

MICRO-EXTRACTEUR POUR CONCENTRATION AND DETERMINATION DES IONS DANS L'EAU

Tran Van Man⁽¹⁾, Nicolas Sarrut⁽²⁾, Patrick Ozil⁽³⁾

(1) Université des Sciences, Université National de Ho Chi Minh Ville

(2) Grenoble-INP, Grenoble, France

(3) Leti-Minatec, Grenoble, France

ABSTRAITE: Ce travail concerne le développement des laboratoires sur une puce (Lab-on-a-chip) qui permettent de réaliser les nombreuses étapes de l'analyse sur un échantillon de micro-volume et qui fait l'objet du défi scientifique et industriel. Nous présentons la mise en œuvre un micro-extracteur qui effectue l'extraction en ligne de concentration de détection de molécules cibles circulant dans un véhicule liquide. Le système comprend un microcanal primaire contenant un liquide porteur circulant aqueuse et un fluide secondaire non miscibles de stockage organique circulant dans un canal adjacent. L'interface biphasique est stabilisée par modification de micro-piliers verticaux dans le silicium. Nous présentons (i) l'analyse physique des phénomènes qui se produisent sur l'interface des fluides non miscibles; (ii) la fabrication du micro-extracteur et les processus chimiques utilisés pour traiter la surface des canaux; (iii) la démonstration du système avec une approche intégrée Spectrophotomètre UV-VIS.

Keywords: MEMS, micro-extractor, concentration, surface treatment

INTRODUCTION

Depuis plusieurs années, la microfluidique est au cœur du domaine des systèmes d'analyse totale (μ TAS pour Micro Total Analysis Systems) qui constituent actuellement un axe de recherche prometteur pour le traitement à haut débit des analyses biologiques ou chimiques à l'échelle du microlitre. Parmi ces μ TAS, les systèmes d'extraction par solvant (ou liquide-liquide) font l'objet de nombreuses recherches, avec notamment pour domaine d'application les sciences analytiques ou la purification.

Mettre en œuvre une extraction par solvant en système microfluidique en procédant

comme en laboratoire classique, c'est-à-dire en réalisant une émulsion entre les deux phases liquides puis en les séparant après extraction, pose un réel problème à cause des forces de capillarité qui sont prépondérantes devant les forces de gravité à cette échelle. De ce fait, l'étape de séparation serait rendue très difficile. C'est pourquoi, comme d'autres équipes de recherche [1-9], nous avons choisi une approche évitant la phase de mélange en isolant partiellement les deux phases liquides de part et d'autre d'un mur poreux constitué de micro-piliers de silicium, chaque phase pouvant circuler dans deux micro-canaux ayant pour frontière commune le mur poreux. L'échange de matière, c'est-à-dire le transfert du plomb de

l'échantillon à analyser qui circule dans le premier micro-canal vers le second contenant le solvant est assuré au niveau d'un ensemble d'interfaces localisées au niveau des pores du mur poreux.

Le concept repose sur deux points clés : le premier est la stabilité microfluidique des interfaces, le second est l'efficacité du transfert de masse. Le premier point clé est de pouvoir s'assurer de la stabilité microfluidique de l'écoulement diphasique, c'est-à-dire de pouvoir maintenir la position de toutes les micro-interfaces aux zones inter-piliers, sans que celles-ci ne puissent coalescer et provoquer ce qu'on appellera la déstabilisation de l'écoulement diphasique. Le second point clé est d'atteindre une efficacité suffisante au diagnostic. Nous présentons déjà la complexité du problème, car plus la longueur d'échange (longueur linéaire des interfaces) est grande, plus la stabilisation est délicate, mais plus l'efficacité est grande. Les travaux présentés dans la suite décrivent la fabrication, les principes microfluidiques et la mise en œuvre de l'extraction du plomb par solvant dans un tel dispositif.

EXPERIMENTS

Le point de départ de l'analyse de stabilité est issu des deux constatations suivantes : les contraintes hydrodynamiques sur une interface accrochée à deux piliers consécutifs sont principalement des contraintes normales – donc des contraintes de pression dans le cas présent, du moins à des débits suffisamment faibles;

une interface accrochée à deux piliers consécutifs et soumis à la différence de pression qui règne entre les deux fluides à cet endroit prend une courbure déterminée par la loi de Laplace. On a analysé des phénomènes sur interface liquide-liquide et des points peuvent facilement être établis en simulant l'écoulement à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics. Les micro-extracteurs sont fabriqués sur substrats de silicium de 100 mm de diamètre et de 525 μm d'épaisseur à l'aide des technologies propres au silicium : photolithographie, gravure DRIE (Deep Reactive Ion Etching), oxydation thermique, scellement moléculaire. Après fabrication du microextracteur, deux fibres optiques (*SEDI TCG-100 μm*) et trois tubes capillaires (*Polymicro, 75 μm - 150 μm de diamètre intérieur et extérieur*) sont collés au microsystème (colle UV *Masterbond*: insolation 3x30 sec suivie d'un recuit à 80°C/45 min) pour permettre la détection optique d'une part et l'injection des différents liquides stockés en seringues d'autre part. Les débits d'injection des liquides sont contrôlés grâce à deux pousse-seringues (*Thomson Scientifique KDS200*) et/ou d'une nanopompe électronique (*Dionex Ultimate 3000*; précision de 1nL/min). Les écoulements sont observés à l'aide d'une camera CCD (*Sony Color Video, Exwave HAD*) montée sur un microscope optique et pilotée par le système d'acquisition *Pinacle Studio Plus*.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Etude théorique de la stabilité microfluidique et du transfert de masse

Différence de pression entre deux canaux

Dans les deux demi-canaux, les fluides s'écoulent parallèlement avec des débits différents. En supposant l'interface stable, le calcul hydrodynamique montre que l'écoulement est voisin d'un écoulement de type Poiseuille-Hagen, à l'exception d'une très petite zone à proximité immédiate des piliers. En remarquant que les extrémités des deux canaux sont ouverts sur l'extérieur à la pression atmosphérique et que l'alimentation est imposée par des micro-seringues qui

fournissent des débits quasi fixes, en désignant par L la longueur du système et x est la distance de l'entrée de canal, la pression à l'abscisse x sera pour chaque canal :

$$P(x) - P_0 = f(\eta, Q, w, d)(L - x) + g(\eta, Q, D_H) \quad (1)$$

où D_H est le diamètre du capillaire, η la viscosité dynamique, w la largeur, d la profondeur, Q le débit et f la fonction perte de charge dans la partie centrale – canal sur puce - et g la fonction perte de charge dans le canal de sortie – extérieur à la puce. En se basant sur la figure 1, on peut exprimer la différence de pression entre les deux fluides à l'abscisse x par:

$$P_1(x) - P_2(x) = [f(\eta_1, Q_1, w_1, d_1) - f(\eta_2, Q_2, w_2, d_2)](L - x) + [g(\eta_1, Q_1, D_{H1}) - g(\eta_2, Q_2, D_{H2})] \quad (2)$$

Afin d'étudier le rôle des dimensions, débits et autres paramètres vis-à-vis de la différence de pression entre les deux canaux, on utilise la loi de perte de charge de Washburn pour les capillaires cylindriques, et la relation de Bahrami—plus précise que celle de Shah et London—pour les canaux de section rectangulaire. Pour des conduits cylindriques :

$$\Delta P_1 = 8 \frac{\eta_1 U_1 L_1}{D_H^2} \quad (3)$$

$$\Delta P_2 = 8 \frac{\eta_2 U_2 L_2}{D_H^2}$$

La vitesse moyenne est calculée à partir du débit et de l'aire d'une section droite:

$$Q_1 = U_1 w_1 d_1 = U_1 \left(\pi \frac{D_1^2}{4} \right) \quad (4)$$

$$Q_2 = U_2 w_2 d_2 = U_2 \left(\pi \frac{D_2^2}{4} \right)$$

L'expression de Bahrami pour canal type rectangulaire s'écrit :

$$\Delta P = \frac{8\eta U L}{\min(w, d)^2} \frac{1}{2 \left(\frac{1}{3} - \frac{64\alpha}{\pi^5} \tanh \frac{\pi}{2\alpha} \right)} = \frac{8\eta U L}{\min(w, d)^2} \xi(\alpha) \quad (5)$$

On obtient finalement l'équation (6) qui décrit la relation entre ΔP_{1-2} et la longueur du système L.

$$P_1(x) - P_2(x) = 8(L-x) \left[\frac{\eta_1 Q_1}{w_1^3 d} \xi(\alpha_1) - \frac{\eta_2 Q_2}{w_2^3 d} \xi(\alpha_2) \right] + 128 \left(\frac{\eta_1 Q_1 L_1}{\pi D_H^4} - \frac{\eta_2 Q_2 L_2}{\pi D_H^4} \right) \quad (6)$$

Pression de Laplace et pression maximale sur une interface

Il est établi qu'une interface présente une courbure R reliée à la différence de pression de part et d'autre $P_1 - P_2$ par la loi de Laplace qui stipule que :

$$P_1 - P_2 = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (7)$$

où γ est la tension de surface et R_1 et R_2 les deux rayons de courbure principaux.

Ici, R_2 étant infini, l'équation se réduit à :

$$P_1 - P_2 = \frac{\gamma}{R} \quad (8)$$

Etudions à présent la pression maximale que peut supporter une interface, en considérant des piliers à section en forme de losange (ou triangulaire) et des piliers cylindriques qui représentent les deux cas génériques que sont les piliers « avec arêtes » et les piliers « lisses ».

En ce qui concerne les piliers à section en losange (figure 1a), les équations dérivées de Laplace et de Young sont identiques à celles dérivées par Yoav Tsori [10] dans un cadre différent. L'interface ne peut être stable que si

elle est accrochée à l'arête vive des piliers. Nous nous bornerons ici à exposer le résultat :

$$\Delta P_{\max} = \frac{\gamma}{R} = \frac{2\gamma}{\delta} \quad (9) \quad \text{où } \gamma \text{ est}$$

la tension de surface, δ est la distance libre entre deux piliers, et R le rayon de courbure de l'interface. En fait la relation (8) représente le cas le meilleur.

Pour des piliers à section circulaire (figure 1.b), l'analyse est réalisée de manière analogue à partir des mêmes lois de Laplace et de Young, mais la résolution est plus complexe. On trouve une position limite de l'interface au-delà de laquelle toute augmentation de la différence de pression induit immanquablement la rupture, et la différence de pression maximale est :

$$\Delta P_{\max} = \frac{\gamma \sin(\theta - \varphi_{\max})}{\frac{h}{2} - r \sin \varphi_{\max}} \quad (10)$$

où h est la distance entre le centre des piliers, r le rayon des piliers et φ_{\max} l'angle limite d'accroche donné par :

$$\varphi_{\max} = \theta_C - \arccos \left(\frac{2r \sin \theta}{h} \right) \quad (11)$$

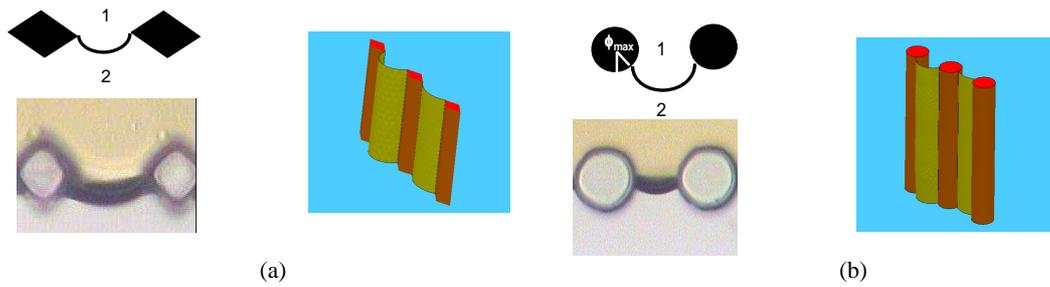


Fig.1. Interface s'appuyant sur des micro-piliers, dans chacun des cas figurent une vue schématique, une image expérimentale et le résultat de simulation avec le code Surface Evolver

En conclusion, l'accroche d'une interface sur une arête vive est plus forte que celle sur une surface arrondie; mais cette accroche suppose des conditions de microfabrication très bonnes, c.à.d. que l'angle du pilier ne soit pas arrondi. Si l'angle du pilier est arrondi, la rupture des interfaces se produit plus facilement que prévu par l'équation (9) pour une différence de pression moindre.

Micro-fabrication du micro-extracteur

Micro-fabrication

Le transfert des cibles dans la phase organique à partir de la phase aqueuse est augmenté en réduisant la vitesse du fluide porteur et/ou en diminuant la largeur du canal où circule la phase aqueuse. Si on prend en

compte les contraintes de débit et de stabilité, l'augmentation de la profondeur de gravure est avantageuse. Ces résultats ont démontré le rôle des différents constituants du système fluide exploité dans le cadre de cette étude. Cette étude contribue à la conception des générations de ce type de micro-extracteur stabilisé par des micro-piliers, dans la limite des contraintes de microfabrication qui nécessitent que la dimension horizontale d'un pilier ne soit pas inférieure à la profondeur de gravure divisée par 5, et que l'espacement entre deux piliers ne soit pas inférieur à la profondeur de gravure divisée par 20.

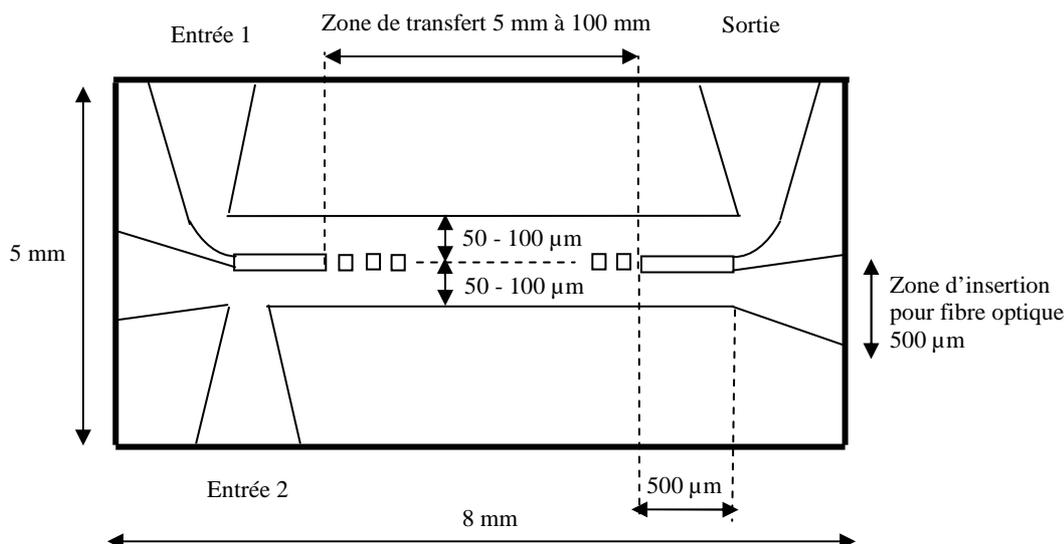


Fig. 2. Schéma du micro-concentrateur (vue de dessus)

On a fabriqué le micro-concentrateur de 8 mm de longueur et de 5 mm de largeur. Celui-ci a une géométrie sensiblement plane puisque son épaisseur est inférieure au millimètre. Un premier canal équipé d'une entrée fluidique et d'une sortie fluidique (en haut sur la figure) est destiné à la circulation de l'échantillon aqueux à analyser. Le second canal qui n'est équipé que d'une entrée fluidique (en bas sur la figure) est destiné à contenir le solvant qui est immobile en cours de concentration. Les entrées et sortie fluidiques sont évasées (750 μm) de sorte à pouvoir accueillir facilement des fibres capillaires collées permettant la connexion fluide à l'environnement

extérieur. En outre, sur les deux zones latérales, le canal inférieur est équipé d'évasements destinés à accueillir des fibres optiques. Après collage, celles-ci ont un rôle de fermeture étanche du canal concerné. La zone de transfert (extraction liquide-liquide) est une ligne de micro-piliers qui mesure de 5 mm (dispositif étudié dans la suite) à 100 mm de longueur suivant les versions. Les micro-piliers de section carrée ou triangulaire (version préférée) de dimension caractéristique de 25 μm sont espacés les uns des autres d'une dizaine de micromètres. La profondeur des différentes structures (ou la hauteur des micro-piliers) est, comme on le verra plus loin, de 150 μm .

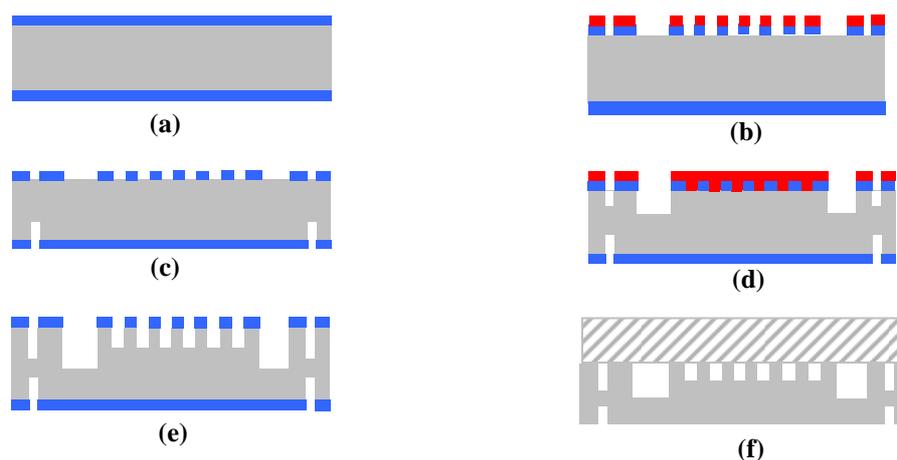


Fig.3. Schéma des étapes de microfabrication des micro-extracteurs

Plus précisément, après une oxydation thermique destinée à réaliser un masque « dur » (SiO_2) de gravure (Fig. 3a), ce dernier est structuré par gravure humide grâce à une photolithographie préalable sur résine (Fig. 3b). On fait ensuite une DRIE en face « arrière » (photolithographie du masque de résine non représentée) pour réaliser des repères de découpe (Fig. 3c) durant laquelle on séparera en fin de procédé les composants les uns des autres puisque cette fabrication est collective. En face « avant », après un second dépôt de résine et une seconde photolithographie, une première gravure DRIE de $80 \mu\text{m}$ (Fig. 3d) permet de commencer la réalisation des logements pour les capillaires. Pour cette DRIE, c'est la résine qui joue le rôle de masque de gravure. Ensuite, une seconde DRIE de $150 \mu\text{m}$ (Fig. 3e) permet d'approfondir ces logements à $230 \mu\text{m}$ tout en réalisant les micro-canaux et les micro-piliers (par conséquent de $150 \mu\text{m}$ de hauteur). Pour cette DRIE, c'est le masque « dur » (SiO_2) qui joue le rôle de masque de gravure. Après cette seconde

gravure, on élimine le masque d'oxyde de silicium (gravure humide). Puis, une désoxydation totale de la plaque suivie par une oxydation thermique de 100 nm et d'une deuxième désoxydation totale assure le nettoyage de tous les contaminants fluorés générés par la DRIE. Une dernière oxydation thermique de 300 nm de toute la plaque finit la fabrication des structures de silicium. Une plaque de Pyrex de 100 mm de largeur et de $550 \mu\text{m}$ d'épaisseur est ensuite assemblée à la plaque de silicium par scellement moléculaire afin de fermer de manière étanche les composants qui sont ensuite séparés les uns des autres par découpe et clivage.

Le scellement moléculaire (Fig. 3f) dont le principe est expliqué par Q.-Y. Tong [12] est réalisé par un premier traitement chimique et puis un traitement thermique à $110^\circ\text{C} - 150^\circ\text{C}$ permet de diminuer le nombre des molécules H_2O existant entre les deux plaques et entre $150^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$ (400°C dans notre cas) il se

forme des liaisons covalentes fortes (siloxane Si-O-Si) de 3,18Å.

Caractérisations fluidiques préalables

Les premières validations ont été réalisées sous air pour s'assurer dans un premier temps de l'efficacité du traitement hydrophobe. Dans ce cas, la stabilisation par ligne de micro-piliers est efficace jusqu'à des débits de l'ordre de quelques microlitres par minute. Suivant le

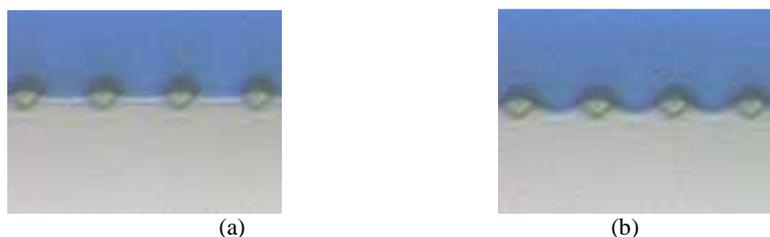


Fig.4. Interface eau-air ($P_{\text{air}}=P_{\text{atm}}$) : (a) eau immobile et (b) eau à 0,4 $\mu\text{L}/\text{min}$.

Des résultats expérimentaux montrent qu'une interface eau/solvant à ratio de débit d'eau/solvant 1:1 soit stable jusqu'à 10 $\mu\text{L}/\text{min}$. Pour augmenter ce ratio il faut limiter le débit des phases et sa valeur change avec le changement de largeur et longueur des canaux et la longueur des capillaires mis à la sortie. Dans tous les deux cas on obtient une meilleure stabilisation biphasique de l'interface eau - air et eau-solvant après la silanisation. D'autres expérimentations de caractérisations fluidiques ont montré qu'un écoulement d'eau dans le canal supérieur en regard de chloroforme (ou cyclohexane) immobile dans le canal inférieur pouvait être stabilisé par la ligne de micro-piliers jusqu'à un débit de 0,6 $\mu\text{L}/\text{min}$. C'est pourquoi, pour la validation expérimentale de

débit de l'eau, on observe que les interfaces sont plus ou moins déformées sous l'effet de la pression hydrodynamique. Sur figure 4a, l'eau colorée par du bleu de méthylène est immobile et l'interface, soumise à la seule force de Laplace, n'est que faiblement courbée. Sur figure 4b les interfaces se déforment nettement sous l'effet de la circulation de l'eau à 0,4 $\mu\text{L}/\text{min}$ mais restent accrochées aux micro-piliers.

l'extraction liquide-liquide nous avons travaillé à des débits inférieurs à cette valeur.

Intégration et caractérisations d'extraction

On a fait la caractérisation par une extraction liquide-liquide utilisant le dispositif. Une mise en œuvre d'un protocole classique d'extraction du plomb présent dans une phase aqueuse à l'aide d'un ligand (la dithizone : 1,5-diphénylthiocarbazone) dissoute dans un solvant organique (le chloroforme ou trichlorométhane : CHCl_3). On a développé un système permettant d'analyser la solution par couplage à un spectrophotomètre ZEISS MCS 501 UV-NIR (300 à 700nm) par l'intermédiaire de fibres optiques situées en regard l'une de l'autre, de part et d'autre du canal concerné. Cette intégration permet de suivre l'extraction

in-situ et en continu, ce canal s'identifiant alors à une micro-cuve spectrophotométrique.

On a réalisé l'extraction du plomb à des concentrations comprises entre 250 ppb et 5 ppm. Lors de ces expériences, on remarque qu'après 20 minutes, les spectres n'évoluent plus dans le temps : on a alors consommé toutes les molécules de dithizone si bien que l'extraction ne peut plus continuer. Des résultats nous permettent de vérifier que la stoechiométrie de la réaction de formation du complexe est bien de 2 puisque les valeurs absolues des pentes de ces deux droites

diffèrent d'un facteur 2. Dans le cas de nos expériences (figure 5) à 1 ppm de Pb^{2+} (4,83 $\mu\text{mol/l}$), nous avons choisi de préparer la dithizone à 10 ppm, d'où un facteur de concentration limité à 4 compte-tenu de la stoechiométrie de la réaction, ce que nous avons réussi à vérifier expérimentalement. Néanmoins, les courbes expérimentales sont très intéressantes pour la connaissance du système puisqu'elles permettent de déterminer la cinétique globale (diffusion moléculaire au sein de la phase aqueuse, convection et cinétique de la réaction) du transfert de matière entre les phases aqueuse et organique.

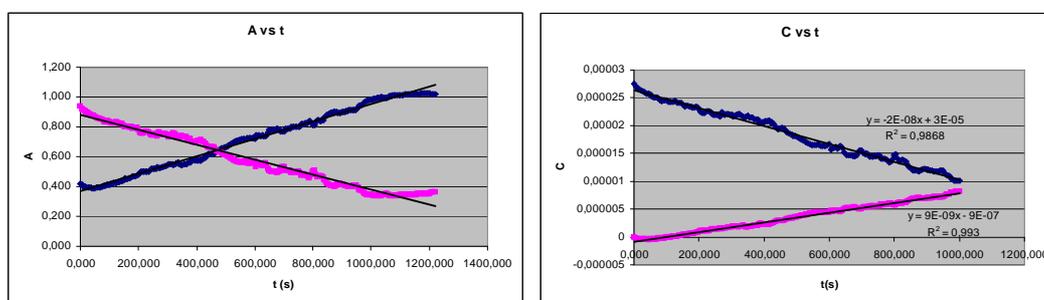


Fig 5. Extraction du Pb^{2+} à 1 ppm dans une solution aqueuse

CONCLUSIONS

Un nouveau dispositif microfluidique de concentration par extraction liquide-liquide en micro volumes a été dimensionné et fabriqué. Ce dispositif est équipé de fibres optiques rapportées permettant une lecture in situ et en continu de la concentration des espèces chimiques qu'on souhaite concentrer et doser. Les conditions de stabilité microfluidique du dispositif et la cinétique de transfert de matière

qui s'établit en son sein ont été étudiées théoriquement et expérimentalement. Notamment, le modèle de transfert de matière est enrichi par les résultats expérimentaux sur la cinétique d'échange qui permettent de déduire une probabilité de formation du complexe métallique à l'interface liquide-liquide en tenant compte des paramètres géométriques (largeurs et longueur des canaux...) et fluidiques (débits...).

THIẾT BỊ VI CHIẾT ỨNG DỤNG TRONG LÀM GIÀU VÀ XÁC ĐỊNH CÁC ION TRONG NƯỚC

Trần Văn Mẫn⁽¹⁾, Nicolas Sarrut⁽²⁾, Patrick Ozil⁽³⁾

(1) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(2) Grenoble-INP, Grenoble, France

(3) Leti-Minatec, Grenoble, France

(Bài nhận ngày 24 tháng 01 năm 2011, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 25 tháng 10 năm 2011)

TÓM TẮT: Nghiên cứu phát triển các thiết bị phân tích cỡ nhỏ cho phép thực hiện nhiều bước phân tích trên cùng một vi thể tích mẫu, vốn là một thách thức với khoa học và công nghệ hiện nay. Trong bài báo này chúng tôi tập trung vào việc thiết lập một thiết bị vi chiết cho phép làm đồng thời các bước “chiết-làm giàu-phát hiện” các phân tử từ một pha động. Hệ thống trên đế silic gồm một hai kênh song song ngăn cách bởi dãy các cột chống đứng. Chúng tôi đã (i) nghiên cứu mặt vật lý của hiện tượng xảy ra trên giao diện liên pha; (ii) sản xuất các thiết bị và đề xuất quy trình hóa học xử lý bề mặt; (iii) thiết lập một mô hình hệ thống gắn với máy phân tích phổ UV-VIS.

Từ khóa: hệ vi cơ điện tử, hệ vi chiết, làm giàu, xử lý bề mặt

MICRO-EXTRACTOR FOR CONCENTRATION AND DETERMINATION THE IONS IN WATER

Tran Van Man⁽¹⁾, Nicolas Sarrut⁽²⁾, Patrick Ozil⁽³⁾

(1) University of Science, VNU-HCM

(2) Grenoble-INP, Grenoble, France

(3) Leti-Minatec, Grenoble, France

ABSTRACT: This work deals with the development of laboratories on a chip (Lab-on-a-chip) that permit to realize the many steps of analysis upon a micro-volume sample and that is the subject of scientific and industrial challenge. We focus here on the implementation a microfluidic based micro-extractor which performs on-line extraction-concentration-detection of target molecules flowing in a carrier liquid. The system comprises a primary microchannel containing a flowing aqueous carrier liquid and a secondary immiscible organic storage fluid circulating in an adjacent channel. The biphasic interface is stabilized by modified vertical micro-pillars in silicon. We present (i) the physical study of the phenomena occurring in dual-channel interface between the two immiscible fluids; (ii) the

manufacturing of components and the chemical processes used to treat the channels surface (iii) the demonstration of system with an integrated UV-VIS spectrophotometer.

Keywords: MEMS, micro-extractor, concentration, surface treatment

RÉFÉRENCES

- [1]. G. Cote, Techniques de l'Ingénieur, Génie des Procédés, 1998.
- [2]. K. Sato, A. Hibara, M. Tokeshi, H. Hisamoto, T. Kitamori, Adv. Drug Deliver Rev. 55, 2003.
- [3]. J. Shaw, R. Nudd, B. Turner, D. Rudge, M. Benson, A. Garman, Proceedings of Micro Total Analysis Systems, Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [4]. G. Kiani, R.R. Bhave, K.K. Sirkar, Journal of Membrane Science, 20, 1984.
- [5]. J. Shaw et al., 20/10/95, WO 96/12450.
- [6]. W.E TeGrotenhuis, RJ Cameron, MG Butcher, PM Martin, Sep. Sci. Technol. 34, 1999.
- [7]. B. Zhao, J.S. Moore, D.J. Beebe, Science 291, 2001.
- [8]. S. Bouaidat, O. Hansen, H. Bruus,, C. Berendsen, N.K. Bau-Madsen, P. Thomsen, A. Wolff, J. Jonsmann, Lab on a Chip, 5, p.827-836, 2005.
- [9]. Hibara, M. Nonaka, H. Hisamoto, K. Uchiyama, Y. Kikutani, M. Tokeshi, T. Kitamori, Analytical Chemistry 74, 2002.
- [10]. Y. Tsori, Langmuir, Vol. 22, pp. 8860-8863, 2006.
- [11]. J. Berthier, F. Loe-Mie, V.-M Tran, S. Schoumacker, F. Mittler, N. Sarrut, Journal Colloid and Interface Science, 338, pp. 296-303, 2009.
- [12]. Q. Tong, U. Gosele, *Semiconductor wafer bonding*, John Wiley and sons, 1999.