungwirth, "Behavior of hydroxide at the water/vapor interface," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 474, no. 4–6, pp. 241–247, Jun. 2009.
- [67] M. R. S. McCoustra, R. Vacha, D. Horinek, M. L. Berkowitz, and P. Jungwirth, "Water at interfaces.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 32, pp. 4676–7, Aug. 2008.
- [68] M. D. Baer, I.-F. W. Kuo, D. J. Tobias, and C. J. Mundy, "Toward a unified picture of the water self-ions at the air-water interface: a density functional theory perspective.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, no. 28, pp. 8364–72, Jul. 2014.
- [69] F. Laermer and A. Schilp, "Method of Anisotropically etching silicon," 1996.
- [70] A. Mansouri, S. Bhattacharjee, and L. Kostiuik, "High-power electrokinetic energy

- conversion in a glass microchannel array.," *Lab Chip*, vol. 12, no. 20, pp. 4033–6, Oct. 2012.
- [71] S. a. Mirbozorgi, H. Niazmand, and M. Renksizbulut, "Streaming Electric Potential in Pressure-Driven Flows Through Reservoir-Connected Microchannels," *J. Fluids Eng.*, vol. 129, no. 10, p. 1346, 2007.
- [72] M. a. Schmidt, "Wafer-to-wafer bonding for microstructure formation," *Proc. IEEE*, vol. 86, no. 8, pp. 1575–1585, 1998.
- [73] P. Tabeling, *Introduction à la microfluidique*. 2003.
- [74] K. M. Knowles, T. J. Van Helvoort, and A. T. J. VAN HELVOOD, "Anodic Bonding," *Int. Mater. Rev.*, vol. 51, no. 5, pp. 273–311, 2006.
- [75] B. Walter, "Fabrication de micro-résonateurs haute fréquence pour la microscopie à force atomique sur des objets biologiques," 2012.
- [76] G. Vigil, Z. Xu, S. Steinberg, and J. Israelachvili, "Interactions of Silica Surfaces," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 165, no. 2. pp. 367–385, 1994.
- [77] M. B. Andersen, H. Bruus, J. P. Bardhan, and S. Pennathur, "Streaming current and wall dissolution over 48 h in silica nanochannels.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 360, no. 1, pp. 262–71, Aug. 2011.
- [78] T.-L. Huang, "On the pH hysteresis of electroosmotic mobility with capillary zone electrophoresis in silica capillary," *Chromatographia*, 1993.
- [79] W. J. Lambert and D. L. Middleton, "pH hysteresis effect with silica capillaries in capillary zone electrophoresis," *Anal. Chem.*, vol. 62, no. 15, pp. 1585–1587, 1990.
- [80] H. P. van Leeuwen and J. F. L. Duval, "Faradaic double layer depolarization in electrokinetics: Onsager relations and substrate limitations.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 309, no. 2, pp. 350–9, May 2007.
- [81] C. Yang and D. Li, "Analysis of electrokinetic effects on the liquid flow in rectangular microchannels," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 143, no. 2–3, pp. 339–353, 1998.
- [82] C. Davidson and X. Xuan, "Effects of Stern layer conductance on electrokinetic energy conversion in nanofluidic channels.," *Electrophoresis*, vol. 29, no. 5, pp. 1125–30, Mar. 2008.
- [83] F. H. J. van der Heyden, D. J. Bonthuis, D. Stein, C. Meyer, and C. Dekker, "Power generation by pressure-driven transport of ions in nanofluidic channels.," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 4, pp. 1022–5, Apr. 2007.
- [84] M.-S. Chun, M. S. Shim, and N. W. Choi, "Fabrication and validation of a multi-channel type microfluidic chip for electrokinetic streaming potential devices.," *Lab Chip*, vol. 6, no. 2, pp. 302–9, Feb. 2006.
- [85] F. H. J. van der Heyden, *Pressure Driven transport in Nanofluidic Channels*, no. december. 2006.
- [86] K. Morikawa, K. Mawatari, M. Kato, T. Tsukahara, and T. Kitamori, "Streaming potential/current measurement system for investigation of liquids confined in

- extended-nanospace.," *Lab Chip*, vol. 10, no. 7, pp. 871–5, Apr. 2010.
- [87] Y. Lanteri, P. Fievet, S. Déon, P. Sauvade, W. Ballout, and A. Szymczyk, "Electrokinetic characterization of hollow fibers by streaming current, streaming potential and electric conductance," *J. Memb. Sci.*, vol. 411–412, pp. 193–200, Sep. 2012.
- [88] M. W. Shinwari, D. Zhitomirsky, I. A. Deen, P. R. Selvaganapathy, M. J. Deen, and D. Landheer, "Microfabricated Reference Electrodes and their Biosensing Applications," pp. 1679–1715, 2010.
- [89] A. Simonis, H. Lüth, J. Wang, and M. J. Schöning, "New concepts of miniaturised reference electrodes in silicon technology for potentiometric sensor systems," vol. 103, pp. 429–435, 2004.
- [90] A. Mansouri and L. W. Kostiuk, "Giant streaming currents measured in a gold sputtered glass microchannel array," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 646, pp. 81–86, 2016.
- [91] J. K. Nørskov *et al.*, "Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 3, p. 123, 2005.
- [92] M. Gong *et al.*, "Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis," *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–6, 2014.
- [93] B. D. Ratner and A. S. Hoffmann, *Biomaterials Science - An introduction to materials medicine*. 1996.
- [94] D. N. Kelly, R. K. Lam, A. M. Duffin, and R. J. Saykally, "Exploring Solid/Aqueous Interfaces with Ultradilute Electrokinetic Analysis of Liquid Microjets," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 24, pp. 12702–12706, Jun. 2013.
- [95] J. Ou, B. Perot, and J. P. Rothstein, "Laminar drag reduction in microchannels using ultrahydrophobic surfaces," *Phys. Fluids*, vol. 16, no. 12, p. 4635, 2004.
- [96] J. Davies, D. Maynes, B. W. Webb, and B. Woolford, "Laminar flow in a microchannel with superhydrophobic walls exhibiting transverse ribs," *Phys. Fluids*, vol. 18, no. 8, 2006.
- [97] T. J. Kim and C. Hidrovo, "Pressure and partial wetting effects on superhydrophobic friction reduction in microchannel flow," *Phys. Fluids*, vol. 24, no. 11, p. 112003, 2012.
- [98] H. C. W. Chu and C.-O. Ng, "Oscillatory electro-osmotic flow through a slit channel with slipping stripes on walls," *Fluid Dyn. Res.*, vol. 45, no. 2, p. 25507, Apr. 2013.
- [99] D. Crowdy, "Frictional slip lengths for unidirectional superhydrophobic grooved surfaces," *Phys. Fluids*, vol. 23, no. 7, p. 72001, 2011.
- [100] J. Yeo, M. J. Choi, and D. S. Kim, "Robust hydrophobic surfaces with various micropillar arrays," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 20, no. 2, p. 25028, Feb. 2010.
- [101] C.-H. Choi, K. J. a. Westin, and K. S. Breuer, "Apparent slip flows in hydrophilic and hydrophobic microchannels," *Phys. Fluids*, vol. 15, no. 10, p. 2897, 2003.
- [102] C.-H. Choi and C.-J. Kim, "Large Slip of Aqueous Liquid Flow over a Nanoengineered Superhydrophobic Surface," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 6, p. 66001, Feb. 2006.
- [103] C. H. Choi, U. Ulmanella, J. Kim, C. M. Ho, and C. J. Kim, "Effective slip and friction

- reduction in nanograted superhydrophobic microchannels,” *Phys. Fluids*, vol. 18, no. 8, 2006.
- [104] C. Lee, C. H. Choi, and C. J. Kim, “Structured surfaces for a giant liquid slip,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 6, pp. 1–4, 2008.
- [105] Y.-J. Hung, S.-L. Lee, B. J. Thibeault, and L. a. Coldren, “Realization of silicon nanopillar arrays with controllable sidewall profiles by holography lithography and a novel single-step deep reactive ion etching,” *MRS Proc.*, vol. 1258, pp. 1258-Q14-2, Feb. 2011.
- [106] G. Piret, Y. Coffinier, C. Roux, O. Melnyk, and R. Boukherroub, “Biomolecule and nanoparticle transfer on patterned and heterogeneously wetted superhydrophobic silicon nanowire surfaces.,” *Langmuir*, vol. 24, no. 5, pp. 1670–2, Mar. 2008.
- [107] G. Piret, H. Drobecq, Y. Coffinier, O. Melnyk, and R. Boukherroub, “Matrix-free laser desorption/ionization mass spectrometry on silicon nanowire arrays prepared by chemical etching of crystalline silicon.,” *Langmuir*, vol. 26, no. 2, pp. 1354–61, Jan. 2010.
- [108] T. P. N. Nguyen, “Fabrication of Nanostructured Silicon Substrates for the Development of Superomniphobic Surfaces and Surface-Assisted Laser D,” pp. 0–214.
- [109] Z. Yao, Y.-W. Lu, and S. G. Kandlikar, “Fabrication of nanowires on orthogonal surfaces of microchannels and their effect on pool boiling,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 22, no. 11, p. 115005, Nov. 2012.
- [110] Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. De Boor, and U. Gösele, “Metal-assisted chemical etching of silicon: A review,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 2, pp. 285–308, 2011.
- [111] Z. Yao, “Development of Nanowire Structures on 2D and 3D Substrates for Pool Boiling Heat Transfer Enhancement,” 2013.
- [112] J. Kim *et al.*, “Au-Ag Bi-Layered Metal Mesh as a Si Etching Catalyst for Controlled Fabrication of Si Nanowires.pdf,” *ACS Nano*, no. 4, pp. 3222–3229, 2011.
- [113] E. Kim and G. M. Whitesides, “Imbibition and Flow of Wetting Liquids in Noncircular Capillaries,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 6, pp. 855–863, 1997.
- [114] D. S. Kim, K.-C. Lee, T. H. Kwon, and S. S. Lee, “Micro-channel filling flow considering surface tension effect,” *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 12, no. 3, pp. 236–246, May 2002.
- [115] “<http://www.uskino.com/news/66.html>.” .
- [116] A. E. Crawford, “A practical introduction to ultrasonic cleaning,” *Ultrasonics*, vol. 1, no. 2, 1963.
- [117] D. H. McQueen, “Frequency Dependence of ultrasonic cleaning,” *Ultrasonics*, vol. 24, no. 5, 1986.
- [118] N. Verplanck, “Développement de microsystèmes EWOD sur surfaces hydrophobes et superhydrophobes, application à la spectrométrie de masse,” 2007.
- [119] T. Young, “An essay on the cohesion of fluids,” *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1805.
- [120] G. Bolognesi, C. Cottin-Bizonne, and C. Pirat, “Evidence of slippage breakdown for a superhydrophobic microchannel,” *Phys. Fluids*, vol. 26, no. 8, p. 82004, Aug. 2014.

- [121] A. Vayssade, C. Lee, E. Terriac, F. Monti, M. Cloitre, and P. Tabeling, “Dynamical role of slip heterogeneities in confined flows,” vol. 52309, pp. 1–7, 2014.
- [122] G. Seshadri and T. Baier, “Effect of electro-osmotic flow on energy conversion on superhydrophobic surfaces,” *Phys. Fluids*, vol. 25, no. 4, p. 42002, 2013.

RÉSUMÉ

La récupération du courant d'écoulement en tant que source d'énergie est une technologie ayant vu un regain d'intérêt depuis le début des années 2000. Le courant d'écoulement est récupéré en faisant passer un liquide dans des canaux microfluidiques ayant une taille de l'ordre de la dizaine de microns. Des travaux récents ont montré des réalisations générant des densités de puissance comparables à celles de méthodes de récupération d'énergie plus connues (piézoélectricité etc...), montrant que le courant d'écoulement peut être employé pour l'alimentation d'électronique de faible puissance. Cependant l'efficacité de transduction reste faible, de l'ordre de quelques pourcents. Une des pistes très prometteuses pour l'amélioration du rendement du phénomène est l'utilisation de surfaces superhydrophobes dans les micro- ou nanocanaux, avec un gain d'efficacité théorisé d'un ordre de grandeur, allant jusqu'à 37%. Cependant, à ce jour très peu de réalisations expérimentales existent sur ce sujet. Mon travail de thèse s'est inscrit directement dans cette problématique, avec l'étude expérimentale de l'influence d'une surface superhydrophobe constituée d'un tapis de nanofils de silicium dans la récupération du courant d'écoulement. J'ai ainsi réalisé plusieurs récupérateurs d'énergie avec des canaux hydrophiles, hydrophobes et superhydrophobes et j'ai effectué leur caractérisation électrique. En dépit de problèmes de répétabilité et de dégradation des surfaces, une amélioration de la puissance récupérée a été mesurée pour la surface superhydrophobe par rapport à une surface hydrophobe.

MOTS CLÉS : courant d'écoulement, récupération d'énergie, superhydrophobicité, surfaces structurées, microfluidique, rétro-électro osmose, MEMS, microfabrication

Since the beginning of the last decade streaming current has seen renewed interest as a type of renewable energy harvesting. The streaming current is a phenomenon arising when a fluid moves through a porous medium or microchannels, and can be harvested as an electric current and potential. Recent works have shown power densities comparable to other energy harvesting techniques such as piezoelectricity, which opens the way to streaming current as a mean of powering low-power electronics such as wireless sensor networks. However, harvesting efficiencies have yet to reach higher than a few percents. A promising possibility is the use of superhydrophobic surfaces inside the microchannels, with theory predicting efficiencies nearing 40%. However, as of today very little experimental data is available to confirm or infirm this theory. My PhD work aimed at increasing the experimental data on whether energy harvesting streaming current through superhydrophobic microchannels increases the power generated. I have designed and fabricated several microfluidic energy harvesters with microchannel hydrophilic, hydrophobic or superhydrophobic surfaces, and characterized their electrical properties. Despite reproducibility issues and surface degradation, a net gain in power output has been recorded for superhydrophobic surfaces.

KEYWORDS: streaming current, energy harvesting, superhydrophobicity, structured surfaces, microfluidics, retro-electro osmosis, MEMS, microfabrication, microchannels