Thèse de doctorat

Université de Limoges

Université de Limoges

ED 610 - Sciences et Ingénierie des Systèmes, Mathématiques, Informatique (SISMI)

Laboratoire XLIM

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline / Spécialité : Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et Systèmes

Présentée et soutenue par

Aymen ABDELGHANI

Le 27 novembre 2018

Capteur de gaz hyperfréquence à base de nanotubes de carbone imprimé par technologie jet d'encre

Thèse dirigée par Dominique BAILLARGEAT, Kamel FRIGUI et Stéphane BILA

JURY :

Président du jury
Mme. Corinne DEJOUS, Professeur, IMS, Bordeaux INP

Rapporteurs
M. Philippe FERRARI, Professeur, TIMA, Université Grenoble-Alpes
Mme. France LE BIHAN, Professeur, IETR, Université de Rennes 1

Examinateurs
M. Eric CLOUTET, Directeur de recherche CNRS, LCPO, CNRS
Mme. Emmanuelle PICHONAT, Maître de conférences, IEMN, Université de Lille
M. Dominique BAILLARGEAT, Professeur, XLIM, Université de Limoges
M. Kamel FRIGUI, Enseignant-chercheur, XLIM, Ecole d'ingénieur 3IL
M. Stéphane BILA, Directeur de recherche CNRS, XLIM, CNRS

A mes parents et mes sœurs…

A ma famille…

Remerciements

Au terme de ce modeste travail, je tiens à réserver ces quelques lignes en signe de gratitude et de reconnaissance à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce projet.

Tout d'abord, je tiens à remercier le directeur du laboratoire ainsi que mon directeur de thèse M. Dominique BAILLARGEAT pour son accueil au sein du laboratoire pendant mes trois années de doctorat et pour ses conseils éclairés, ses suggestions pertinentes et ses remarques précieux.

J'ai eu un grand plaisir à travailler au sein de l'équipe MACAO sous la direction de M. Nicolas DELHOTE. Cette équipe fait partie de l'axe SRF sous la direction de M. Stéphane BILA. Je tiens tout particulièrement à les remercier pour m'avoir donné l'opportunité de travailler librement et d'avoir pu mener au mieux mes travaux de recherche.

Je voudrais témoigner tout particulièrement ma reconnaissance à M. Kamel FRIGUI, Enseignant-Chercheur à l'Ecole d'ingénieurs 3IL de Limoges et M. Stéphane BILA, Directeur de Recherche CNRS, pour avoir dirigé mes travaux de thèse de doctorat. Je voulais les remercier pour leur encadrement, disponibilité, leur soutien durant ces trois années de travail et pour leurs compétences techniques et qualités humaines.

Je tiens a remercié le professeur Mme. Corinne DEJOUS d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance. Je suis très honoré que le Professeur Mme. France LE BIHAN de l'Université de Renne 1 et que le Professeur M. Philippe FERRARI de l'Université de Grenoble-Alpes aient accepté de juger ces travaux en qualité de rapporteurs. Je les remercie chaleureusement pour leur dévouement.

Je remercie également Mme. Emmanuelle PICHONAT Maitre de Conférences à l'Université de Lille 1, M. Eric CLOUTET directeur de recherche CNRS à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, de Biologie d'avoir accepté d'examiner mes travaux et de participer à mon jury.

Je tiens à exprimer également mes profondes reconnaissances aux personnes auprès desquelles j'ai pu trouver une aide précieuse pour le bon déroulement de mes travaux. Je remercie M. Olivier TANTOT et M. Aurélien PERIGAUD qui ont su par leur expérience m'aider à avancer dans ces travaux à divers moments.

Je remercie également les personnes indispensables au bon fonctionnement du laboratoire, à qui on oublie parfois de dire merci mais dont on ne pourrait se passer tant leur aide est précieuse : la salle d'instrumentation, la salle blanche, l'atelier mécanique et le service informatique.

Je remercie tout particulièrement M. Damien PASSERIEUX, M. Clément HALLEPEE, M.Cyril GUINES, M. Sébastien ROUGIER, M. Rémi ANTONY et M. Pierre OLIVIER pour les nombreuses heures passées ensemble travailler dans la bonne ambiance !

Je remercie également Mme. Marie-Claude LEROUGE, secrétaire de l'axe Systèmes RF- Equipe MACAO, pour ses précieux services, sa gentillesse et sa disponibilité.

Merci aussi à tous mes collègues de thèse, avec qui j'ai partagé trois années vraiment sympa : Julien GEORGE, Anthony DELAGE, Etienne LAPLANCHE, Ahmed HAIDAR, Ali DIA, Thibaut CHARLET, Philippe ROUX LEVY, Johann SENCE et à mes amis : Ayoub SOLTANE, Seifeddine FAKHFAKH, Wafa KHELIFI, Hamza TURKI, Maxime AGATY.

Je m'excuse auprès de ceux que j'oublie et les remercie pour leur rôle qu'ils ont pu jouer ces trois années de thèse.

J'aimerais ensuite remercié mes parents Abdelmajid et Radhia, sans qui je ne serai jamais arrivé à accéder à ce doctorat. Je les remercie également pour l'éducation exemplaire qu'ils m'ont apportée et pour m'avoir toujours encouragé et soutenue quels que soient mes choix professionnels et personnels.

Je voudrais tout particulièrement remercier mes sœurs Marwa et Manel, avec qui j'entretiens une complicité à toute épreuve. Je suis vraiment chanceux de les avoir, merci! Je voudrais remercier également mon oncle Kamel ainsi que sa femme Wafa pour leur aide et leur soutien durant tous mon parcours.

Merci à toute ma famille avec qui je m'entends à la perfection et qui a toujours participée à mon bonheur.

Table des matières

Remerciements 4
Table des matières 7
Table des illustrations 10
Table des tableaux 14
Introduction générale 17
Chapitre I : Intégration des nanotubes de carbone dans les capteurs de gaz 22
I Introduction 23
II Des capteurs physiques passifs ou actifs 24
1. Les capteurs passifs 24
2. Les capteurs actifs 25
III Des capteurs avec ou sans contact 25
1. Détection avec contact 25
2. Détection sans contact 26
IV Définition d'un capteur chimique 28
1. Différentes familles de capteurs de gaz 29
2. Les performances des capteurs de gaz 32
V Les nanotubes de carbones 35
1. Les structures et les types de configuration des nanotubes de carbone 36
2. Les propriétés des nanotubes de carbone 37
3. Les méthodes de fabrication des nanotubes de carbone 38
VI Les différentes méthodes d'intégration des nanotubes de carbone dans les capteurs de gaz 41
VII Capteur de gaz à base de nanotubes de carbone 43
1. Utilisation des nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs) 43
2. Utilisation des nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNTs) 47
3. Synthèse sur les performances des capteurs à base de nanotube de carbone 49
4. Remarques complémentaires sur l'intérêt de l'utilisation des CNTs 50
VIII Conclusion 52
Chapitre II : Technologie d'impression jet d'encre pour la réalisation de dispositifs RF - Caractérisation de matériaux 54
I. Introduction 55
II. Présentation de la technologie jet d'encre 56
1. Historique 56
2. Les différents modes de fonctionnement des imprimantes à jet d'encre 57
3. Comparaison des différents procédés et choix de la technologie à utiliser 60
III. Application du jet d'encre dans le domaine RF 61
IV. L'équipement pour l'impression par jet d'encre 64
1. Système d'impression 65
2. Système mécanique de déplacement de tête d'impression 69

3. Un pilotage informatique spécifique 69
V. Les propriétés des encres compatibles avec le procédé d'impression jet d'encre 70
1. Propriétés et composition d'une encre 70
2. Définition des grandeurs physiques utiles 71
3. Les propriétés électriques des matériaux 72
VI. Les caractéristiques des encres déposées 73
1. Encre métallique 74
2. Encre polymère : Poly-ink HC 75
VII. Caractérisation des encres imprimées par jet d'encre 76
1. Encre d'argent JSB-25HV 76
2. Encre polymère PEDOT : PSS-MWCNTs 79
VIII. Choix et Caractérisation de substrats 80
1. Choix du substrat 80
2. Méthode de caractérisation et mesure 81
3. Caractérisation des substrats en fonction de la température 82
IX. Procédé de fabrication de dispositifs imprimés par jet d'encre 86
1. Etapes de pré-impression 86
2. Dispositifs fabriqués par jet d'encre 89
IX Conclusion 95
Chapitre III : Capteur RF de gaz – Fabrication et Test 97
I. Introduction 98
II. Microondes et Propagation des ondes électromagnétiques 99
1. Résonateur micro-ondes différentiel 99
2. Spectre électromagnétique et propagation 100
III. Synthèse sur les dispositifs fabriqués 102
1. Ligne de transmission 103
2. Résonateur à stub 106
IV. Conception et simulation de deux structures test D1et D2 112
V. Principe de fonctionnement du transducteur, Étude du positionnement de la couche sensible et de la sensibilité 118
1. Principe de fonctionnement et étude de positionnement de la couche sensible 118
2. Étude de sensibilité du dispositif D1 119
3. Étude de sensibilité du dispositif D2 122
VI. Motifs fabriqués par jet d'encre 124
VII. Caractérisation électrique 126
VIII. Banc de mesure et caractérisations sous vapeurs d'éthanol 129
1. Banc de mesure 129
2. Résultats de mesure 132
IX. Retro simulation et étude de sensibilité 137
1. Retro simulation du dispositif D1 137
2. Étude de la sensibilité du dispositif D1 après retro simulation 140
3. Retro simulation du dispositif D2 141
4. Étude de la sensibilité du dispositif D2 après retro simulation 143
X. Conclusion 145

Conclusion générale et perspectives 147
Références Bibliographiques 151
Productions scientifiques 163
Annexes 165
Annexe 1. Les structures imprimées 166
Annexe 2. Les différents types et configurations des éléments résonants 168
Annexe 3. Modèle équivalent 170

Table des illustrations

Figure I-1- Présentation des parties qui composent un détecteur de gaz 29

Figure I-2- Structure d'un capteur à ondes acoustiques de surface 30

Figure I-3- Schéma de principe du fonctionnement d'un capteur FET. L'adsorption d'un gaz à la surface du transistor provoque une variation de la transconductance du canal (déplétion des porteurs de charge) 31

Figure I-4- Schéma de principe d'une balance à quartz 31

Figure I-5- Temps de réponse et de recouvrement typique d'un capteur chimique [**18**] 34

Figure I-6- De gauche à droite : Feuille de Graphène ; Nanotube de Carbone Simple Paroi (SWCNT) ; Nanotube de Carbone Multi-Paroi (MWCNT) 36

Figure I-7 -Repliement d'un feuillet de graphène et raccordement de manière à former un nanotube [**23**] 37

Figure I-8- Technique d'arc électrique 39

Figure I-9 - Technique d'Ablation Laser 40

Figure I-10- Technique de déposition par vapeur chimique 41

Figure I-11 - Images MEB du processus de collecte de DEP des MWCNTs après 20 min [**42**] 42

Figure I-12- (a) Capteur de gaz à base de MWCNTs alignés sous forme de tapis et (b) sous forme de poudre [**60**] 44

Figure I-13- Courbes de réponses des capteurs à base de MWCNTs à l'acétone (a), l'éthanol (b), LPG (c) chloroforme (d) et (e) NH3 [**60**] 45

Figure I-14- Schéma du capteur de gaz avec MWCNTs [**63**] 45

Figure I-15- Mesure de la valeur de $\varepsilon r'$ et $\varepsilon r''$ quand le capteur est cyclé entre l'air sec et CO2 pure .. 46

Figure I-16- Réponse du capteur à différentes concentrations de NO2 (a) température de recuit de 200°C (b) température de recuit 350°C [**64**] 47

Figure I-17- (a) Analyses MEB des SWCNTs en suspension déposés sur des électrodes interdigitées et (b) courbe de réponse à NO_2 [**39**] 48

Figure I-18- (A gauche) antenne imprimée sur papier et (à droite) la réponse du coefficient de réflexion exposé à 25 ppm du gaz d'ammoniac [**67**] 48

Figure I-19 – (A gauche) antenne imprimé sur papier et (à droite) la réponse du coefficient de réflexion sous gaz d'ammoniac [**67**] 49

Figure II-1-Famille de l'impression jet d'encre [**97**] 57

Figure II-2- Jet d'encre continu à déflexion binaire [**98**] 58

Figure II-3- Jet d'encre continu à déflexion multiple [**98**] 58

Figure II-4- Procédé DOD thermique [**100**] 59

Figure II-5- Tête d'impression DOD [**101**] 60

Figure II-6- Principe de la technologie d'impression DOD piézoélectrique [**102**] 60

Figure II-7- Antenne fabriquée par jet d'encre sur un substrat de Kapton en différentes configurations [**111**] 62
Figure II-8-Antenne fabriquée par jet d'encre sur un substrat de papier [**30**] 62
Figure II-9- Filtre imprimé par jet d'encre sur un substrat PEN (gauche) et Filtre sur un substrat LCP fabriqué par gravure laser (droite) [**113**] 63
Figure II-10- Inductance méandre imprimé par jet d'encre [**114**] 64
Figure II-11- Imprimante jet d'encre Dimatix [**34**] 64
Figure II-12- Cartouche d'impression jet d'encre [**116**] 65
Figure II-13- Chariot d'impression [**34**] 66
Figure II-14-Visualisation des gouttes éjectées par les buses 66
Figure II-15- Cycle de fonctionnement de la tête piézoélectrique [**34**] 68
Figure II-16- Système de rotation de la tête d'impression [**34**] 69
Figure II-17 - Encre métallique 75
Figure II-18-Encre Polymère : PEDOT:PSS – MWCNTs 76
Figure II-19 – Dispositif de mesure 4 pointes 77
Figure II-20 - Dispositif de mesure d'épaisseur : profilomètre 78
Figure II-21- Cavité résonnante fendue [**125**] 81
Figure II-22 - Différentes cavités de caractérisation disponible à XLIM [**129**] 82
Figure II-23- Dispositif expérimental 83
Figure II-24 - Evolution de la permittivité en fonction de la température 84
Figure II-25 - Etape de nettoyage du substrat Alumine 86
Figure II-26 - Dispositif de nettoyage plasma ozone 87
Figure II-27 - Etape de nettoyage du substrat Kapton 87
Figure II-28 - Etape de préparation de la cartouche et de la tête d'impression : 88
Figure II-29- Effets de l'absence d'éjection 91
Figure II-30 - Mauvaise impression à cause des vitesses inappropriées [**131**] 92
Figure II-31-Gouttelettes imprimées (a) sans chauffer la plaque (b) en chauffant la plaque [**131**] 92
Figure II-32- Défaut d'impression observé au cours d'impression [**132**] 93
Figure III-1- Principe de fonctionnement du capteur de gaz chimique micro-ondes différentiel 99
Figure III-2- Le spectre électromagnétique (2,45 GHz est la fréquence principale des bandes Industrielles pour les applications WiFi, Bluetooth, etc.) 100
Figure III-3 -Lignes de transmission : technologies microstrip et CPW 101
Figure III-4- Lignes de champs électriques (E) et magnétique (H) dans une ligne a micro ruban pour le mode fondamental quasi-TEM [**141**] 102
Figure III-5- Structure d'une ligne de transmission 103

Figure III-6- (a) ligne de transmission imprimée sur papier et (b) mesure des paramètres S de la ligne 104

Figure III-7- (a) ligne de transmission fabriquée sur kapton et (b) mesure des paramètres S de la ligne 105

Figure III-8- design du résonateur à stub avec et sans couche sensible 107

Figure III-9- Cartographie des champs E et H du résonateur à stub 107

Figure III-10- (a) résonateur a stub imprimé sur papier et (b) mesure des paramètres S de la ligne... 108

Figure III-11- (a) résonateur a stub fabriqué sur kapton et (b) mesure des paramètres S de la ligne.. 109

Figure III-12- (a) résonateur a stub fabriqué sur kapton par gravure et (b) mesure des paramètres S de la ligne 110

Figure III-13- Géométrie de notre structure planaire résonnante 111

Figure III-14- Géométrie du dispositif D1 112

Figure III-15- Simulation des paramètres S et de la phase du dispositif D1 du résonateur sans couche sensible 114

Figure III-16- Etude de la variation du gap (L2) 115

Figure III-17- Etude de la variation de la largeur (L1) 115

Figure III-18- Géométrie du dispositif D2 116

Figure III-19- Simulation des paramètres S en module et en phase du dispositif D2 du résonateur sans couche sensible 117

Figure III-20- Cartographie des champs E et H pour les deux modes du résonateur de référence 118

Figure III-21- Positionnement de la couche sensible sur le dispositif D1 120

Figure III-22- Simulation des paramètres S en module et en phase du dispositif D1 du résonateur avec couche sensible 121

Figure III-23- Simulation des paramètres S du dispositif D1 avec une variation de la conductivité ± 10% 122

Figure III-24- Positionnement de la couche sensible sur le dispositif D2 122

Figure III-25- Simulation des paramètres S en module et en phase du dispositif D2 du résonateur avec couche sensible 123

Figure III-26- Simulation des paramètres S du dispositif D2 avec une variation de la conductivité ± 10% 124

Figure III-27- Les connecteurs Gigalane de Versys 125

Figure III-28- Masque à percer (à gauche) et machine LPKF (à droite) 125

Figure III-29 - Dispositif D1 fabriqué par jet d'encre 126

Figure III-30 - Dispositif D2 fabriqué par jet d'encre 126

Figure III-31 - Cellule de test pour les mesures hyperfréquence 127

Figure III-32 - Mesures des paramètres S du dispositif D1 et D2 pour le premier mode de résonance 128

Figure III-33 - Générateur de vapeur (PULL 110) 129
Figure III-34 - Étape de remplissage du liquide dans le tube 130
Figure III-35 - Interface de réglage de la séquence et du temps d'exposition 131
Figure III-36 - Banc de mesure sous gaz [**148**] 131
Figure III-37 - Résultats des mesures statiques pour les dispositifs D1 et D2 133
Figure III-38- Estimation de la sensibilité des deux dispositifs D1 et D2 135
Figure III-39 - Mesures en temps réel du dispositif D2 136
Figure III-40 - Microscope numérique Keyence 138
Figure III-41 - Dimensions mesurées du dispositif D1 138
Figure III-42 - Paramètres [S] de la retro simulation du dispositif D1 139
Figure III-43 – Variation du S21 en fonction de la variation de la conductivité de 0% à +20% 140
Figure III-44 - Dimensions mesurées du dispositif D2 141
Figure III-45 - Paramètres [S] de la retro simulation du dispositif D2 142
Figure III-46- Simulation de la variation de la conductivité de 0% à -30% 143

Table des tableaux

Tableau I-1- La mesurande et types de matériaux utilisés [4] 24
Tableau I-2- La mesurande en fonction de la grandeur de sortie [4] 25
Tableau I-3- Synthèse des performances de détection des capteurs à base de SWCNTs et MWCNTs 49
Tableau I-4- Comparaison de la performance de quelques capteurs à base du PEDOT:PSS 51
Tableau II-1- Caractéristiques de compatibilité avec l'imprimante 74
Tableau II-2- Caractéristiques de l'encre métallique 75
Tableau II-3- Caractéristiques de l'encre PEDOT:PSS-MWCNTs 76
Tableau II-4 -Valeurs moyennes de R□ pour des échantillons avec une et deux couches d'argent imprimées 78
Tableau II-5- Mesure d'épaisseur pour une et deux couches d'argent imprimées 78
Tableau II-6 -Tableau récapitulatif avec calcul de la conductivité 79
Tableau II-7- Détermination de la valeur conductivité pour différents nombre de couches du PEDOT:PSS-MWCNTs 80
Tableau II-8-Caractérisation du papier pour différents fréquences 82
Tableau II-9- Caractérisation du papier après 60 et après 100°C 84
Tableau II-10- tableau récapitulatif des outils et équipements utilisés 93
Tableau II-11- tableau récapitulatif sur les performances d'impression 93
Tableau III-1- Fréquence de résonance pour les dispositifs D1 et D2 128
Tableau III-2 protocole de test 132
Tableau III-3- Fréquence de résonance de D1 et D2 en fonction de la concentration de vapeur d'éthanol 134
Tableau III-5- Comparaison de notre dispositif avec la littérature 137
Tableau III-6 - Dimensions mesurées du dispositif D1 138
Tableau III-7 - Fréquences de résonance pour D1 139
Tableau III-8 –Mesure de la fréquence de résonance de la voie sensible pour 4 concentrations d'éthanol avec le dispositif D1 140
Tableau III-9- Variation de la fréquence de résonance de la voie sensible en fonction de la variation de la conductivité 141
Tableau III-10 - Dimensions mesurées du dispositif D2 141
Tableau III-11- Fréquences de résonance pour D2 142
Tableau III-12- Variation de fréquence de résonance pour le dispositif D2 143
Tableau III-13-Variation de la fréquence de résonance en fonction de la variation de la conductivité 144

Introduction générale

Le contrôle de la qualité de l'air est d'un intérêt majeur pour la protection de l'environnement et de la santé publique. Compte tenu de la variété des espèces chimiques, la pollution atmosphérique devient critique par la présence de gaz polluants et nocifs telle que les oxydes d'azotes et le monoxyde de carbone. Pour ces raisons, les capteurs chimiques sont amenés à jouer un rôle de plus en plus important dans le contrôle de la qualité de l'air dans des environnements variés intérieurs et extérieurs, domestiques, industriels ou dans les transports.

Une des limitations des détecteurs de gaz actuels commercialisés tels que les systèmes basés sur la détection infrarouge, électrochimique ou encore à photo-ionisation, est leur consommation en puissance de l'ordre du Watt. Selon les applications, le prix peut également être un frein.

Aujourd'hui, des divers équipements de détection de gaz qui utilisent des capteurs à base d'oxydes métalliques, de semi-conducteurs ou encore électrochimiques sont en phase de développement dans les domaines de la recherche et de l'industrie. Ces approches font notamment appel à l'intégration, avec une grande diversité, de nouveaux (nano) matériaux et à l'utilisation de nouvelles technologies de fabrication (impression 3D, impression jet d'encre, substrats souples, etc). Dans ce contexte, de nombreux travaux ont montré que ces nouvelles approches peuvent potentiellement conduire à d'excellentes performances de détection, une consommation énergétique réduite, une bonne reproductibilité et à des coûts de fabrication avantageux.

Au cours de ces dernières années, les nanomatériaux ont suscité un intérêt grandissant pour améliorer la sensibilité, la sélectivité et la stabilité des capteurs. Dans ce cadre, les nanotubes de carbone sont des nanomatériaux qui présentent beaucoup d'avantages grâce notamment à leurs propriétés électriques remarquables. Par ailleurs, les nanotubes de carbone peuvent être introduits dans la composition de nouvelles encres compatibles avec de nouvelles technologies d'impression. Parmi celles-ci, l'impression jet d'encre qui est une méthode de prototypage rapide permettant de réaliser des composants électroniques multi-matériaux et multicouches sur des différents types de substrats rigides ou souples pour des applications RF.

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans ce contexte. Ils ont été réalisés dans le cadre du projet ANR CAMUS (CArbon & Microwaves-based Ultrasensitive gas Sensors) proposé par un consortium de quatre laboratoires aux compétences complémentaires : XLIM Limoges, IMS Bordeaux, IEMN Lille et CINTRA Singapour. Ce projet vise la réalisation d'une plateforme de transduction hyperfréquence à haute sensibilité associée à des matériaux sensibles de reconnaissance permettant de détecter les changements des propriétés de la conductivité et/ou de la permittivité diélectrique engendrées par l'interaction de ces matériaux avec des espèces cibles. Les aspects conformables d'un résonateur passif hyperfréquence sur substrat souple dédié à la détection de gaz apportent des avantages significatifs pour l'intégration (vêtement intelligent, étiquette intelligente…). L'approche proposée dans ce projet ANR, vise la démonstration de la faisabilité d'une structure passive hyperfréquence sur un substrat flexible dédiée à la détection de composés chimiques à l'état de vapeurs.

Chaque laboratoire est amené à contribuer à ce projet:

Pour le laboratoire XLIM (Limoges) :

- Modélisation et conception de dispositifs de transduction hyperfréquences en prenant en compte les contraintes technologiques de fabrication et les contraintes liées à la cellule de test.
- Caractérisation électrique des encres et des substrats utilisés. Sur la base de ces caractérisations, conception de structures RF de test.
- Fabrication des structures RF flexibles sur un substrat de papier par impression jet d'encre en déposant de l'encre métallique, de l'encre sensible puis perçage et découpage du substrat pour analyse électrique et test sous gaz.
- Retro simulation, validation et interprétation des mesures.

Pour le laboratoire IMS (Bordeaux) :

- Participation à la conception des dispositifs de transduction hyperfréquence et proposition de la géométrie retenue.
- Fabrication d'une cellule de test sous gaz pour mesures RF.
- Mise en place d'un banc de mesure sous gaz permettant d'utiliser la cellule de test capable d'instrumenter des capteurs dont la fréquence de fonctionnement est comprise entre 1 GHz et 6 GHz.
- Conception d'une architecture électronique d'interrogation du capteur.

- Réalisation des mesures et évaluation des performances du capteur sous atmosphère gazeuse.
- Analyse des résultats.

Pour le laboratoire IEMN (Lille) :

- Réalisation des tests préliminaires et fabrication de structures de test à base de graphène en salle blanche.
- Découpage laser et fabrication des structures RF par dépôt photo lithographique ou par gravure mécanique.

Pour le laboratoire CINTRA (Singapour) :

- Fabrication de structures RF sur un substrat kapton par impression jet d'encre en déposant de l'encre métallique et de l'encre sensible.

L'objectif de cette thèse est donc de développer un capteur de gaz pour la détection des composés organiques volatils (éthanol, toluène) à partir d'un transducteur micro-ondes flexible innovant et de composites carbonés. Ce manuscrit se propose de présenter les étapes nécessaires à la réalisation d'un tel capteur de gaz, de sa conception qui s'appuie sur un travail de modélisation et de simulation de son comportement physique, jusqu'à sa caractérisation RF sous gaz en passant par sa fabrication.

Ce manuscrit sera répartie en 3 chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présentons les différents types de capteurs avec leurs différents modes de fonctionnement. Nous nous intéressons plus particulièrement aux capteurs de gaz dont nous exposons les différentes familles ainsi que leurs performances. Ensuite, nous présentons l'intérêt d'utiliser les nanotubes de carbone pour le développement de capteurs de gaz. Une étude sur les différentes méthodes d'intégration des nanotubes de carbone dans les capteurs de gaz est décrite. Pour terminer, des différentes réalisations de capteurs de gaz à bases des nanotubes de carbones seront proposées.

La technologie utilisée pour réaliser nos structures est présentée dans le deuxième chapitre. Nous nous intéressons dans un premier temps à la technologie d'impression jet d'encre et à ses différents modes de fonctionnement. Nous présentons les équipements dont on dispose au sein du laboratoire XLIM, leurs caractéristiques et les configurations à mettre

en place pour obtenir une résolution de fabrication suffisante pour fabriquer des dispositifs sur des substrats rigides et/ou flexibles. Ensuite, nous étudions les propriétés des encres compatibles avec l'impression jet d'encre en définissant leurs compositions et les grandeurs physiques utiles pour maitriser leur comportement avant impression. Puis nous exposons les différentes méthodes ainsi que les caractérisations qui ont été faites sur les matériaux que nous avons utilisés. Enfin, nous finissons ce chapitre, par présenter les principales étapes du procédé de fabrication, les défauts rencontrés ainsi que les différentes structures imprimées au cours de ces travaux de thèse.

Le troisième chapitre est consacré tout d'abord à la présentation de différentes structures test qui nous ont conduit à la structure finale d'un capteur différentiel RF optimisé, fabriqué et testé. Ensuite, nous présentons en détail le principe de fonctionnement de notre transducteur puis les phases de conception et d'optimisation. Nous décrivons par la suite la partie expérimentale dédiée à la caractérisation du capteur où nous décrivons notamment le banc de caractérisation sous gaz ainsi que les mesures des paramètres S. Par la suite, nous procédons à la caractérisation sous gaz de notre capteur différentiel. Enfin, les résultats de mesures sont analysés et interprétés par retro-simulations pour valider le principe de fonctionnement du capteur et estimer notamment sa sensibilité.

Pour terminer ce manuscrit, une conclusion générale sur l'ensemble des travaux réalisés et des perspectives de recherche associées seront présentées.

Chapitre I : Intégration des nanotubes de carbone dans les capteurs de gaz

I Introduction

Depuis quelques décennies, la protection de l'environnement contre les gaz toxiques et le contrôle de l'air dans l'industrie et les lieux publics font l'objet d'une préoccupation majeure dans notre société. Plusieurs systèmes de détection ont été développés afin de contrôler et limiter les dangers liés aux fuites de gaz dans les domaines industriels, domestiques, de l'automobile, etc. Ces systèmes présentent néanmoins des inconvénients majeurs liés à leur consommation d'énergie, leur coût de fabrication et/ou la complexité de leur électronique associée.

Aujourd'hui, les capteurs de gaz les plus répandus sont les capteurs de gaz chimiques. Ces capteurs sont capables d'intégrer une grande diversité de matériaux tels que les polymères semi-conducteurs et autres composites pour détecter différents gaz. Des nouveaux défis sont apparus et ont fait l'objet de recherches intensives afin d'améliorer la sélectivité et la stabilité de ces capteurs pour les rendre plus performants. Dans ce but, des priorités technologiques ont été définies avec notamment l'étude des nanomatériaux qui peuvent être fonctionnalisés afin de cibler des espèces gazeuses bien défini.

Au cours des dernières années, l'intégration des nanotubes de carbone dans les systèmes de détection de gaz a fait l'objet d'études intensives [1] [2] [3]. Ces nanotubes représentent l'exemple typique des nano éléments qui ont des propriétés intrinsèques exceptionnelles avec une résistance mécanique, une conductivité électrique ou encore une conductivité thermique excellente. La recherche sur les nanotubes de carbone et les avancées importantes dans la chimie ont conduit naturellement à combiner les deux systèmes pour former des matériaux innovants à base de nanotubes de carbone.

Dans ce chapitre, nous présentons les différents types de capteurs avec leurs différents modes de fonctionnement. Nous nous intéressons plus particulièrement aux capteurs de gaz dont nous exposons les différentes familles ainsi que les performances.

Ensuite, nous présentons l'intérêt d'utiliser les nanotubes de carbone pour le développement de capteurs de gaz. Une étude sur les méthodes d'intégration des nanotubes de carbone dans les capteurs de gaz est décrite. Pour terminer, des réalisations de capteurs de gaz à bases des nanotubes de carbones seront proposées.

II Des capteurs physiques passifs ou actifs

Dans les systèmes techniques, industriels ou non, relatifs aux domaines de l'automobile, de l'aéronautique, de l'énergie, ou tout autre, les utilisateurs ont besoin de connaitre les informations liées à la présence ou non d'un objet ou d'une personne et d'acquérir toutes ces données afin d'assurer un bon fonctionnement du système.

Citons l'exemple d'une éolienne qui est un système automatisé dont il faut connaitre en permanence le sens et la force du vent. D'autres grandeurs physiques peuvent être prises en compte par les unités de traitement comme la température, la pression, la position, etc. Dans tous les cas, une chaine d'acquisition est nécessaire pour la transformation et la transmission de l'information générée par le capteur et la rendre exploitable par l'utilisateur.

Les capteurs sont classés en deux grandes familles en fonction de la caractéristique électrique de la grandeur de sortie: les capteurs passifs et les capteurs actifs.

1. Les capteurs passifs

Il s'agit en général d'une impédance dont la valeur varie avec la grandeur physique. Ces types de capteurs ont besoin d'une énergie extérieure pour leur fonctionnement et se comporter en sortie comme un dipôle passif qui peut être résistif, capacitif ou inductif. Pour effectuer la mesure, on utilise plusieurs effets et ceci en fonction de l'objet de la mesure « la mesurande ».

Tableau I-1- La mesurande et types de matériaux utilisés [4]

Mesurande	caractéristiques électriques sensibles	Types de Matériaux
Température Très basse température	Résistivité Constante diélectrique	Platine, cuivre, semi-conducteurs Verre
Flux optique	Résistivité	Semi-conducteurs
Déformation	Résistivité Perméabilité	Alliages nickel Alliages ferromagnétiques
Position	Résistivité	Magnétorésistances: Bismuth, antimoine d'indium
Humidité	Résistivité	Chlorure de lithium

2. Les capteurs actifs

Un capteur actif est un capteur qui est capable de transformer et transmettre directement la grandeur physique en une grandeur électrique comme par exemple un thermocouple qui transforme directement la température en tension électrique à partir d'une source d'énergie externe. La sortie du capteur est assimilée à un générateur qui est un dipôle actif de type générateur de courant, tension ou charge électrique. Pour effectuer la mesure, certains principes physiques peuvent être pris en compte.

Tableau I-2- La mesurande en fonction de la grandeur de sortie [4]

Mesurande	Effet utilisé	Grandeur de sortie
Température	Thermoélectricité (thermocouple)	Tension
Flux optique	Photoémission	Courant
Force, pression, accélération	Piézoélectricité	Tension
Position	Effet Hall	Tension
Vitesse	Induction	Tension

III Des capteurs avec ou sans contact

On peut aussi classer les capteurs en deux grandes catégories : avec contact et sans contact. Pour bien choisir le type de détection, il faut connaitre l'objet à détecter et son environnement.

1. Détection avec contact

Dans ce cas le capteur doit entrer en contact physique avec un phénomène (lumière, chaleur, gaz, contact, mouvement, etc, …) pour détecter celui-ci, nous citons ci-dessous des exemples de détection avec contact.

a. La détection électromécanique

Afin de détecter la présence des objets, des interrupteurs de position électromécaniques sont souvent utilisés. Avec ces interrupteurs la détection est réalisée par un

contact physique avec un objet ou un mobile. L'avantage de cette détection est la fiabilité des contacts, la sécurité de fonctionnement et la simplicité de la mise en œuvre.

b. La détection optique

Ce détecteur est constitué par un émetteur de lumière par diodes électroluminescentes (DEL en français ou LED en anglais), d'un récepteur photosensible et d'un disque lié mécaniquement par son axe à l'organe du système à contrôler qui est composé par une succession de zones opaques et transparentes. Le faisceau lumineux émis par des LED traverse les zones transparentes du disque et arrive sur des photodiodes qui délivrent un signal électrique. Ce signal sera amplifié puis converti en signal carré, avant d'être transmis vers une unité de traitement. Une fois l'objet à contrôler se déplace, le disque gradué est mis en rotation et permet de générer des impulsions.

2. Détection sans contact

Dans ce cas le capteur détecte un phénomène (lumière, chaleur, gaz, contact, mouvement, etc, …) en étant à proximité de celui-ci, nous citons ci-dessous des exemples de détection sans contact.

a. La détection inductive

Ce détecteur est composé d'un circuit inductif à travers une bobine d'inductance L qui constitue l'élément sensible. En associant ce circuit avec un condensateur de capacité C, un circuit résonnant est formé qui fonctionne à une fréquence f_0 généralement comprise entre 100 KHz et 1 MHz. Un circuit électronique permet d'entretenir les oscillations du système qui créent un champ magnétique alternatif devant la bobine. En plaçant un écran métallique dans le champ magnétique, une charge additionnelle apparait et va modifier les conditions d'oscillation. En présence de cet objet métallique devant le détecteur, le facteur de qualité du circuit résonnant diminue. Le fonctionnement de ce détecteur inductif varie en fonction de la dimension de la pièce à détecter, de la température ambiante et de la nature du matériau à détecter. Cette détection est possible pour tous les objets métalliques.

b. La détection capacitive

Le principe de la détection capacitive est basé sur un circuit oscillant RC. Ce détecteur capacitif permet de mesurer la variation de la capacité qui est provoquée par le rapprochement d'un objet dans le champ électrique d'un condensateur. Parmi les avantages de cette détection

l'absence de contact physique avec l'objet détecté et la bonne tenue à l'environnement industriel. La détection sans contact est possible pour tous types de matériaux conducteurs et isolants.

c. La détection à ultrasons

A l'aide d'un transducteur électroacoustique (effet piézoélectrique), les ultrasons sont produits électriquement. Ce transducteur permet de convertir l'énergie électrique qui lui est fournie en vibration mécanique et inversement ceci grâce aux phénomènes de piézoélectricité. Parmi les avantages de ce capteur, notons qu'il est capable de détecter tout objet réfléchissant le son indépendamment de la forme et de la couleur et de pouvoir fonctionner à grandes distances. Ce détecteur est considéré comme performant parce qu'il est capable de faire la détection sans contact physique avec l'objet et permet de détecter des objets fragiles sans usure.

d. La détection de température

Pour mesurer la température dans l'industrie, il existe deux grandes familles de capteurs :

- les couples thermoélectriques, dits thermocouples. Ce type de capteur est le plus souvent utilisé pour mesurer la température car il n'est relativement pas coûteux, il est précis et peut fonctionner dans une large gamme de températures allant de 0 à 1600 K [5]. Un thermocouple est constitué de deux fils de métaux différents, reliés par une soudure en une extrémité qui sera exposée à la température à mesurer alors que l'autre extrémité constitue la référence. Quand la jonction entre les métaux est chauffée ou réfrigérée, une tension variable est produite, qui peut être ensuite transcrite en température.
- les capteurs de température à résistances. Ces capteurs sont populaires par leur stabilité, ils présentent le signal le plus linéaire de tous les capteurs électroniques en matière de température. Toutefois, ils coûtent plus chers que les thermocouples à cause de leur construction délicate faisant recours au platine. Le principe de fonctionnement de ce capteur est basé sur la détection de variations de résistance électrique des métaux purs dont la résistance varie de façon linéaire avec la température. En général, ces capteurs se caractérisent par un temps de réponse lent, une température de fonctionnement de -200 à 850°C et par une faible sensibilité environ 0,4 W /°C pour un courant de mesure de 1 mA.

e. La détection de gaz

Les fuites de gaz sont l'une des principales craintes dans les habitats (source d'inquiétude), les lieux de vie ou les milieux industriels. Pour s'armer face à ce risque qui peut avoir des conséquences mortelles, de nombreux dispositifs de détection de gaz sont disponibles sur le marché et permettent de détecter les différentes espèces gazeuses telles que le monoxyde de carbone, l'ammoniac et les différents composés organiques volatils (COVs).

Dans le domaine de la détection de gaz, les capteurs chimiques sont les plus répandus. Leur principe repose sur un matériau sensible interagissant avec le gaz à détecter. Ce matériau doué de propriétés physiques exploitables (conductivité, fluorescence…) permet de quantifier la détection grâce à un système de mesure associé. Ces capteurs offrent plusieurs avantages par rapport aux autres types de capteurs : leur faible encombrement, leur faible consommation énergétique et leur faible coût.

Pour mettre en évidence les réactions liées à la détection d'espèces gazeuses, plusieurs techniques ont été développées telles que la spectroscopie, la chromatographie ou la mesure électrique. Concernant les techniques spectroscopiques ou chromatographiques, elles permettent de former ou de disparaitre une espèce gazeuse par contre pour la conception des capteurs et afin de les faire intégrer, elles nécessitent un équipement plus important ou l'utilisation de technologies plus coûteuses. Contrairement à la mesure électrique, qui est capable d'être facilement intégré dans des systèmes « embarqués » ce qui montre la complexité du choix du système d'analyse parce que les moyens mis en place pour la mesure dépendent de la grandeur que l'on souhaite étudier.

Intéressons-nous, tout d'abord à la définition d'un capteur chimique.

IV Définition d'un capteur chimique

Un capteur chimique est un dispositif qui permet de transformer une information chimique comme la concentration d'un échantillon à analyser en une grandeur utilisable (signal électrique). Ce capteur de gaz est composé de deux principales parties : la première partie est constituée d'un élément sensible qui permet la reconnaissance du gaz avec lequel elle interagit et la deuxième partie d'un transducteur qui transforme l'interaction entre le gaz et la couche sensible en un signal électrique.

Dans un premier temps, l'élément sensible du capteur reçoit et réagit avec le gaz (Figure I-1 (a)), ce qui résulte de l'interaction entre les deux, sera détecté et analysé (Figure I-1(b)). Selon le type de réaction mise en jeu, l'analyse de l'information sera effectuée à l'aide d'un appareil de mesure spécifique (Figure I-1 (c)) [6].

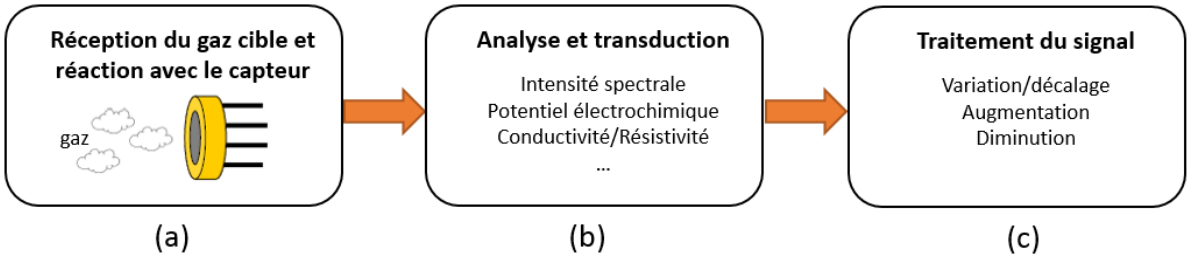


Figure I-1- Présentation des parties qui composent un détecteur de gaz

Plusieurs grandes familles de capteurs de gaz sont identifiées suivant le type de mesures réalisées. Nous pouvons citer les capteurs électrochimiques, les capteurs à ondes acoustiques de surface, les capteurs à fibres optiques, les capteurs à transistors à effet de champ ou les capteurs semi-conducteurs.

En tenant compte de plusieurs paramètres, le choix d'un capteur est effectué en fonction de l'objet à détecter, de l'environnement et du type de détection.

1. Différentes familles de capteurs de gaz

- *Capteurs de gaz électrochimiques* : Le principe de ce capteur est basé sur les réactions d'oxydoréduction. En effet, l'absorption du gaz entraine une réaction électrochimique spécifique, ce qui induit une force électromotrice liée au transfert de charges entre le gaz et la cellule [7]. Les avantages de ce capteur sont une bonne sensibilité et sélectivité (l'oxyde métallique est sensible à l'ozone avec une sensibilité de 175 ppb (de l'anglais part per billion) et une plage de température de fonctionnement entre 200°C et 400°C [8]) mais sa durée de vie est limitée avec une faible reproductibilité.
- *Capteurs de gaz à ondes acoustiques de surface* : ce capteur est constitué d'un élément sensible qui réagit avec et généralement absorbe la substance à détecter. Entre les deux électrodes ce film de reconnaissance est déposé sur le trajet d'une onde (Figure I-2). L'adsorption du composé cible permet de modifier la propagation de l'onde et ainsi sa fréquence [9]. Ces capteurs sont très sensibles, de l'ordre du ppm (de l'anglais part per million) pour l'ammoniac [10] [11] [12].

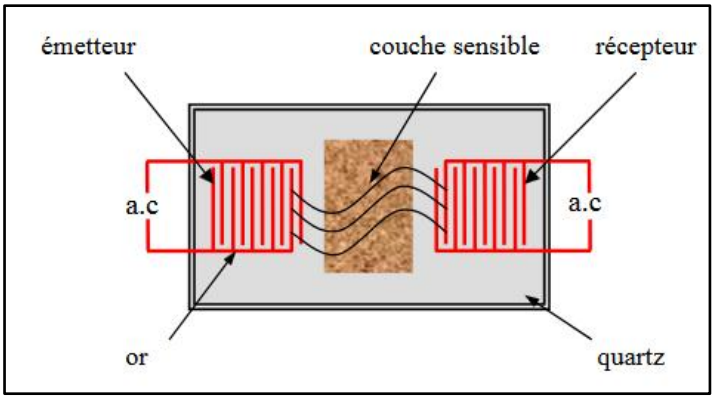


Figure I-2- Structure d'un capteur à ondes acoustiques de surface

- *Capteurs de gaz optiques* : Ce capteur repose sur la détection optique en présence du matériau sensible. En présence du gaz à détecter, ce capteur est basé sur la modification de la propagation de la lumière [7]. En effet, un rayon lumineux est utilisé comme une sonde afin de déterminer les caractéristiques optiques du gaz par exemple une des raies d'absorption sans que le même gaz réagisse chimiquement avec une des parties du système de détection. Parmi les principales techniques optiques de détection de gaz la technique de l'absorption différentielle permet d'obtenir une sensibilité remarquable (moins d'un dixième de ppm) [13].
- *Capteurs de gaz à transistors à effet de champ (en anglais field effect transistors : FET)* : Le principe de ce capteur consiste à intégrer une couche absorbante sensible à l'espèce à détecter sur la grille du FET (Figure I-3**)**. Lors de l'absorption d'une espèce gazeuse, une modification du potentiel de surface se traduit par une variation de la concentration en porteurs de charge au niveau du canal ce qui entraine une variation de la conductance du canal [14]. La couche sensible utilisée peut être un métal ou un polymère. Pour un capteur de SO_2 exposé à une concentration de 50 ppm une sensibilité de 0.678 V/ppm a été détectée [15].

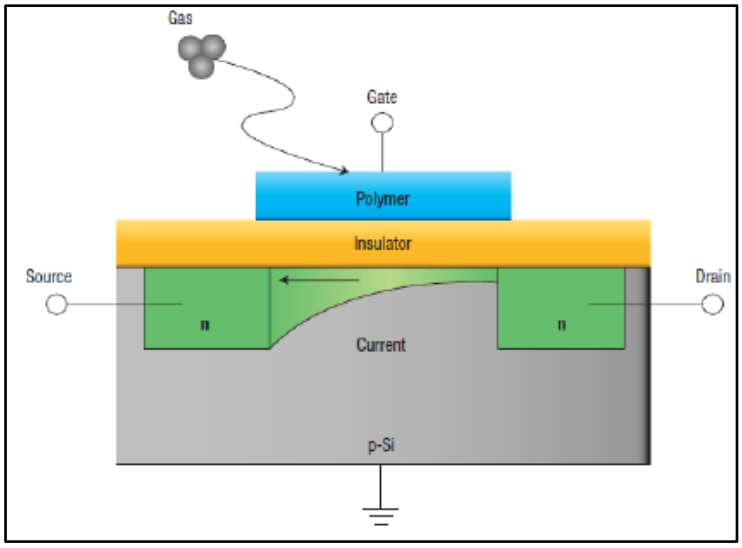


Figure I-3- Schéma de principe du fonctionnement d'un capteur FET. L'adsorption d'un gaz à la surface du transistor provoque une variation de la transconductance du canal (déplétion des porteurs de charge) [16]

- *Capteurs à microbalance à quartz* : Le principe de fonctionnement de ce capteur est basé sur la mesure de la fréquence de résonance caractéristique du système. Lorsqu'une espèce gazeuse est absorbée à la surface de l'objet, la fréquence de résonance du dispositif varie puisque la masse de ce dernier est modifiée, d'autres mécanismes peuvent également être mis en jeu (Exemple Figure I-4 avec un résonateur 12 MHz). Pour détecter les composés organiques volatiles [17] [18], ce type de capteur est utilisé avec une bonne sensibilité (de l'ordre de quelques ppm avec les hydrocarbures halogénés).

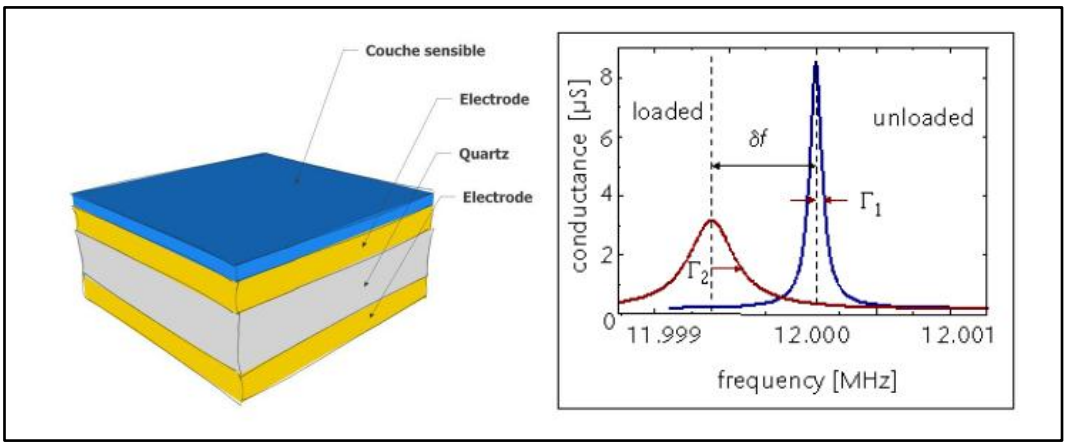


Figure I-4- Schéma de principe d'une balance à quartz [16]

- *Capteurs à base de semi-conducteurs* : Le principe de fonctionnement de ce capteur chimique à base de semi-conducteur est basé sur la variation de la conductivité d'une couche semi-conductrice de surface (« chemoresistive, semiconductor, sensor ») en présence de gaz [19]. Par exemple, pour un capteur chimiorésistif dont la résistance électrique change en réponse aux changements de l'environnement chimique à proximité, la sensibilité peut varier de 1 ppb à 5 ppm.

2. Les performances des capteurs de gaz

Comme pour tout instrument et afin de définir les performances d'un capteur, il faut prendre en compte plusieurs critères qui permettent d'évaluer sa pertinence. Dans le cas idéal, un composé gazeux est basé sur deux informations nécessaires : nature et concentration de ce composé qui doivent être identifiées par le capteur de gaz. Dans le domaine des capteurs chimiques la Sensibilité, Sélectivité et Stabilité sont parmi les critères les plus importants à prendre en compte.

- ✓ Sensibilité : la sensibilité aux gaz permet de relier les variations de signal du capteur à la concentration du gaz à détecter. La sensibilité est alors définie par la variation relative du signal de sortie par exemple de la conductance (ou résistance) pour une concentration de gaz donnée. Dans la littérature, on parle de la réponse relative qui est la grandeur la plus souvent employée, qui correspond au rapport entre la variation des grandeurs mesurées dans l'air (R_{air}) et en présence du gaz (R_{gaz}). Elle s'exprime, dans le cas d'un gaz par :

$$\text{Sensibilité}_{\text{relative}} = \frac{R_{gaz}}{R_{air}} \quad \text{ou} \quad \text{Sensibilité}_{\text{relative}} = \frac{R_{gaz} - R_{air}}{R_{air}}$$

  On dit qu'un capteur est d'autant plus sensible, quand une faible variation de concentration du gaz entraîne une variation importante de la résistance mesurée.

- ✓ Sélectivité : la sélectivité d'un capteur est également un paramètre déterminant. D'une manière générale, les capteurs sont souvent utilisés pour détecter un gaz dans une atmosphère contenant différents mélanges gazeux. Elle est définie comme étant la capacité d'un capteur à interagir avec un seul gaz en présence de différents gaz interférents. Cette sélectivité est définie comme le rapport des sensibilités (ou des réponses relatives) entre deux gaz pour une même concentration de chacun :

$$\text{Sélectivité}_{\text{gaz 1/gaz 2}} = \frac{\text{Réponse}_{\text{relative(gaz 1)}}}{\text{Réponse}_{\text{relative(gaz 2)}}}$$

- ✓ Stabilité : les problèmes de dérives du signal du capteur dans le temps sont constatés par une évolution des réponses (amplitude, forme) pour un environnement donné : c'est la notion de stabilité qui est à cout, moyen et long terme. A court terme, si la réponse est bruitée (donc pas stable), le seuil de détection sera aussi dégradé. Les variations de conditions ambiantes, les changements d'état de surface du capteur ou l'instabilité de cette surface peuvent être à l'origine de ces dérives. Parmi ces dérives, le vieillissement de la couche sensible du capteur notamment peut limiter son utilisation à long terme.

En plus de ces trois paramètres et pour une meilleure caractérisation des performances d'un capteur chimique, d'autres critères peuvent être étudiés :

- ✓ Limite de détection : c'est la concentration minimale détectable en gaz cible dont la réponse est trois fois supérieure au bruit du signal.
- ✓ Temps de réponse : Après interaction avec le gaz à détecter, le capteur met un temps pour réagir, c'est le temps de réponse nécessaire pour que la réponse atteigne 90% de la réponse en régime établi. La température de fonctionnement du capteur et la cinétique de réponse au gaz sont des paramètres qui influent sur ce temps de réponse ainsi que la chambre d'analyse sur le capteur et le banc de test lui sur les temps de stabilisation des échelons de vapeur étant parfois non négligeable devant la réponse intrinsèque du capteur.
- ✓ Temps de recouvrement : c'est le temps nécessaire pour revenir à la valeur de base initiale du signal après évacuation du gaz. Comme pour le temps de réponse, il s'agit d'une valeur intégrant la réponse du capteur et celle liée au banc d'essai.

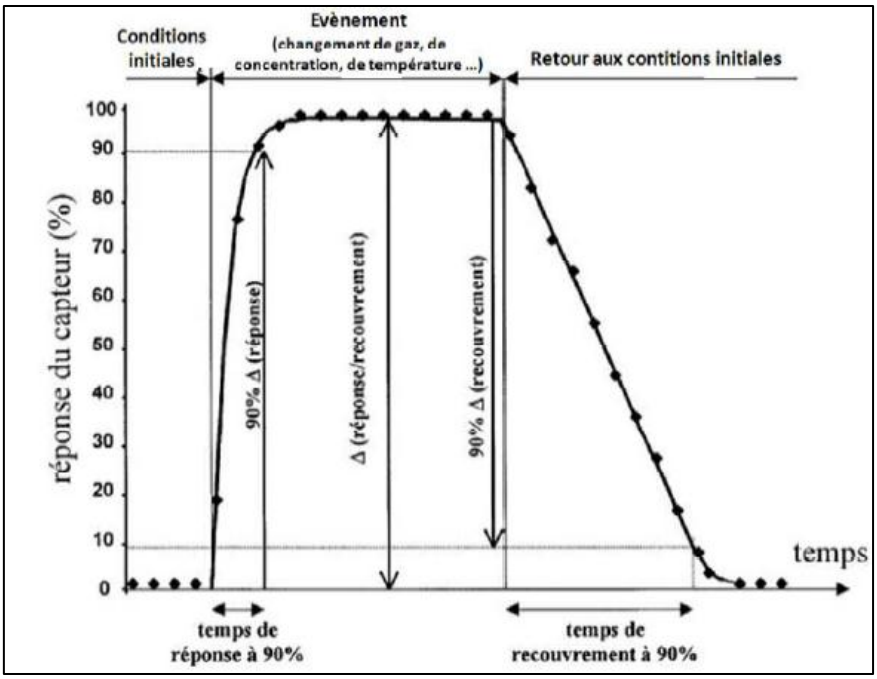


Figure I-5- Temps de réponse et de recouvrement typique d'un capteur chimique [20]

- ✓ Réversibilité : En absence de l'excitation gazeuse, la réversibilité est la capacité du capteur à revenir à son état initial.
- ✓ Consommation : c'est la puissance électrique absorbée par le capteur en fonctionnement.
- ✓ Répétabilité : c'est l'étroitesse de l'accord entre les résultats de mesures successifs d'une même grandeur effectuée avec la même méthode, par le même observateur, avec les mêmes instruments de mesure et quel que soit le nombre de mesures et le temps entre les mesures.
- ✓ Reproductibilité : un capteur de gaz est reproductible s'il est capable de produire la même réponse dans les mêmes conditions quel que soit le nombre de mesures et le temps entre les mesures.

Néanmoins, les capteurs de gaz présentent des inconvénients. Comme pour beaucoup de capteurs, un des inconvénients majeurs est la limitation au niveau de l'autonomie énergétique. En effet, les transducteurs utilisés pour convertir la grandeur de mesure en un signal électrique exploitable, utilisent souvent une transduction à base d'impédance (capacité, inductance et résistance) ou potentiométrique (tension), ce qui nécessite une alimentation électrique à ce transducteur pour pouvoir fonctionner. Citons par exemple les capteurs à oxyde métallique qui ont besoin d'une puissance électrique d'alimentation relativement importante afin de chauffer l'élément sensible et aider à l'absorption et la désorption des gaz.

Dans le contexte de futures générations de réseaux de capteurs distribués, l'autonomie énergétique et la mesure en temps réel sont parmi les principales caractéristiques des capteurs à améliorer. Pour relever ces défis, l'utilisation de la transduction électromagnétique peut être une solution. Le principe de cette nouvelle transduction est basé sur la modification du signal électrique du capteur passif en présence de gaz. L'utilisation de structures passives (résistance, capacité interdigitée ou autre) comme élément sensible à la grandeur à détecter minimise la consommation d'énergie puisqu'on supprime l'alimentation électrique.

Les capteurs chimiques sont les plus répandus dans le domaine de la détection de gaz. Ces capteurs sont généralement des systèmes simples constitués d'une couche sensible permettant la reconnaissance du gaz avec lequel elle interagit. Ce matériau sensible constitue le cœur d'un capteur chimique. La diversité des matériaux utilisables dans des capteurs de gaz est remarquable. De nombreux systèmes utilisent les oxydes métalliques SnO_2, TiO_2, ZnO, MgO… pour détecter un certain nombre de gaz. Les inconvénients de ces matériaux sont leur faible sélectivité et leur fonctionnement à haute température (>200°C), ce qui peut poser des problèmes d'autonomie, par exemple pour des capteurs portables. Une classe de matériaux de plus en plus explorée pour les capteurs chimiques est celle regroupant les nanomatériaux.

Dans ce cadre, l'utilisation des nanotubes de carbone en particulier peut se révéler d'un grand intérêt. En effet, grâce à leurs propriétés physico-chimiques, les nanotubes de carbone peuvent potentiellement régir la sensibilité, la sélectivité, la réversibilité et la robustesse du capteur. Au cours des dernières années, les nanotubes de carbone ont été largement utilisés soit directement comme matériau sensible soit comme un additif dans la synthèse de couche sensible. Le choix du matériau sensible et l'adjonction des nanotubes de carbone ont permis de montrer quelques bons résultats de détection qui seront détaillés dans le paragraphe VII. Parmi les principaux avantages de l'utilisation de nanotubes de carbone, citons une réponse plus rapide, une faible température de fonctionnement et une grande variété de gaz pouvant être détectés (NH_3, NO_2, H_2, CH_4, etc), ce qui nous permet d'avoir des structures très rapides en réponse, puisque le phénomène de détection se base sur le transfert de charge et n'a pas besoin d'un élément supplémentaire pour réagir, ainsi que la possibilité de travailler à température ambiante tandis que d'autres matériaux comme les oxydes métalliques doivent être chauffés afin de fonctionner normalement.

V Les nanotubes de carbones

La découverte des nanotubes de carbone (CNTs de l'anglais Carbon Nanotubes) par S.Iijima en 1991 [21] a permis d'explorer un nouveau monde à l'échelle nanométrique.

Depuis le début de cette décennie, les nanotubes de carbone représentent un potentiel technologique prometteur pour la détection de gaz, car l'adsorption de gaz modifie leur structure électronique, conduisant ainsi à des capteurs à haute sensibilité [22] [23] [24]. Par exemple, il a été obtenu dans la référence [21], un temps de réponse d'un capteur de gaz à base de nanotubes mono-paroi (SWCNTs de l'anglais : Single Wall Carbon Nanotubes) de 1 à 2 min exposé à 1% de NH_3 avec un seuil de détection de 10 à 100 ppm. Pour comparaison. un capteur de gaz à base d'oxyde métallique opérant de 300° à 500°C présente typiquement, un temps de réponse de 1 min avec un seuil de détection de 200 ppm.

1. Les structures et les types de configuration des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont des molécules cylindriques composés d'un ou plusieurs feuillets d'atomes de carbone enroulés sur eux-mêmes formant un tube exclusivement constitué de carbone. Aujourd'hui, on distingue deux sortes de nanotubes : les nanotubes mono parois et multi parois (Figure I-6). Les nanotubes mono-paroi (SWCNTs) sont constitués d'une seule feuille de graphène. Leur diamètre est typiquement autour de 1nm et la longueur peut atteindre jusqu'à quelques micromètres, alors que les nanotubes multi-parois (MWCNTs de l'anglais : Multi Wall Carbon Nanotubes) sont constitués de plusieurs parois graphitiques.

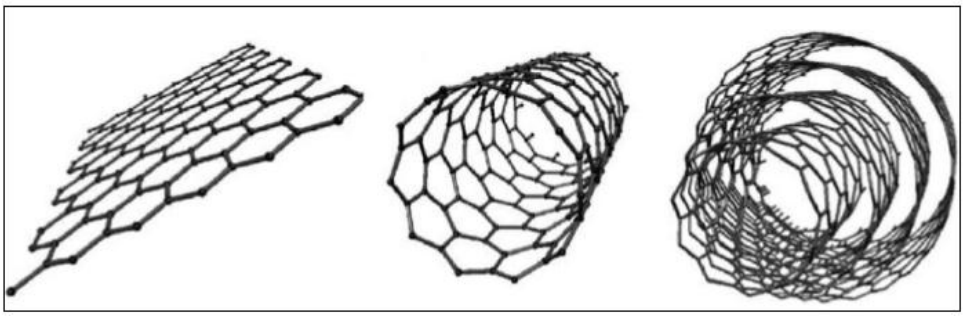


Figure I-6- De gauche à droite : Feuille de Graphène ; Nanotube de Carbone Simple Paroi (SWCNT) ; Nanotube de Carbone Multi-Paroi (MWCNT) [25]

La Figure I-7 nous permet de montrer les trois types de configuration pour former un nanotube de carbone. Une première et une deuxième configurations obtenues suivant le sens d'enroulement de la feuille de graphène, qui "possède deux types de bords" (armchair et zigzag), ce qui nous permet d'obtenir des nanotubes conformation armchair ou zigzag (Figure I-7.a et I-7.b). La dernière configuration est produite en rapprochant un bord du feuillet de

graphène par rapport à l'autre, et ceci en parallèle à l'axe du tube (Figure I-7.c) permettant d'avoir des nanotubes chiraux.

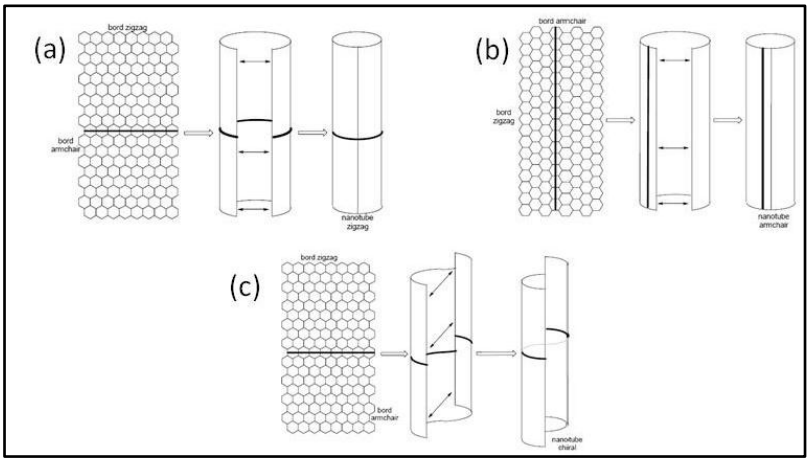


Figure I-7 -Repliement d'un feuillet de graphène et raccordement de manière à former un nanotube [26]

2. Les propriétés des nanotubes de carbone

Dans le monde de la recherche, les propriétés électriques, mécaniques et thermiques font des nanotubes de carbone d'excellents candidats pour de nombreuses applications. Ils peuvent notamment jouer un rôle essentiel dans le domaine de l'électronique flexible.

2.1 Les propriétés électriques

Les propriétés électriques des nanotubes de carbone sont liées à la façon dont est enroulé le plan de graphène. Suivant les indices « n » et « m » qui définissent l'hélicité du tube ainsi que son diamètre et en fonction de leur conformation, les SWCNTs possèdent un caractère métallique ou semi-conducteur.

Les études théoriques montrent que les nanotubes de type chaise présentent tous un comportement métallique. Alors que pour les nanotubes de carbones mono parois zigzags et chiraux, on retrouve un mélange des comportements métalliques et semi-conducteurs en fonction de leur enroulement [27] [28]. De façon statistique, il est attendu que un tiers des nanotubes soient métallique et que 2/3 aient un comportement semi-conducteur dans une poudre brute. Les MWCNTs présentent quant à eux un comportement principalement métallique. Les nanotubes de carbone affichent d'excellentes propriétés de conduction électrique. Il est théoriquement prédit qu'ils peuvent supporter une densité de courant estimée à 10^{13} $A.m^{-2}$.

2.2 Les propriétés mécaniques

Grâce à leur structure tubulaire et à la force des liaisons C-C (une liaison carbone-carbone covalente entre deux atomes de carbone), les nanotubes de carbone affichent un comportement mécanique exceptionnel. Par exemple, le module d'Young, qui relie la contrainte de traction et le début de la déformation d'un matériau, calculé a été estimé entre 600 et 5500 GPa selon le type de nanotube considéré et le modèle utilisé [29] [30]. En 1996, Treacy et al ont réalisé des premières mesures expérimentales qui confirment cet ordre de grandeur [31]. D'après la littérature, les valeurs du module d'Young des SWCNTs varient entre 1000 et 3000 GPa [32] [33] et ceux des MWCNTs autour de 1000 GPa [34].

2.3 Les propriétés thermiques

Parce qu'ils sont connus comme étant d'excellents conducteurs thermiques à température ambiante, le diamant et le graphite sont généralement utilisés. Pour cette raison, les industriels utilisent des matières carbonées et des fibres de graphite afin d'améliorer la conductivité thermique de leurs matériaux. Berber et al [35] ont calculé une conductivité thermique théorique de $6600 W.m^{-1}.K^{-1}$ pour un CNT mono-paroi à température ambiante. Leur calcul suppose une structure sans défauts, ni lacunes et sans impuretés. D'autres chercheurs ont montré que la conductivité thermique théorique peut diminuer jusqu'à $2980 W.m^{-1}.K^{-1}$ lorsque le modèle de calcul prend en considération les défauts [36].

3. Les méthodes de fabrication des nanotubes de carbone

Actuellement, il existe plusieurs techniques de synthèse afin de produire des nanotubes de carbones. Ces nano-objets sont généralement produits par des méthodes de fabrication qui cherchent à contrôler leur alignement et leur pureté. Les CNT sont fabriqués de trois manières décrites successivement en suivant.

3.1 Arc électrique

Cette méthode a été parmi les premières méthodes développée pour la synthèse des nanotubes de carbone. Elle consiste à appliquer un arc électrique entre deux électrodes, l'anode et la cathode, placées dans une enceinte remplie d'un gaz inerte sous pression (Figure I-8). Les deux électrodes sont distantes d'environ 1 mm. Pour fabriquer les nanotubes de carbones, un courant électrique est appliqué et sous l'effet d'une température très élevée, la surface des deux électrodes sera chauffée, ce qui va permettre au carbone contenu sur l'anode

de s'évaporer sur la cathode en créant des nanotubes de carbone. Pour obtenir un rendement plus élevé en nanotubes de carbone, il est préférable d'utiliser un courant continu au lieu d'un courant alternatif.

Les inconvénients de cette méthode sont la température de croissance qui est très élevée jusqu'à quelques milliers de degrés Kelvin et la non homogénéité des nanotubes de carbones c'est-à-dire des nanotubes de longueurs et diamètres différents pendant le processus. Cependant, cela reste un procédé très simple et peu coûteux.

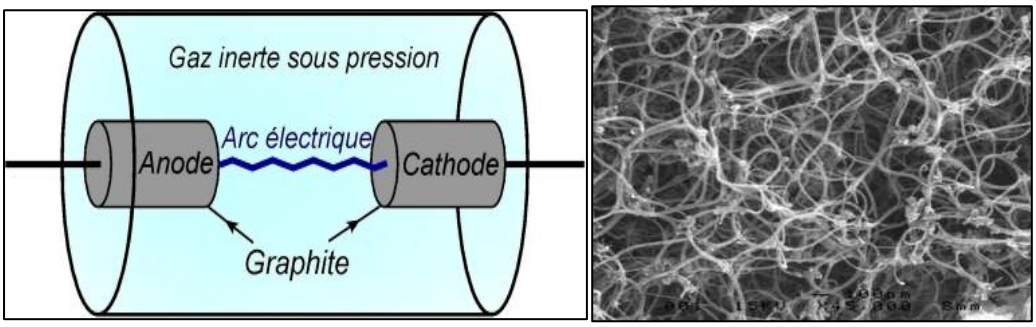


Figure I-8- Technique d'arc électrique [37]

3.2 Ablation Laser

L'ablation laser [38] [39] est la technique la plus récente pour la croissance des nanotubes de carbone. Elle consiste à envoyer un rayonnement laser impulsionnel de forte énergie sur une cible composite métal-graphite placée dans un four à une température de 1500°K sous une pression contrôlée (Figure I-9). Ce faisceau laser balaie la surface de la cible qui est constituée d'un métal qui sera utilisé en tant que catalyseur afin d'obtenir une vaporisation de carbone uniforme. Puis un flux gazeux est envoyé dans la chambre qui va permettre de transporter des particules de carbone à l'extérieur sur un collecteur refroidi à l'eau. Sur ce collecteur les nanotubes de carbone sont recueillis à la fin du processus.

Ce procédé permet de produire des nanotubes de carbone avec un très bon rendement car entre 70% et 90% de la masse de graphite de départ est convertie en nanotubes. Les inconvénients de cette méthode sont assez similaires à ceux de la méthode d'arc électrique en termes de température de croissance qui est encore très élevée, le procédé est plus coûteux et les nanotubes de carbone obtenus sont également repartis selon les différents types de manière aléatoire.

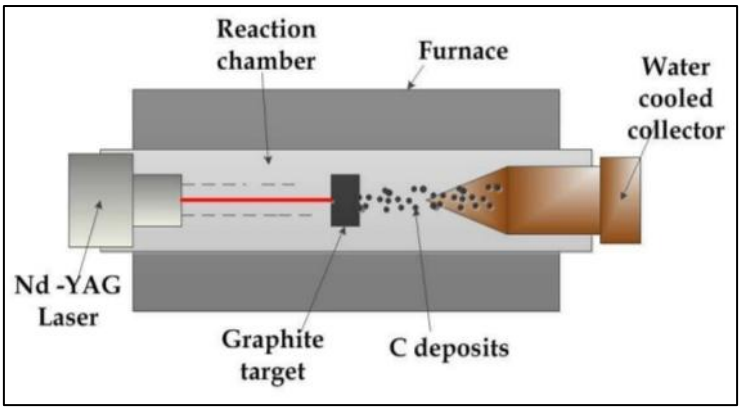


Figure I-9 - Technique d'Ablation Laser [40]

3.3 Dépôt Chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition)

Pour améliorer la répétabilité, la taille, contrôler la direction et le diamètre des nanotubes de carbone lors de la croissance, un grand nombre de travaux ont été effectués dans les années « 90 ». Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) a été développé ce qui a permis d'utiliser cette technique en un grand nombre de méthodes basées sur ce principe. Je cite l'exemple de deux méthodes qui sont principalement utilisées en raison de leur meilleure maitrise de croissance des CNT, « le thermal CVD » (TCVD) et « le plasma CVD » (PECVD).

Le principe de la méthode de croissance par CVD consiste à chauffer un catalyseur métallique à des températures élevées avec un flux d'hydrocarbure gazeux (Figure I-10). Des gaz carbonés (CO, CH_4) et des gaz diluants (H_2, NH_3) sont mis en présence de catalyseurs métalliques, dans un four porté à haute température (>700°C). Le carbone libéré par la décomposition du gaz précipite ensuite à la surface de la particule. Cette condensation génère la croissance de structures tubulaires graphitisées. La croissance des nanotubes dépend aussi de la taille des particules catalytiques, de la pression du débit des gaz, de la température du four, et de la nature du support sur lequel sont localisées les particules métalliques. Le diamètre des nanotubes semble lié à la taille de la particule catalytique dont ils sont issus [41], [42] d'où l'intérêt de cette technique qui permet de faire croître des nanotubes de carbone à des endroits spécifiques, en respectant certains motifs avec un contrôle de la direction des nanotubes de carbone. Néanmoins, il n'est pas encore possible de fabriquer en grande quantité des nanotubes de carbone actuellement avec un contrôle parfait de leurs diamètres et taille.

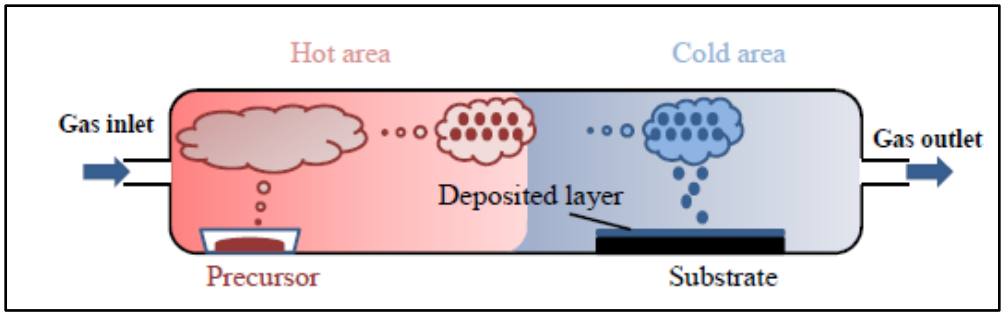


Figure I-10- Technique de déposition par vapeur chimique

VI Les différentes méthodes d'intégration des nanotubes de carbone dans les capteurs de gaz

Pour intégrer les nanotubes de carbone dans différentes structures de capteurs de gaz, plusieurs méthodes ont été utilisées. Dans cette partie je vais en citer quelques-unes :

- ***la sérigraphie :*** qui est une méthode simple utilisée par Lee et al [43] afin de déposer les nanotubes de carbone sous forme d'une pâte mélangée avec des particules de verre sur les électrodes pour la détection du dioxyde d'azote. Li et al. [44] ont déposé des SWCNTs sur des électrodes interdigitées d'un capteur de gaz résistif. Ces électrodes ont été fabriquées par photolithographie et l'évaporation de Ti et Au sur oxyde de silicium. Avant de déposer les nanotubes de carbone sur la surface de l'électrode, ils doivent être dispersés après purification. La réponse du capteur est linéaire pour des concentrations inférieures à 1 ppm à des centaines de ppm avec une limite de détection de 44 ppb (partie par milliard).
- ***diélectrophorèse (DEP) :*** C'est le procédé qui permet de manipuler les nanotubes pour les séparer, orienter ou positionner [45] [46] à travers un mouvement électrocinétique de matériaux diélectriques polarisés dans des champs électriques non uniformes. Suehiro et al. [47] ont démontré qu'en utilisant cette technique de fabrication, une bonne connexion électrique entre les nanotubes de carbone et les électrodes peut être établie. Au cours de la fabrication, les nanotubes ont été suspendus dans l'éthanol et soumis aux ultrasons. En appliquant une tension alternative, les MWCNTs sont piégés par le procédé DEP sur la microélectrode comme montré dans la Figure I-11.

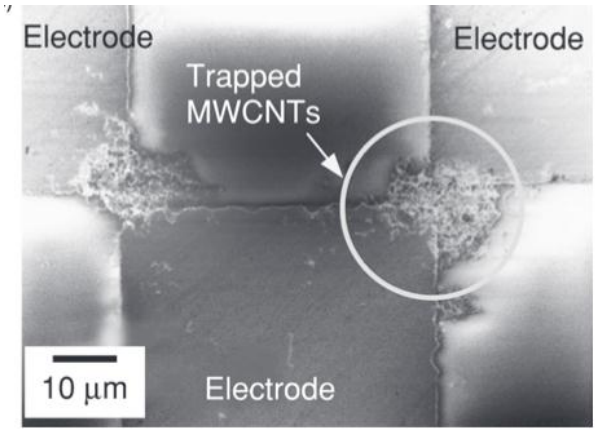


Figure I-11 - Images MEB du processus de collecte de DEP des MWCNTs après 20 min [47]

Après une période de temps, le DEP a été arrêté et l'éthanol a été évaporé à température ambiante. Une fois les capteurs fabriqués, diverses vapeurs telles que le NH_3 et le NO_2 ont pu être détectées. L'exposition à l'ammoniac a diminué la conductance du capteur. Le capteur a montré une réponse réversible avec une constante de temps de quelques minutes. Le changement de conductance était proportionnel à la concentration d'ammoniac de 10 ppm, avec une staturation progressive à des concentrations plus élevées.

- ***Dépôt chimique à phase vapeur*** (CVD : cette technique permet de faire croitre des CNTs bien alignés de manière localisée. Huang et al. [48] ont utilisé cette technique en faisant aligner verticalement les nanotubes de carbone pour réaliser un capteur de N_2. A 700°C et sur un substrat de silicium de type n, la croissance a été faite par CVD thermique avec un préchauffage. A température ambiante, le substrat a été refroidi, le Fer a été choisi en tant que catalyseur et l'Acétylène a été utilisé comme source de carbone. Lors de l'exposition à un environnement avec et sans N_2 à température ambiante de 25 °C, la résistance électrique des dispositifs fabriqués s'est avérée augmenter et revenir à l'état initial, respectivement. Dans ce transducteur de type FET et par rapport à une polarisation faible, la sensibilité est augmentée lors de l'application d'une tension de polarisation de drain source élevée. De plus, le dispositif est devenu plus sensible pour la détection de N_2 en appliquant une tension de grille négative, ce qui permet de conclure que l'altération de la concentration de trous libres dans le nanotube de carbone était le principal mécanisme de détection du gaz N_2.
- ***Impression par jet d'encre :*** c'est une méthode assez récente qui consiste à disperser les nanotubes de carbone dans des solutions pour les imprimer par la suite. Jimmy et al

[49] ont utilisé une imprimante à jet d'encre commerciale pour imprimer un capteur à base de SWCNTs. Les résultats de mesure de cette structure ont montré une sensibilité relative, qui est définie par la différence relative entre la résistivité du capteur à un temps t et la résistivité du capteur à un temps t_0 de référence, de 8,5% pour 30 ppm d'ammoniac et de 5% pour 2,5 ppm de DMMP (dimethyl methylphosphonate).

Au cours de ce travail de thèse, nous avons choisi cette dernière méthode qui nous permet d'imprimer une couche sensible de nanotubes de carbone à l'endroit souhaité sur le capteur pour obtenir une sensibilité optimale. Cette technologie d'impression permet de contrôler la concentration de CNTs, et d'imprimer rapidement et à des coûts modérés sur un grand nombre de supports. Cette technologie sera décrite dans le chapitre suivant.

Ainsi, avec leurs propriétés particulières, les nanotubes de carbone sont utilisés dans différentes applications dont les capteurs de gaz. Ce nanomatériau peut être exposé à l'environnement et être utilisé comme matériau sensible dans ces capteurs. Pour un transistor à effet de champ (FET) ou un autre type de capteur, les nanotubes de carbone sont déposés sous forme de couche mince sensible à la présence d'un gaz.

Dans la bibliographie récente, plusieurs familles de capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone (FET, capteurs résistifs…) ont été étudiées. En raison de leurs avantages, les matériaux carbonés et leurs composites sont largement utilisés pour détecter les COV (les composés organiques volatils) [50] - [51], le sulfure d'hydrogène (H_2S) [50], [52], [53], l'ammoniac (NH_3) [50], [54], [55], le dioxyde de carbone (CO_2) [50], [56], [57] ou le dioxyde d'azote (NO_2) [50], [58] - [59].

Dans le cadre de notre travail de thèse, la présentation des résultats relatifs aux capteurs chimiques à base de nanotubes de carbone et plus précisément les capteurs à base de SWCNTs [60] [61] et de MWCNTs [62] - [63] nous paraît intéressante pour mieux comprendre le fonctionnement d'un capteur.

VII Capteur de gaz à base de nanotubes de carbone

1. Utilisation des nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs)

Villalpando-Páez et al. [62] ont proposé une méthode pour réaliser des dispositifs de détection à base de nanotubes de carbone multi parois. Cette méthode consiste à utiliser des films épais alignés de MWCNTs ou encore de la poudre de nanotubes compactée pour

fabriquer leur capteur. Les capteurs de la Figure I-12 montrent une réponse à des composés chimiques sous forme de vapeurs (acétone, éthanol, chloroforme et pyridine (Figure I-13.a à d)) et au NH_3 (1-2%) (Figure I-13.e). Notons que ces structures présentent un temps de réponse et de recouvrement très long à cause de la forte densité des dépôts sensibles sur la surface qui conduit à un ralentissement de la diffusion des gaz au centre de la couche sensible.

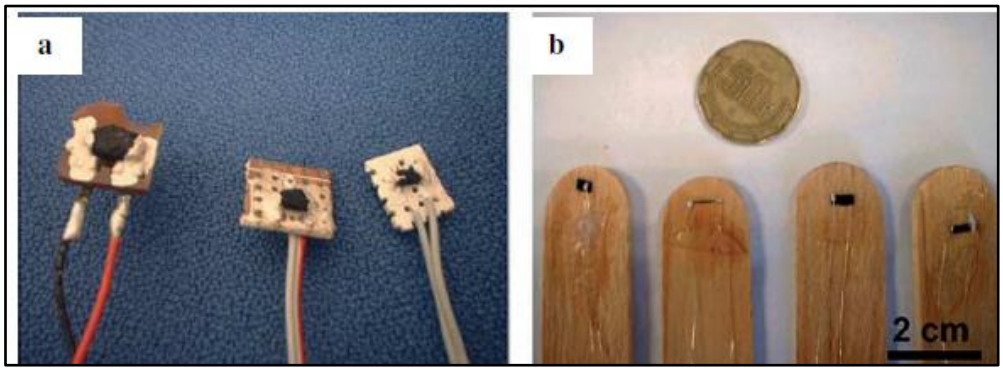
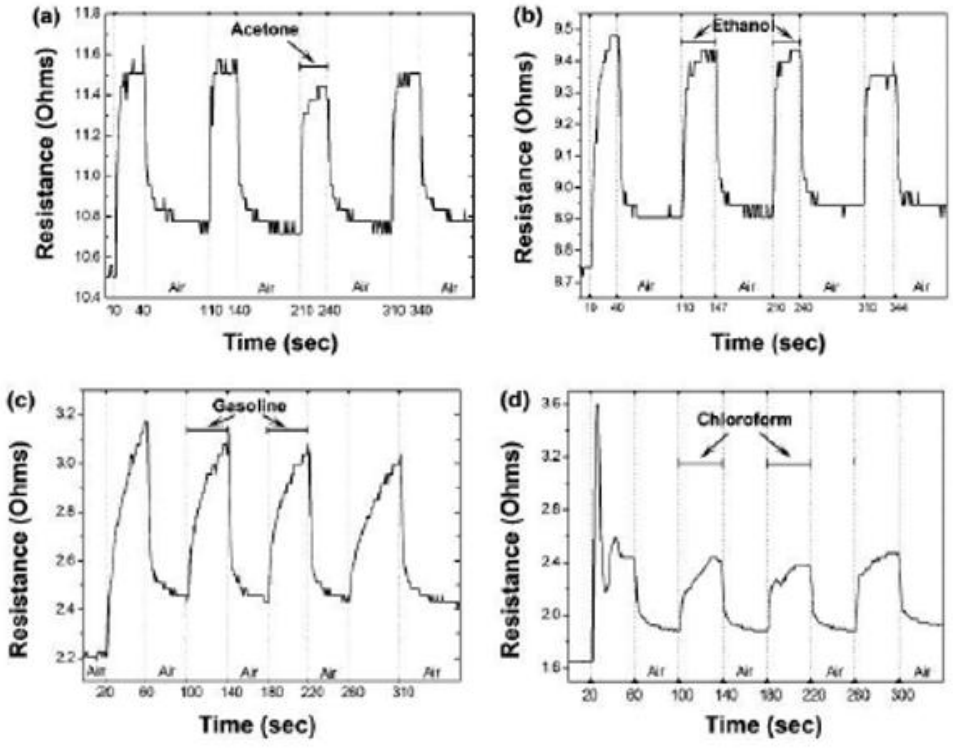


Figure I-12- (a) Capteur de gaz à base de MWCNTs alignés sous forme de tapis et (b) sous forme de poudre [62]



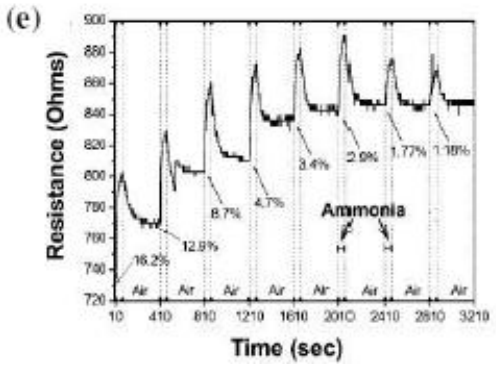


Figure I-13- Courbes de réponses des capteurs à base de MWCNTs à l'acétone (a), l'éthanol (b), gasoline (c) chloroforme (d) et (e) NH3 [62]

Ong et al. [64] ont réalisé un capteur de gaz sans fil basé sur un circuit résonnant. Ce capteur présenté sur la Figure I-14 est composé d'une couche sensible constituée d'un composite de nanotubes de carbone avec du dioxyde de silicium (MWCNT-SiO_2). Il est modélisé avec une inductance et un condensateur présentant le circuit résonnant LC qui est constitué d'une première couche de protection électrique isolante de SiO_2, suivi d'une deuxième couche de MWCNT-SiO_2 déposé par photolithographie sur un substrat PCB (de l'anglais Printed Circuit Board), sensible au gaz. Ce capteur est exposé à différents gaz qui vont modifier la permittivité relative ε_r' et la conductivité (proportionnelle à $\varepsilon r''$) des nanotubes. Ceci entraîne alors une variation de la permittivité complexe équivalente des CNTs.

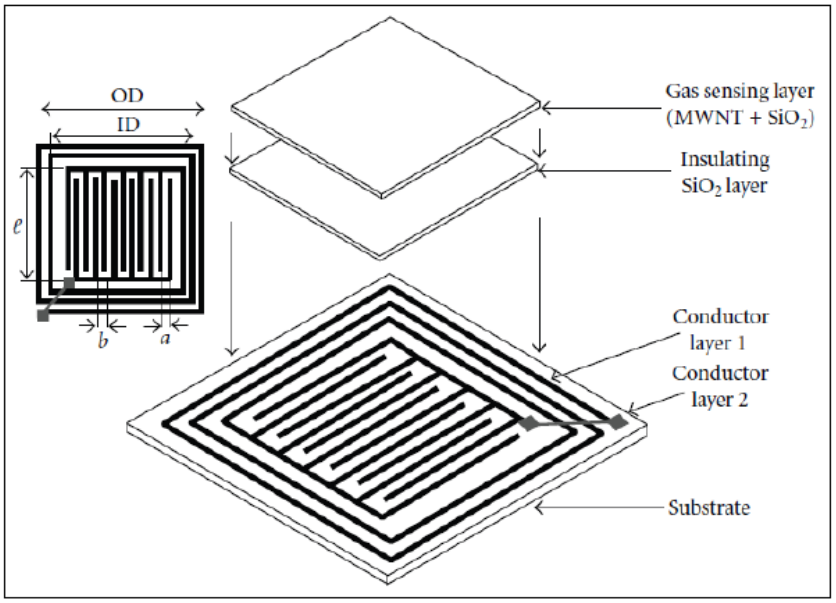


Figure I-14- Schéma du capteur de gaz avec MWCNTs [64]

La Figure I-15 présente la réponse du capteur exposé successivement à l'air sec (80% de N_2 et 20% d'O_2) et au CO_2 pur à 23°C. Une diminution de ε_r' et ε_r'' est observé de l'ordre de (-0.91%) et de (-4.4%) respectivement lorsque le gaz passe de l'air sec au CO_2.

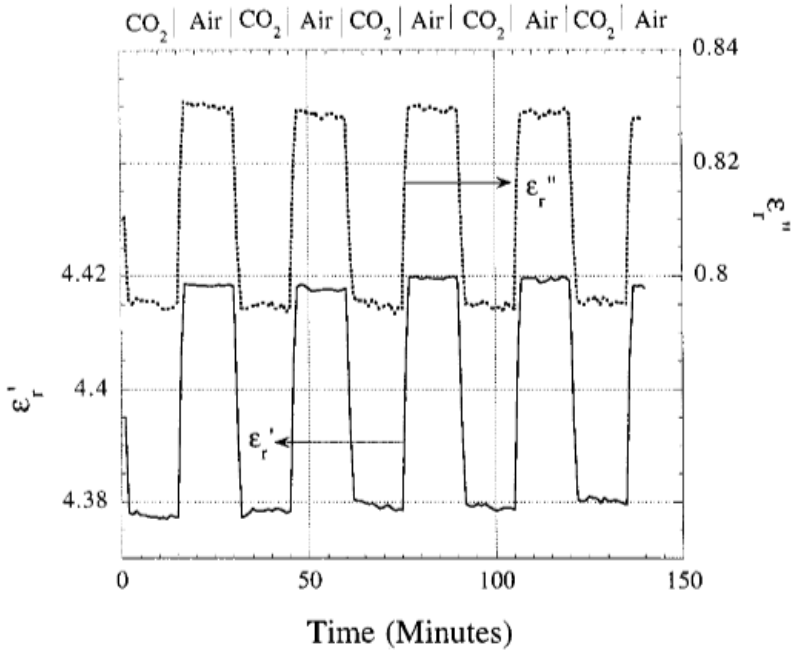


Figure I-15- Mesure de la valeur de $\varepsilon r'$ et $\varepsilon r''$quand le capteur est cyclé entre l'air sec et CO2 pure

Comme décrit par la Figure I-15 les valeurs de ε_r' et ε_r'' de MWCNTs sont diminuées lorsque le capteur est exposé au CO_2 et sont augmentées lorsqu'il est exposé à l'air sec.
Une autre approche a été utilisée par Valentini et al. [65] qui ont utilisé la technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma pour faire croitre les nanotubes de carbone sur un substrat en silicium (Si/Si_3N_4). En présence de dioxyde d'Azote (NO_2) et à une température de fonctionnement de 165°C, ce capteur a été testé avec ces couches sensibles. La figure I-16 montre une excellente performance pour la détection de très faibles concentrations de NO_2 de 10 ppb particulièrement pour une température de recuit élevée de 350°C (figure I-16).

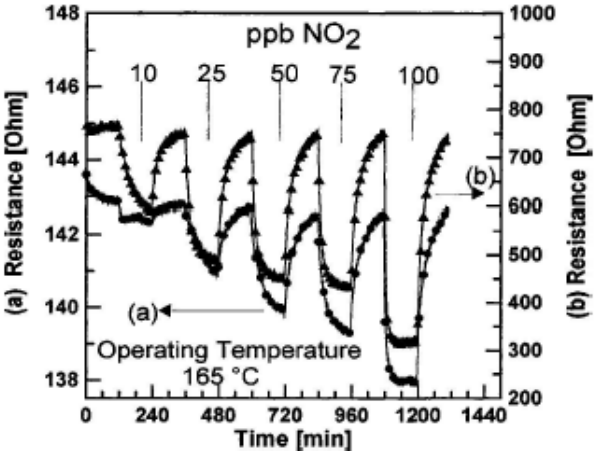


Figure I-16- Réponse du capteur à différentes concentrations de NO2 (a) température de recuit de 200°C (b) température de recuit 350°C [65]

2. Utilisation des nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNTs)

Concernant les SWCNTs, Li et al. [44] ont réalisé un capteur de gaz avec une couche sensible à base de nanotubes de carbones monoparoi déposée par la technique de « drop coating » qui consiste à déposer des gouttes consécutives d'une solution sur une surface, et permettre au solvant de s'évaporer à travers un couvercle. Les capteurs ainsi fabriqués permettent la détection de dioxyde d'Azote (NO_2) (Figure I-17). La réponse du capteur est linéaire pour des concentrations inférieures à 1 ppm à des centaines de ppm avec une limite de détection de 44 ppb. Le temps de réponse est de l'ordre de quelques secondes et de quelques minutes pour la récupération. La variation de la sensibilité du dispositif fabriqué est d'environ 6% qui est comparable et même meilleur que celui des capteurs à base d'oxydes métalliques ou de polymères [66] [67]. Cela montre l'excellente reproductibilité du capteur à base des SWCNTs.

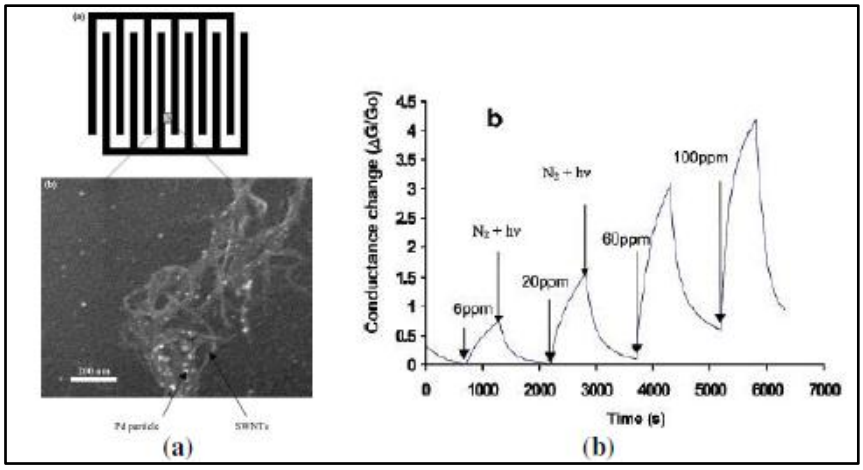


Figure I-17- (a) Analyses MEB des SWCNTs en suspension déposés sur des électrodes interdigitées et (b) courbe de réponse à NO_2 [44]

Les nanotubes de carbone (CNT) ont des caractéristiques intéressantes en raison de leur capacité à être fonctionnalisés c'est-à-dire de modifier leurs caractéristiques chimiques et améliorer la sensibilité et la sélectivité des capteurs avec des groupements fonctionnels spécifiques et par hybridation avec d'autres matériaux pour la détection d'un materiau hybride composé. Lee et al [68] ont ainsi présenté un capteur réalisé à base de nanotubes de carbone à simple paroi (SWCNT) et de PABS (poly aminobenzene sulfonic acid) pour la détection de gaz. Ce capteur a été imprimé sur un substrat de papier flexible et intégré sous forme d'une antenne RF afin d'être utilisé en tant que système sans fil. Lorsque la structure est exposée au gaz, le film mince de SWCNT-PABS imprimé sur l'antenne permet de changer sa fréquence de résonance. Les mesures du capteur, lorsqu'il est exposé à de faibles niveaux d'ammoniac, révèlent un décalage en fréquence de 300 MHz pour une antenne patch centrée à 6 GHz.

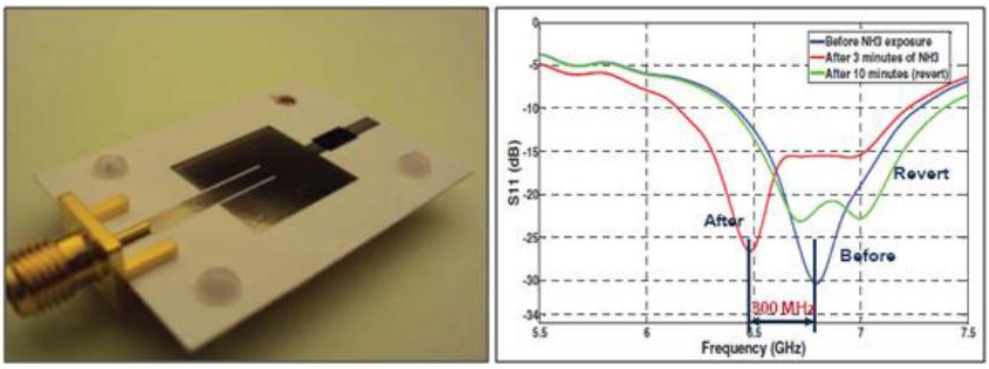


Figure I-18- (A gauche) antenne imprimée sur papier et (à droite) la réponse du coefficient de réflexion du capteur exposé à 25 ppm de gaz d'ammoniac [68]

Ces auteurs ont réalisé également la conception et la caractérisation d'un nouveau capteur planaire fabriqué sur un substrat en papier pour détecter de petites concentrations de

gaz ammoniac, en utilisant le décalage en fréquence de la résonance d'une antenne patch (Figure I-19). Les SWCNTs fonctionnalisés sont intégrés sur l'antenne patch. Le coefficient de réflexion mesuré dans un système gazeux montre une haute sensibilité pour les faibles concentrations de gaz ammoniac. Les mesures ont montré un décalage en fréquence de 43-49 MHz pour les concentrations d'ammoniac allant de 50 à 100 ppm. Le capteur de gaz sans fil peut être utilisé dans plusieurs applications, compte tenu de son petit facteur de forme, poids léger, et peu ou pas d'exigences de puissance.

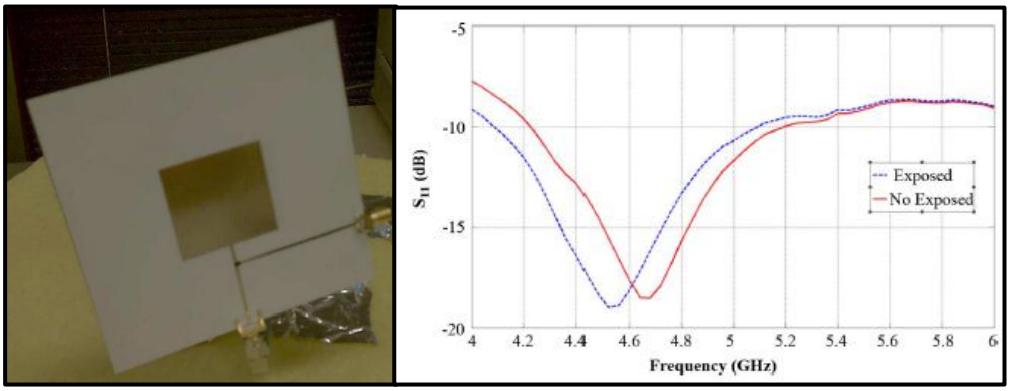


Figure I-19 – (A gauche) antenne imprimé sur papier et (à droite) la réponse du coefficient de réflexion sous gaz d'ammoniac [68]

3. Synthèse sur les performances des capteurs à base de nanotube de carbone

Pour conclure, le tableau I-3 présente une synthèse non exhaustive des performances trouvées dans la littérature de détection des capteurs à base de SWCNTs et MWCNTs. Le choix entre l'utilisation des SWCNTs ou des MWCNTs est délicat du fait du nombre limité d'articles traitant de ce sujet [69] mais un élément important qui pousse à utiliser les MWCNTs est lié à leur faible coût de fabrication et de préparation par rapport aux SWCNTs.

Tableau I-3- Synthèse des performances de détection des capteurs à base de SWCNTs et MWCNTs

Type de CNT	Gaz détecté	Limite de détection	Temps de réponse (s)	Méthode de fabrication des CNT	Réversibilité	Reference
MWCNTs	NH_3	-	0.1-0.5	-	Réversible	Villalpando-Páez et al. [62]
MWCNTs	NO_2	10 ppb	-	CVD	Réversible	Valentini et al. [65]
SWCNTs	NO_2	44 ppb	Quelques secondes	Drop coating	Réversible	Li et al. [60]
SWCNTs	NH_3	25 ppm	-	Jet d'encre	-	Lee et al [68]

SWCNTs	NH_3	50 ppm	-	Jet d'encre	-	Lee et al [68]
ppb (partie par milliard**)** ppm (partie par million) 1 ppm = 1 000 ppb						

4. Remarques complémentaires sur l'intérêt de l'utilisation des CNTs

Les résultats présentés précédemment confirment le potentiel que présente l'utilisation des nanotubes de carbone pour le développement de couches sensibles aux différentes espèces gazeuses.

- Fonctionnalisation des CNTs

Dans ce contexte, outre l'intérêt d'utiliser les nanotubes de carbone de par leurs propriétés intrinsèques, un intérêt complémentaire est de pouvoir les fonctionnaliser et les hybrider avec des additifs métalliques [70], des polymères ou des oxydes [71] [72]. La modification chimique, par exemple des parois des nanotubes de carbone permet ainsi d'améliorer leurs caractéristiques d'adhérence avec un polymère ou de créer des zones sensibles facilement pénétrables par des gaz spécifiques pour la sensibilité et/ou la sélectivité du capteur à son environnement.

- CNTs et encre conductrice

Par ailleurs, les nanotubes de carbone peuvent être mélangés avec des polymères pour réaliser des encres conductrices ou semi conductrices capables d'être imprimées avec des nouvelles technologies d'impressions tout en choisissant le type de CNT à imprimer ainsi que la concentration souhaitée. Les polymères sont des matériaux pouvant être synthétisés chimiquement en voie liquide. Ces matériaux n'ont pas les mêmes ordres de grandeur de conductivité électrique intrinsèque et offrent un compromis entre la facilité et la rapidité de la synthèse chimique et stabilité du matériau, ce qui permet de les utiliser en tant que charge conductrice au sein d'une encre. Nous verrons par la suite que dans ce travail de thèse, nous avons utilisé le PEDOT : PSS qui est un exemple de ce type de polymère. Il désigne un mélange de deux polymères, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS). C'est un matériau polymère conducteur transparent.

Dans la plupart des travaux, le PEDOT : PSS est déposé sous forme de dispersion en phase aqueuse. Il est possible d'augmenter la conductivité des films réalisés par ajout d'additifs ou de diméthylsulfoxyde (DMSO) [73], en solution ou à la surface des dépôts

réalisés, ce qui permet de désagglomérer les nanoparticules et améliorer la morphologie des dépôts. Le PEDOT : PSS a une capacité de dopage permettant d'augmenter sa conductivité ainsi qu'une capacité de fonctionnalisation pour améliorer sa sélectivité [74] - [75]. Le composite PEDOT : PSS-CNT offre l'avantage de combiner les mécanismes de détection du polymère conducteur et des nanomatériaux de carbone. En effet, le PEDOT: PSS est considéré comme l'un des polymères composites conducteurs le plus performant disponible sur le marché en raison de son faible potentiel d'oxydo-réduction, de sa grande transparence, de sa grande flexibilité et de son excellente stabilité thermique.

Quelques exemples d'utilisation pour la fabrication de capteurs de gaz, du PEDOT : PSS seront exposés dans la partie suivante.

Li et al [76] ont fabriqué un capteur de gaz d'ammoniac flexible sur un substrat à base de polyéthylène téréphtalate (PET) en utilisant le PEDOT: PSS / AgNW (film composé par des nano fils d'argents) comme couche active par un dépôt en « spin coating ». Ils ont montré que la sensibilité au NH_3 pour les capteurs peut être considérablement améliorée avec l'optimisation de la concentration de l'AgNWs. Le dispositif a obtenu d'excellentes performances de détection capable de détecter de faibles concentrations de NH_3 de l'ordre de 500 ppb.

Le tableau I-4 présente une comparaison des performances de quelques capteurs à base du PEDOT : PSS.

Tableau I-4- Comparaison de la performance de quelques capteurs à base du PEDOT:PSS

Matériaux sensibles	Sensibilité	Limite de détection	Gaz détecté	Référence
PEDOT Nanorods	20% à 50 ppm	10 ppm	Methanol	[77]
PEDOT Nanotubes	5.6% à 20 ppm	5 ppm	Chloroform	[78]
PEDOT :PSS Nanofibers	7.8% à 20 ppm	--	Acetone	[79]
PEDOT :PSS/SWCNTs	4.8% à 20 ppm	200 ppb	methylbenzene	[80]
PEDOT :PSS/Graphene	9.6% à 500 ppm	5 ppm	Water	[81]
PEDOT :PSS/AgNW	28% à 15 ppm	<500 ppb	NH_3	[76]

VIII Conclusion

Ce chapitre est constitué de trois parties.

Dans la première partie, nous avons exposé les grandes familles de capteurs qui sont classés en fonction des caractéristiques électriques de la grandeur de sortie et selon le type de technologie avec et sans contact. Ensuite, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux capteurs de gaz, répartis en différentes familles : capteur de gaz électrochimique, à onde acoustique de surface, optique, à transistor à effet de champ, à micro balance à quartz et à base de semi-conducteur.

Parmi ces familles de capteurs de gaz, les capteurs à base de nanotubes de carbone ont retenu notre intention. En effet, ces derniers présentent potentiellement de très bonnes performances en sensibilité, tout en présentant des avantages en termes d'intégration, de miniaturisation et une ouverture vers la fabrication de structures innovantes. Une description rapide des propriétés des CNTs a ainsi fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

La troisième partie présente un état de l'art non exhaustif des différentes méthodes d'intégration des nanotubes de carbone dans les capteurs de gaz ainsi que des différentes structures de capteurs de gaz réalisées à base de nanotubes de carbone et à base de polymère. Plusieurs travaux ont démontré leur sensibilité aux gaz avec plusieurs techniques de détection.

Compte tenu des contraintes que nous nous sommes fixées en termes de flexibilité, d'intégration, de facilité de réalisation tout en maintenant des performances optimales, nous avons choisi d'utiliser la technologie de prototypage rapide par jet d'encre pour la fabrication des capteurs étudiés dans ce travail de thèse. Cette technique nous permet de fabriquer des dispositifs à bas coût, sur des substrats flexibles tout en contrôlant le dépôt des couches sensibles à nanotubes de carbones.

Nous présenterons cette technologie dans le chapitre suivant avec plus de détails.

Chapitre II : Technologie d’impression jet d’encre pour la réalisation de dispositifs RF - Caractérisation de matériaux

I. Introduction

Au cours des cinq dernières années, l'électronique imprimée a gagné beaucoup d'intérêt en raison de sa promesse concernant la flexibilité de la fabrication de composants électroniques et la réduction des coûts associés. Mais avant de passer à la réalisation de ces produits à grande échelle, les études de recherches doivent se focaliser sur les performances des différents procédés d'impression, sur la faisabilité ainsi que la compatibilité des différentes encres afin d'être imprimées en fonction des substrats et des caractéristiques attendues.

Depuis plusieurs années, différentes techniques d'impression (jet d'encre, flexographie, sérigraphie...) ont été développées afin de produire des composants électroniques. Ces procédés apparaissent très prometteurs pour relever le défi lié à la réduction des coûts de production de certaines applications (circuits, capteurs, écrans...etc) et permettent d'envisager de nouveaux marchés comme l'électronique flexible. Parmi les procédés d'impression envisagés, le procédé jet d'encre est un bon candidat. En effet, c'est un procédé additif direct et sans contact permettant la conception et la réalisation des structures à faible coût multi matériaux multicouches compatible avec une très large gamme de supports (flexibles ou rigides). Cette nouvelle technologie est appliquée dans le domaine RF qui combine de nouveaux matériaux avec de nouveaux concepts.

Dans ce chapitre nous nous intéresserons dans un premier temps à la technologie d'impression jet d'encre et ses différents modes de fonctionnement. Nous présenterons les équipements disponibles au sein du laboratoire XLIM, leurs caractéristiques et les configurations à mettre en place pour obtenir une résolution de fabrication adaptée afin de fabriquer des dispositifs sur des substrats rigides et/ou flexibles.

Ensuite nous étudierons les propriétés des encres compatibles avec l'impression jet d'encre en définissant leurs compositions et quelques grandeurs physiques utiles afin de maitriser leur comportement avant impression.

Puis nous exposerons les différentes méthodes ainsi que les caractérisations qui ont été faites sur les matériaux que nous avons utilisés. Et nous finirons par mettre en place les principales étapes du procédé de fabrication, les défauts rencontrés ainsi que les différentes structures imprimées au cours de ces travaux de thèse.

II. Présentation de la technologie jet d'encre

La technologie d'impression jet d'encre est un procédé d'impression sans contact qui est basé sur une méthode de fabrication des dispositifs bi ou tridimensionnels. Le principe de ce procédé repose sur un dépôt de gouttelettes d'encre éjectées par l'intermédiaire d'une buse sur un support. On distingue deux types d'impression le « jet d'encre continu » et la « goutte à la demande ».

1. Historique

Dr Sweet de l'Université de Stanford a montré dans les années 60 qu'en appliquant une onde de pression à une buse, l'encre pouvait se répartir en gouttes uniformes. Il a montré ensuite, qu'en chargeant l'encre électriquement ou non, le jet est dévié sous l'effet d'un champ électrique. Cette technologie est le principe de l'impression jet d'encre continu (en anglais continuous inkjet ou CIJ). Elle est apparue dans les années 1970 et c'est IBM qui a breveté cette technologie et a produit leur propre imprimante IBM 4640 inkjet en 1976 [82].

À la même période, le professeur Hertz [83] du Lund Institute of Technology en Suède a développé une nouvelle technologie qui est capable d'imprimer, en variant le nombre et la taille de gouttes, à chaque éjection. Cette invention est alors brevetée par Iris Graphics et Stork. Elle permet d'imprimer des images de plus grande qualité [82].

Le procédé goutte à la demande a été développé en 1977. Cette méthode d'impression permet de générer et former les gouttes nécessaires à l'impression qui seront déposées sur un substrat tout en évitant l'utilisation d'un système complexe de déviation. Sur ce même principe, le jet d'encre thermique a été développé par Hewlett Packard et des scientifiques de chez Canon [84], [85]. En 1990, Epson parvient à développer sa propre tête d'impression piézoélectrique lui permettant d'être aujourd'hui l'un des principaux fournisseurs du marché des imprimantes bureautiques.

En même temps que le développement de l'industrie informatique, le jet d'encre lui aussi a connu son essor dans de nombreux autres domaines de haute technologie. Cette technique est en très fort développement grâce à la personnalisation des imprimés, à la photographie numérique et à la possibilité d'imprimer sur une large gamme de supports avec différents types d'encres. D'autres méthodes ont été développées par la suite afin de réaliser des micro-dispositifs à base de polymères [86] [87].

Grâce à la précision, l'économie de matière et la non pollution, les applications de l'impression jet d'encre tendent à se diversifier et à se multiplier au cours des dernières

années. Ainsi actuellement le jet d'encre est utilisé dans le domaine de l'électronique organique afin de réaliser des diodes électroluminescentes organiques OLEDs (Organic Light-Emitting Diodes/Devices) [88] [89], des transistors organiques à couches minces OTFTs (Organic Thin-Film Transistors) [90] [91] et des cellules solaires [92] [93] et dans l'électronique RF pour réaliser des antennes fonctionnant à des hautes fréquences [94] ainsi des capteurs et des puces RFID (radio frequency identification) [95].

2. Les différents modes de fonctionnement des imprimantes à jet d'encre

Le jet d'encre est un procédé d'impression sans contact dont le principe consiste à éjecter des gouttes de liquide d'un volume de l'ordre du picolitre à travers des buses sur un substrat. Le volume, la vitesse des gouttes ainsi que leur positionnement sur le substrat sont des paramètres clés de ce procédé. Plusieurs dispositifs existent pour générer ces gouttes, on distingue comme indiqué plus haut deux grandes catégories de procédés jet d'encre, organisées de la manière suivante :

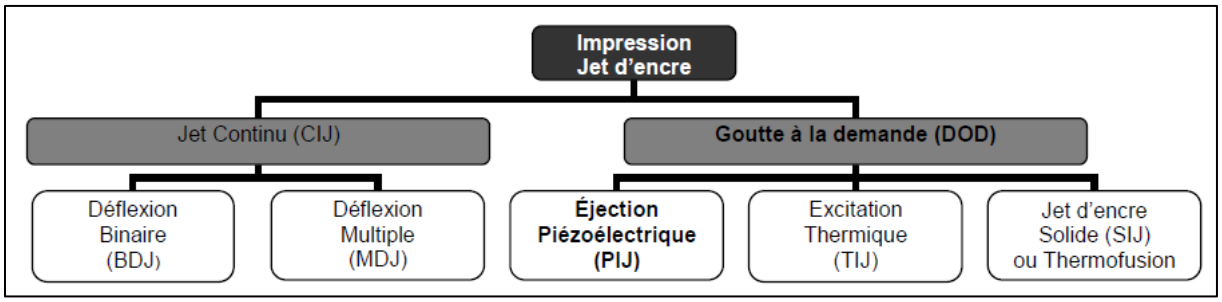


Figure II-1-Famille de l'impression jet d'encre [96]

2.1 Jet continu

Le jet continu [82] consiste à former des gouttes à une fréquence régulière sous l'effet d'une perturbation. En sortie de buse, les gouttes peuvent être chargées ou non lors du passage à proximité d'une électrode. Au passage entre deux plaques de déflection, les gouttes chargées sont déviées. Ensuite les gouttes sont triées avant d'être imprimées suivant leurs tailles et leurs fréquences d'éjection qui dépendent du diamètre de la buse, de la pression appliquée et de la tension de surface de l'encre. Les gouttes non utiles pour l'impression sont capturées et recyclées dans une gouttière. Cette technique d'impression est souvent utilisée pour des applications à grande vitesse telles que l'impression textile ou l'étiquetage. Dans la famille du jet continu, on distingue deux modes de fonctionnement (Figure II-1) : la déflexion binaire (BDJ) et la déflexion multiple (MDJ).

2.1.1 Déflexion binaire

Dans le procédé à déflexion binaire (Figure II-2), seules les gouttes non chargées vont être imprimées sur le substrat alors que les gouttes chargées sont déviées sous l'effet d'un champ vers une gouttière permettant de recycler les gouttes non utilisées.

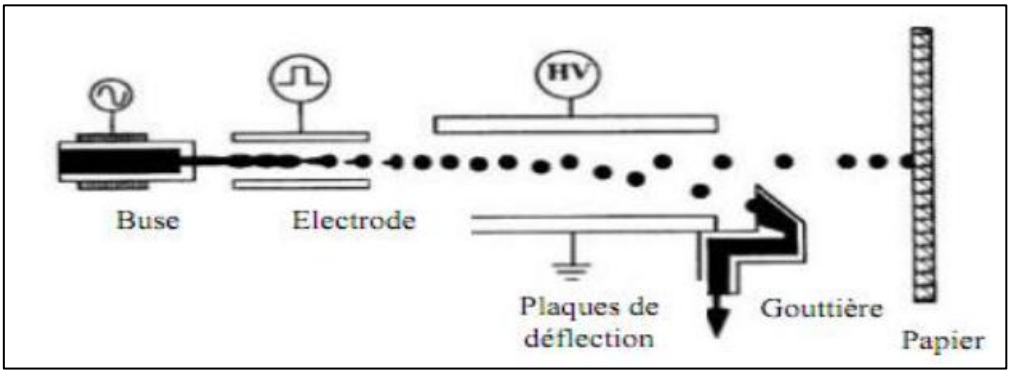


Figure II-2- Jet d'encre continu à déflexion binaire [97]

2.1.2 Déflexion multiple

Dans le procédé à déflexion multiple (Figure II-3), les gouttes sont chargées à différents paliers. Ces gouttes sont plus ou moins déviées en fonction de la charge portée vers le substrat permettant une plus ou moins grande déflexion. Alors que les gouttes non chargées sont recyclées dans la gouttière.

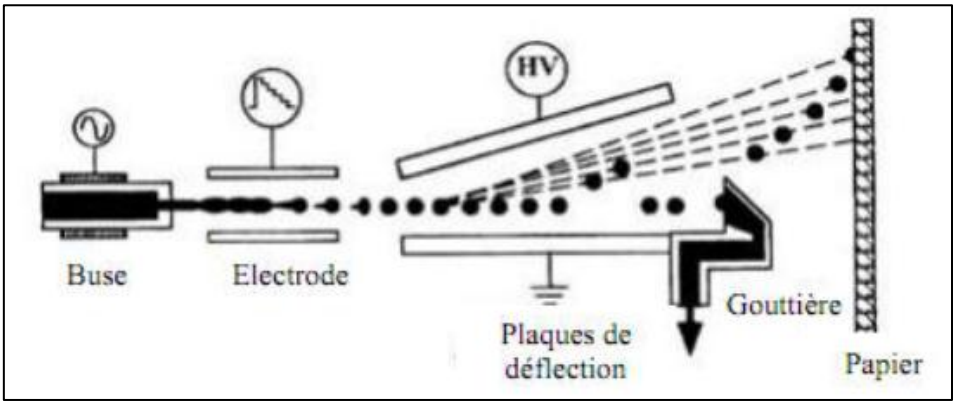


Figure II-3- Jet d'encre continu à déflexion multiple [97]

La technologie jet d'encre permet d'obtenir des impressions à grande vitesse avec un rythme d'éjection élevé, cependant avec le procédé goutte à la demande (DOD : drop on demand), des résultats de meilleure qualité en termes de positionnement sont obtenus ce qui rend cette dernière plus développée.

2.2 La goutte à la demande (« DOD »)

Contrairement au procédé jet continu, le procédé DOD forme uniquement les gouttes nécessaires à l'impression. Toutes les gouttes générées sont déposées sur le support. En effet, le dépôt est effectué en plaçant la tête d'impression à l'endroit souhaité avant de faire l'impression. L'éjection de la goutte est effectuée en créant une pression dans le canal contenant un liquide ce qui entraine l'expulsion d'une goutte. La génération de gouttes peut s'effectuer via l'excitation d'un cristal piézoélectrique ou bien par une élévation de température. On parle alors respectivement de jet d'encre thermique et de jet d'encre piézoélectrique.

2.2.1 Le procédé thermique

A l'aide d'une résistance localisée dans chaque buse, le procédé thermique consiste à chauffer l'encre localement afin de créer une surpression. Cette résistance provoque une vaporisation rapide de l'encre ce qui permet de créer une bulle dans la cavité de l'encre. La bulle ainsi formée permet de créer une surpression dans le canal et de pousser le ménisque à former une goutte de volume équivalent à la bulle formée [98] (Figure II-4). Une fois la pression augmentée, une goutte est éjectée sur le substrat. Dans cette technique, il est conseillé d'utiliser généralement des encres à base d'eau car elles doivent être suffisamment volatiles pour former une bulle, sachant que le volume de la goutte dépend de la quantité de chaleur fournie [99].

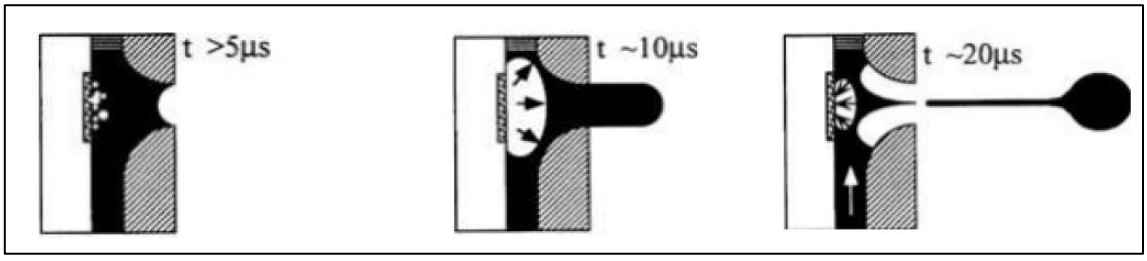


Figure II-4- Procédé DOD thermique [99]
(a) chauffage et évaporation (b) formation de la bulle (c) éjection de la goutte

2.2.2 Le procédé piézoélectrique

Le procédé piézoélectrique est le procédé le plus développé actuellement. Ce procédé est basé sur la déformation mécanique d'un matériau piézoélectrique sous l'effet d'un champ électrique. Ce matériau est alors installé derrière chaque buse à la place de l'élément chauffant (Figure II-5). Sous l'effet d'un champ électrique, la membrane piézoélectrique se déforme

(Figure II-6), ce qui crée une compression du liquide pour créer la goutte et une dépression pour l'éjecter. Sur ce principe, de nombreuses têtes d'impression piézoélectriques ont été développées.

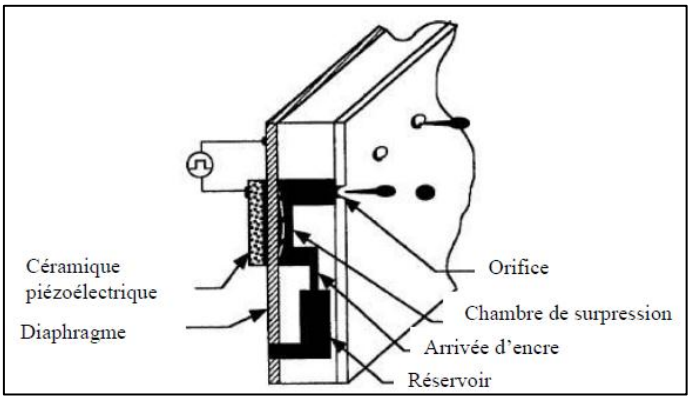


Figure II-5- Tête d'impression DOD [100]

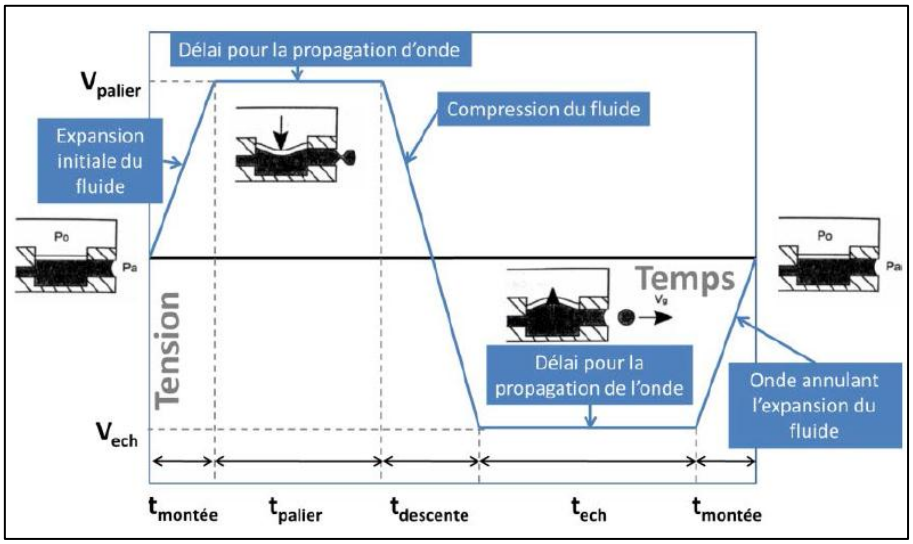


Figure II-6- Principe de la technologie d'impression DOD piézoélectrique [101]

L'avantage du procédé piézoélectrique est qu'il a moins de limitations sur les encres utilisées [102] et n'impose pas de contraintes de température sur les matériaux, comme le procédé thermique, ce qui permet de réduire son coût énergétique.

3. Comparaison des différents procédés et choix de la technologie à utiliser

Le procédé CIJ possède une fréquence de formation de gouttes plus importante que le procédé DOD par contre il est moins stable et robuste. Le procédé DOD thermique est le moins rapide puisque le temps de recharge de la buse limite la fréquence d'éjection et que ce procédé nécessite une compatibilité avec les encres avant de l'éjecter. Par contre, le procédé

DOD piézoélectrique est devenu majoritaire, principalement du fait de sa plus large tolérance en termes de formulation des encres imprimées. Le procédé DOD piézoélectrique permet d'atteindre des fréquences d'éjection plus importantes et entre parfois en compétition avec le procédé CIJ. Cependant l'augmentation de la fréquence d'éjection nécessite également d'augmenter l'intensité du signal piézoélectrique ce qui entraine la formation de gouttes satellites (défaut d'impression).

En conclusion, nous avons choisi de privilégier la qualité du dépôt, plutôt que la cadence, et de travailler avec des têtes d'impression à la demande piézoélectriques plutôt qu'en jet d'encre continu. D'ailleurs, ce procédé a été déjà utilisé dans des nombreuses applications pour l'électronique imprimé [103] – [104].

III. Application du jet d'encre dans le domaine RF

Dans le domaine de l'électronique imprimée, l'impression jet d'encre est une des solutions d'avenir en termes de performances, d'un point de vue financier et d'un point de vue de l'impact environnemental également. Les avantages du procédé jet d'encre ont poussé les laboratoires et les industries à explorer et à travailler sur des nombreuses applications dans des domaines tels que l'électronique organique [105], les biotechnologies [106], la micro structuration [107] [108] et les MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) [109]. Parmi ces multiples applications, nous avons choisi d'en détailler quelques-unes en relation avec l'électronique RF.

Commençons par les antennes : Ahmed et al. [110] ont fabriqué une antenne multi bande capable de couvrir une bande de fréquence de 1.2 GHz (GSM) à 3.4 GHz (WIMAX). L'antenne a été conçue avec 4 anneaux de forme triangulaire. Ces anneaux ont été imprimés par jet d'encre en déposant 5 couches d'encre UT Dots à base de nanoparticules d'argent sur un substrat kapton d'épaisseur 110 µm. (Figure II-7). En raison de la surface lisse du substrat Kapton, l'espacement des gouttelettes de nanoparticules et le nombre de couches sont soigneusement choisis pour obtenir des dimensions précises ainsi qu'une bonne conductivité de l'ordre de 6.10^6 S/m. L'optimisation a permis de choisir un espacement des gouttes de 30 µm. Grâce à la souplesse de ce substrat, l'idée est d'étudier la conformabilité en faisant quelques tests de performances sur les différentes configurations.

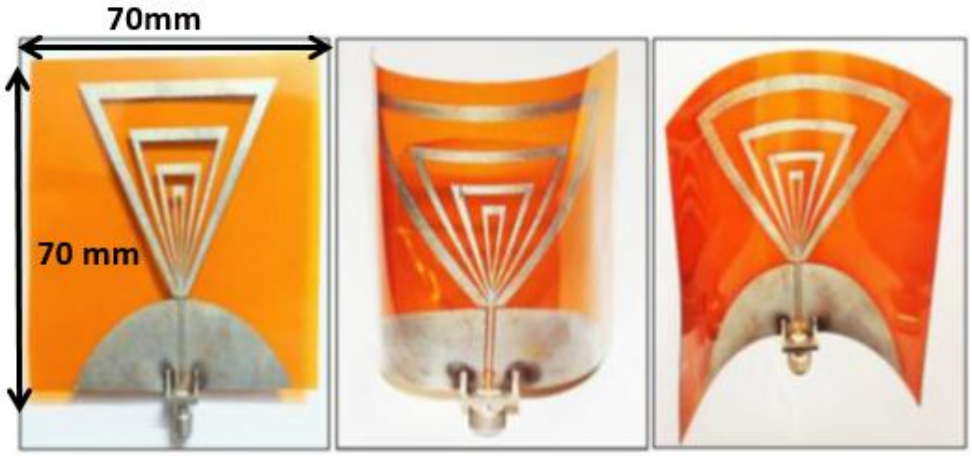


Figure II-7- Antenne fabriquée par jet d'encre sur un substrat de Kapton en différentes configurations [110]

Une autre structure d'antenne a été conçue par Jun et al. [111]. C'est une structure bi-bande imprimée par jet d'encre, puis pliée en tant que partie d'un véhicule aérien sans pilote (UAV). Les motifs de l'antenne sont reproduits sur un substrat en papier photo utilisant une imprimante à jet d'encre standard. Une antenne planaire monocouche est alimentée par une ligne coplanaire guide d'ondes (CPW). La géométrie de l'élément rayonnant consiste en un demi-cercle avec une fente carrée centrée (Figure II-8). Afin d'examiner l'effet de la flexion sur la performance, l'antenne est testée dépliée puis pliée lorsqu'elle est intégrée sur l'avion. Deux configurations d'antenne repliée sont analysées. L'objectif est d'étudier la faisabilité de la fabrication d'antennes pliables en papier pour les avions avec la technique d'impression à jet d'encre. L'antenne fonctionne aux Bandes WLAN 2.4 GHz et 5.2 GHz.

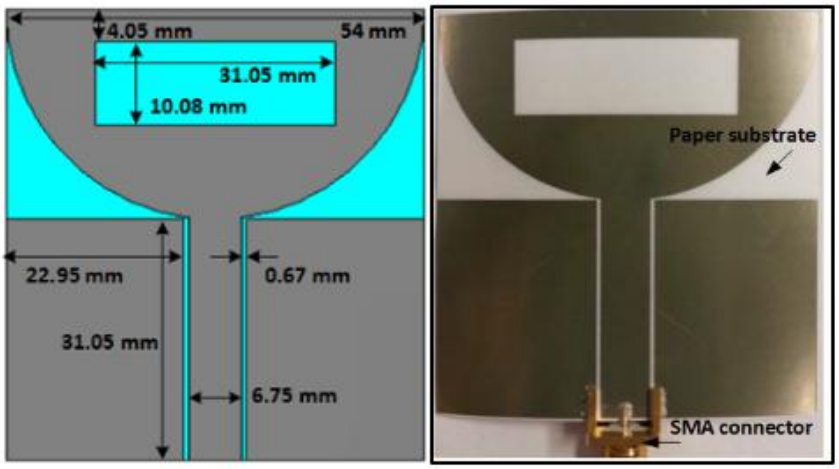
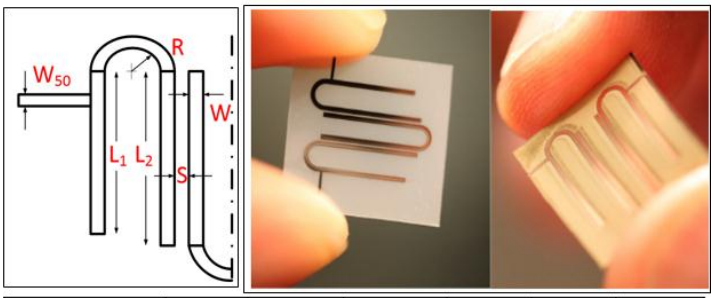


Figure II-8-Antenne fabriquée par jet d'encre sur un substrat de papier [**30**]

Une autre application est dédiée au filtrage microonde : pour étudier les performances des filtres sur des substrats ultra-minces, Arabi et al. [112] ont conçu deux filtres passe-bande en technologie micro-ruban. Leur structure est de type hairpin et ils ont été imprimés à 5 GHz pour le premier et à 24 GHz pour le second. Ces filtres ont été imprimés en déposant cinq couches d'une encre à base de nanoparticules d'argent sur un substrat PEN (PolyEthylène Naphtalate) d'épaisseur 120µm et de permittivité 2,7 (Figure II-9). Le premier filtre imprimé qui fonctionne à 24 GHz montre des pertes d'insertion dans la bande passante de 2 dB, tandis que le second filtre à 5 GHz présente des pertes d'insertion de 8 dB. Cet exemple, montre que la technologie jet d'encre peut être une alternative pour la fabrication rapide des filtres microondes à bas coût. Il conviendra cependant de faire des compromis entre les performances de filtrage, les propriétés des substrats et les encres utilisées.



	l_1	l_2	R	S	W	W_{50}
PEN (5 GHz)	8	8,85	0,955	0,13	0,43	0,26
PEN (24 GHz)	1,17	1,25	0,47	0,04	0,28	0,34

Figure II-9- Filtre imprimé par jet d'encre sur un substrat PEN (gauche) et Filtre sur un substrat LCP fabriqué par gravure laser (droite) [112]

Des inductances à méandres CPW (guide d'ondes coplanaires) fabriquées en technologie d'impression à jet d'encre par Alexandre et al. [113] ont été imprimées avec de l'encre d'argent JS-B25HV sur deux substrats : un substrat à base de polyéthylène téréphtalate (PET) d'épaisseur 140 µm et un substrat polyimide PI de même épaisseur. La taille moyenne des nanoparticules est de 60 nm, l'espacement entre les gouttes est de 25 µm et l'épaisseur moyenne d'une couche imprimée est d'environ 800 nm. Les inductances fabriquées sur le PET ont une valeur de facteur de qualité de 2,6 fonctionnant sur une plage de fréquence de 1 GHz à 7 GHz pour trois tours et une valeur de facteur de qualité de 4,2 sur une plage de fréquence de 1 GHz à 19 GHz pour une structure à un tour (Figure II-10). En comparant ces résultats par

rapport à la structure imprimée sur le substrat PI, la structure sur le PET a une valeur d'inductance et un facteur de qualité plus important.

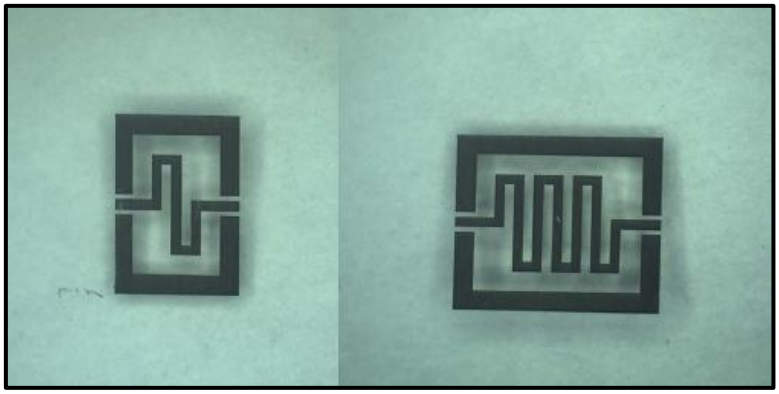


Figure II-10- Inductance méandre imprimé par jet d'encre [113]

Après avoir présenté les méthodes, les avantages et les applications de la technologie d'impression jet d'encre, nous nous intéressons dans la partie qui suit, à exposer l'équipement utilisé durant les travaux de cette thèse.

IV. L'équipement pour l'impression par jet d'encre

L'imprimante Dimatix DMP 2800 [114] de la marque Fujifilm utilisée pour cette étude est présentée dans la Figure II-11. C'est une imprimante DOD à excitation piézoélectrique.

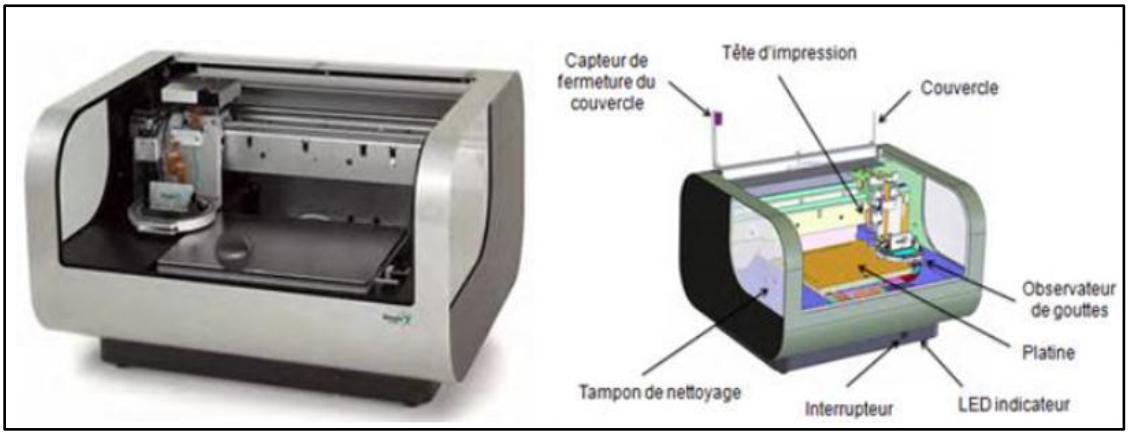


Figure II-11- Imprimante jet d'encre Dimatix [**34**]

Cette machine est constituée de trois grandes parties :

- Un système d'impression
- Un système mécanique de déplacement de la tête d'impression

- Un pilotage informatique spécifique de l'imprimante

1. Système d'impression

Ce système d'impression regroupe les éléments qui permettent d'avoir un fonctionnement optimal de l'imprimante (application de l'impulsion sur les buses d'éjection piézoélectrique, etc) tout en adaptant les conditions opératoires. L'imprimante Dimatix utilise une tête d'éjection propre (Figure II-12) composée d'une cartouche à remplir par l'encre et d'un groupe de 16 buses piézoélectriques d'éjection fixées sur cette cartouche. L'espacement entre les buses est de 254 µm et le volume des gouttes est de 10 pL.

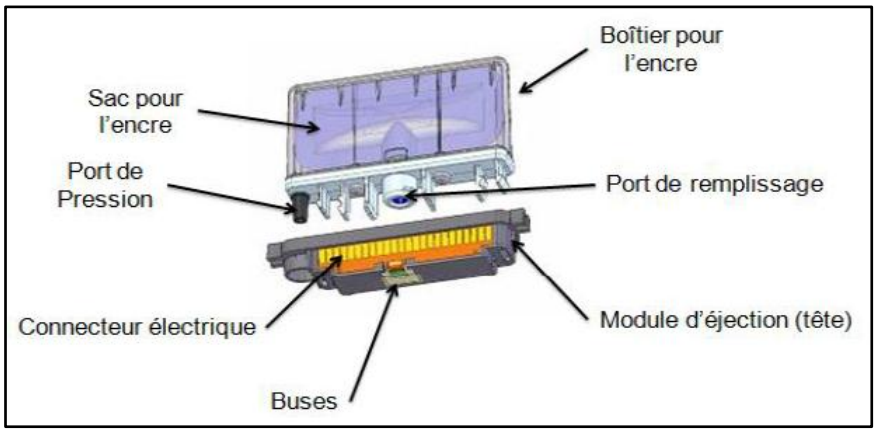


Figure II-12- Cartouche d'impression jet d'encre [115]

Cette tête est située sur un chariot (Figure II-13) d'impression dont l'ensemble est piloté par un logiciel qui permet d'appliquer les différentes actions comme le nettoyage de buses et l'éjection de la solution et permet aussi de contrôler certains paramètres du système.

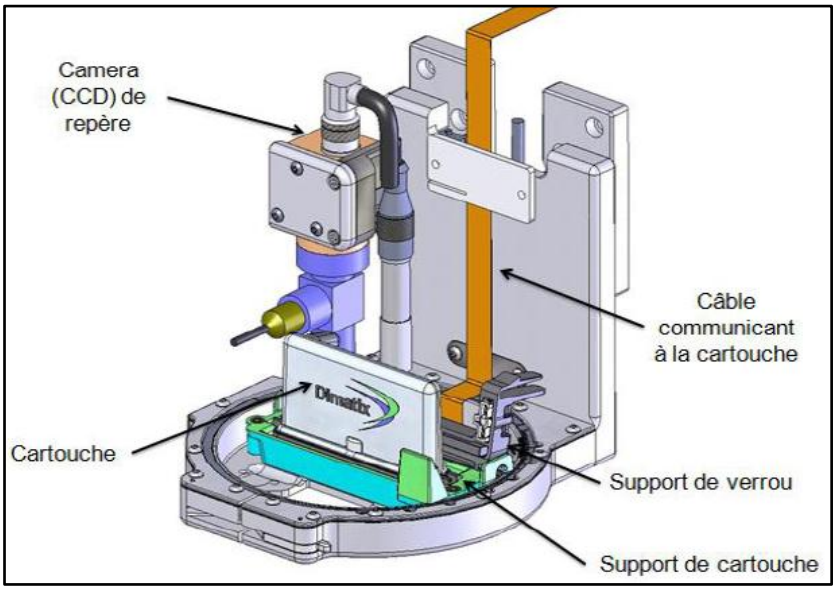


Figure II-13- Chariot d'impression [**34**]

L'imprimante est composée d'un poste de purge des buses et d'un dispositif de visualisation des gouttes appelé « drop watcher ». Ce « drop watcher » fait appel à une caméra stroboscopique puisque les gouttes sont éjectées à des fréquences de plusieurs kHz. En utilisant le logiciel de contrôle de l'imprimante Dimatix, nous pouvons activer le nombre de buse souhaité et régler la température du fluide (de température ambiante à 70°C), appliquer le voltage au signal électrique de chaque buse de manière indépendante et régler les cycles de purges opérés avant et/ou pendant l'impression.

Le « drop watcher » permet à la fois d'évaluer la vitesse et le volume de gouttes éjectées et de vérifier l'éjection de gouttes par chaque buse (Figure II-14). En modifiant le voltage appliqué indépendamment à chacune des buses, on obtient une répartition de vitesse homogène sur l'ensemble de la tête d'impression.

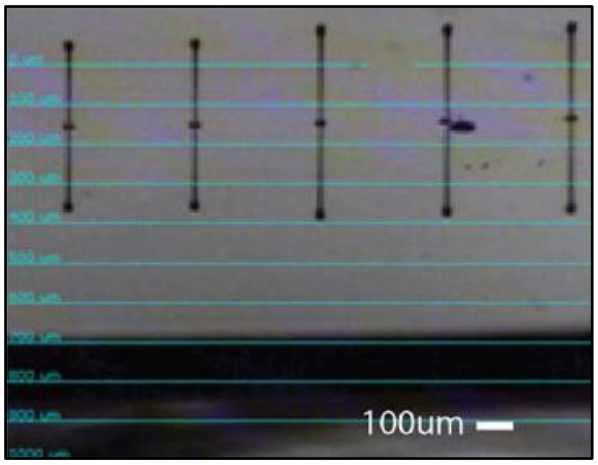


Figure II-14-Visualisation des gouttes éjectées par les buses

Tous les paramètres de la cartouche sont optimisés, en réglant la tension d'éjection, le nombre de buses ainsi que la résolution, pour une cartouche neuve et une encre stable. Malheureusement la sédimentation, plus ou moins rapide, provoque des changements au niveau des propriétés de l'encre ce qui nécessite une optimisation en faisant varier la valeur de la tension d'éjection, de la température de la tête et même parfois la modification de la forme d'onde afin d'avoir une qualité d'impression acceptable. De manière générale l'utilisation d'une vieille cartouche nécessite l'augmentation de la tension d'éjection et de la température de manière conséquente.

Afin de régler les caractéristiques des gouttes éjectées, il faut paramétrer la forme d'onde qui permet d'avoir une goutte uniforme. Les systèmes d'impression basés sur la technologie jet d'encre piézo-électrique fonctionnent généralement sur un cycle de quatre phases présentées ci-dessous (Figure II-15). Dans une première phase l'encre est au repos, dans cette phase une faible tension est appliquée sur l'élément piézo-électrique afin de créer une faible déformation. Dans la deuxième phase l'encre est éjectée dans le réservoir à travers des trous de chargement. Lorsque le cycle d'impression commence, la tension d'impulsion tombe à 0. L'élément piézoélectrique n'est plus déformé et la chambre d'encre revient en situation statique [116] produisant des ondes de compression acoustiques qui vont attirer le liquide de la cartouche et du canal dans le réservoir. Puis, la tension est maintenue constante. Au cours de la troisième phase des gouttelettes d'encre sont formées et éjectées du canal. En effet, la tension augmente afin de créer une déformation de l'élément piézo-électrique qui induit une compression dans le réservoir d'encre qui conduit à l'éjection des gouttes à travers les buses sous l'effet de la pression. Dans les deux dernières phases, le réservoir d'encre est décompressé partiellement et rempli afin qu'il soit prêt pour le prochain cycle.

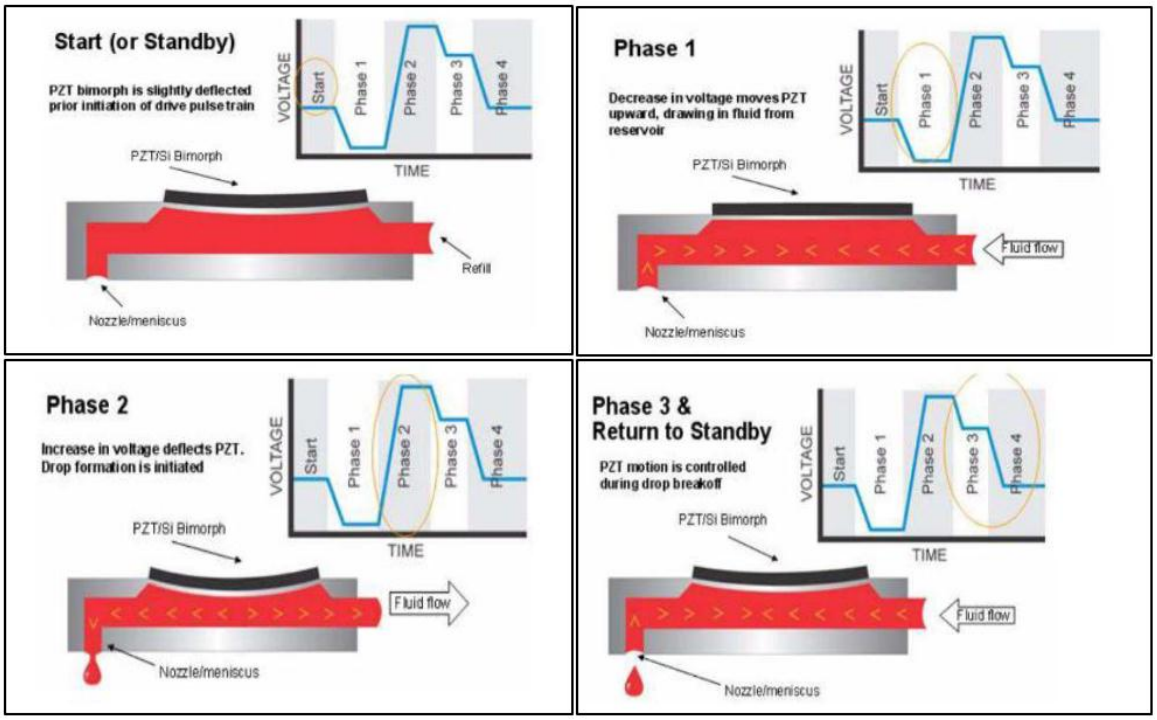


Figure II-15- Cycle de fonctionnement de la tête piézoélectrique [**34**]

Il existe un autre paramètre d'impression primordial qui n'est pas conditionné par les paramètres précédents, il s'agit de la résolution. La résolution d'une impression s'exprime en dpi pour « dot per inch », il s'agit du nombre de points d'impression déposés par unité de longueur. Plus ce nombre est important, plus l'impression est de qualité. Sur l'imprimante Dimatix, la résolution est modulée par l'angle entre la tête d'impression et le sens d'impression. Pour augmenter la résolution, l'imprimante Dimatix possède un système de rotation de la tête d'impression muni d'un vernier pour contrôler l'angle de rotation (Figure II-16). Modifier la résolution permet notamment de moduler la quantité d'encre déposée par unité de surface.

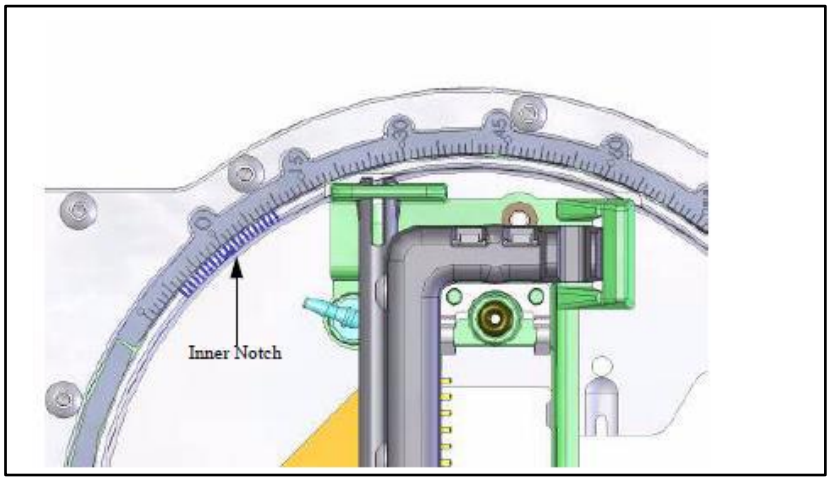


Figure II-16- Système de rotation de la tête d'impression [**34**]

2. Système mécanique de déplacement de tête d'impression

Pour le déplacement du système d'impression, trois moteurs de micro-positionnement suivant les trois axes X, Y et Z assurent cette tâche. Ces moteurs combinent leurs déplacements respectifs pour assurer un bon fonctionnement. Leurs performances définissent la résolution, la précision, la répétabilité et la vitesse de fabrication. Concernant la tête d'impression, elle se déplace suivant les axes X et Z alors que le plateau, qui est chauffant, mobile avec aspiration, se déplace selon l'axe Y. Le dépôt d'impression de l'encre sur le substrat s'effectue à l'endroit choisi. Le balayage complet est effectué en faisant déplacer simultanément l'axe horizontal de la tête et le plateau. En ce qui concerne le déplacement vertical de la tête d'impression, un réglage de la distance par rapport au substrat peut être effectué et une visualisation de l'impression est possible à l'aide d'une caméra intégrée dans le système d'impression.

3. Un pilotage informatique spécifique

Lors de la fabrication, le pilotage informatique permet de synchroniser entre le positionnement des buses et l'éjection de l'encre. En plus il permet de contrôler certains paramètres du système comme la pression au sein du réservoir pendant le fonctionnement ou la pression dans la tête d'impression pendant la purge.

V. Les propriétés des encres compatibles avec le procédé d'impression jet d'encre

1. Propriétés et composition d'une encre

Afin de s'assurer de la compatibilité d'une encre à imprimer ou à formuler avec la technologie impression jet d'encre, plusieurs paramètres sont à prendre en considération. Dans un premier temps, une encre imprimable est une encre qui doit être capable de traverser une buse d'impression sans la boucher afin de former des micros gouttelettes de forme et de taille régulières et contrôlables. Dans un second temps, l'encre doit avoir une mouillabilité adaptée au substrat afin que les gouttes isolées lorsqu'elles entrent en contact avec le support se fusionnent puis sèchent de manière uniforme afin de former un film continu tout en conservant les propriétés fonctionnelles du matériau comme par exemple sa conductivité électrique.

La formulation des encres dans la plupart des cas fait appel aux mêmes éléments de composition. Cette composition permet de satisfaire aux besoins du procédé jet d'encre en termes de paramètres physico-chimiques des encres (viscosité, tension de surface, taille des particules). Pour qu'une encre soit utilisable par le procédé jet d'encre, sa composition doit contenir un matériau fonctionnel, un véhicule et des additifs :

- le matériau fonctionnel : il dépend de l'application de l'encre. Pour une encre dédiée à l'électronique, ce matériau peut être conducteur, semi-conducteur ou isolant [117] [118] et il peut se présenter soit sous forme colloïdale soit sous forme d'éléments solubles. Dans le cas de l´électronique imprimée, ce matériau peut s'agir de nanoparticules ou de polymères [118]. Par exemple pour une encre conductrice à base de nanoparticules d'argent, ces éléments peuvent atteindre 40% de sa masse.
- le véhicule : ce composé représente l'élément majoritaire en pourcentage massique de l'encre avec une valeur de 60 à 95 % de celle-ci. Il est composé de solvants et d'espèces polymères. Ses fonctions sont multiples. Dans un premier temps, selon sa nature on détermine le mode de séchage de l'encre : par infiltration dans le substrat, par évaporation ou bien par polymérisation. Dans un deuxième temps, il influence les propriétés rhéologiques (étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte) et de la tension de surface de l'encre.
- les additifs : ils représentent jusqu'à 10 % de la charge massique de l'encre. Ces éléments sont de natures variées, ils peuvent participer à la modification de certaines

propriétés de l'encre comme l'ajustement du comportement rhéologique et augmenter la mouillabilité ou la dispersion.

Quel que soit le procédé d'impression utilisé, la formulation d'une encre requiert la prise en compte de plusieurs propriétés physico-chimiques. Ces propriétés influencent le comportement de l'encre lors de l'impression, comme par exemple l'étalement de l'encre sur le substrat, la précision du dépôt ou encore le comportement de l'encre lors du séchage.

2. Définition des grandeurs physiques utiles

Différents paramètres physiques interviennent dans le phénomène de formation des gouttes. Certains sont des propriétés de l'encre elle-même comme la viscosité, la masse volumique et la tension de surface et d'autres dépendent des caractéristiques de la machine d'impression comme le diamètre de la buse et la vitesse d'éjection des gouttes.

2.1 Viscosité

L'eau et les solvants organiques sont souvent utilisés comme solvant parce qu'ils possèdent une faible valeur de viscosité voisine de 1 cP (centipoise 1 cP = 1 mPa.s (pascal-seconde)). Par contre, ces solvants ont un point d'ébullition proche ou inférieur à 100 °C, ce qui est susceptible de provoquer l'évaporation de ce solvant dans les buses d'impression lors de l'éjection de l'encre et donc le séchage et le bouchage des buses. Pour résoudre ce problème, les consolants sont utilisés grâce à leur valeur de viscosité et leur point d'ébullition élevés mais il faut faire attention pour que ces derniers ou tout autre additif ne nuisent pas aux performances des matériaux déposés. A l'inverse, si la viscosité de l'encre est trop importante, il est possible d'ajouter des espèces au pouvoir dispersant, capable d'assurer la séparation des particules entre elles. Donc la viscosité influe sur la forme de la goutte lors de son éjection. Une encre de viscosité élevée formera une goutte suivie d'une queue relativement longue.

2.2 Tension superficielle

Cette caractéristique nous permet de déterminer en tout premier lieu la possibilité ou non de former des gouttelettes. Si la tension superficielle est trop faible, le fluide préfèrera s'étaler afin de minimiser la quantité d'énergie nécessaire. Dans le cas contraire si elle est trop élevée, la force exercée sur le fluide suite à l'augmentation de la pression dans la buse est

insuffisante pour isoler un micro volume d'encre du reste de l'encre contenue dans la buse, et donc la formation des gouttes est impossible [119].

2.3 Densité

Puisque l'encre est majoritairement composée de solvant, la densité des encres est proche de 1. Lors de la période de repos de la tête d'impression, qui est dotée d'une pompe permettant de maintenir le liquide à l'intérieur des buses, les encres de densité trop élevées sont susceptibles de s'écouler à travers les buses.

2.4 Granulométrie des particules en solution

Les buses peuvent se boucher lors de l'utilisation des solutions à base de nanoparticules. Ces nanoparticules peuvent former des agglomérats, les particules de petites tailles venant s'agglomérer sur les plus grandes quand la quantité de particules de taille micrométrique atteint une concentration seuil. La règle généralement consiste à utiliser des particules de taille limite correspondant à 5% du diamètre des buses [120]. Cette tolérance permet de travailler avec des encres à bases de nanoparticules dispersées dans des solvants comme l'eau ou l'éthanol. Il est possible d'imprimer des particules de plus grande taille mais cela entraine un bouchage prématuré des buses, ce qui est hautement problématique dans le cas où l'on utilise des têtes d'impression dont le prix est élevé.

Pour conclure, d'une part la viscosité et la tension superficielle sont deux paramètres nécessaires à la bonne éjection des encres. Certains paramètres d'impression comme la température de la cartouche et la forme d'onde peuvent permettre d'adapter les propriétés de l'encre afin d'optimiser la jetabilité. D'autre part, la concentration en nanoparticules des encres joue un rôle essentiel sur les propriétés d'où la nécessité d'avoir des particules de petites tailles et qui ne s'agglomèrent pas.

3. Les propriétés électriques des matériaux

Les propriétés électriques sont déterminées par la réponse que fournit un matériau lorsqu'il est soumis à un champ électrique. En appliquant ce champ, deux types de réactions peuvent être provoqués. En effet, dès que l'on supprime ce champ, le flux de charges électriques dans le matériau s'arrête mais reste toutefois irréversible. Le matériau considéré

est alors un matériau conducteur. Dans le cas contraire, une séparation entre les charges positives et les charges négatives peut être provoquée ce qui conduit à la formation d'une structure dipolaire qui disparait à la suppression du champ. Le matériau est alors appelé diélectrique.

3.1 Définitions de la résistivité et de la conductivité

La résistance électrique permet de caractériser un matériau. La résistance R d'un conducteur ohmique est le quotient de la tension U entre ses bornes par l'intensité du courant I qui le traverse soit :

$$R=\frac{U}{I} \quad (1)$$

Cependant, si on compare deux échantillons de longueur différente du même matériau, ils n'auront pas la même résistance, alors que deux échantillons de matériaux différents peuvent présenter la même valeur. Donc la résistance dépend de la géométrie du corps, pour cette raison on doit se baser sur une propriété qui est indépendante de la géométrie de l'échantillon choisi. Cette propriété s'appelle la résistivité électrique ρ. Elle est reliée à la résistance par :

$$R=\rho\ \frac{L}{A} \quad (2)$$

pour un prisme rectangulaire de longueur L et de section A.

La conductivité électrique est un phénomène qui caractérise le transport de charges électriques à l'intérieur d'un matériau. Elle est l'inverse de la résistivité et est exprimée en Siemens par mètre :

$$\sigma=\frac{1}{\rho} \quad (3)$$

Cette propriété est probablement celle qui varie le plus avec la nature d'un matériau ce qui permet de la classer en trois catégories : les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants.

VI. Les caractéristiques des encres déposées

Des exigences importantes sont imposées aux propriétés physiques des encres jet d'encre. Le choix des matières premières et un contrôle du produit sont indispensables, car un mauvais contrôle implique l'introduction d'instabilités dans le système encre / imprimante et risque de rendre l'encre inutilisable. Finalement, le jet d'encre propose une large gamme de

produits, capables de satisfaire une large gamme de besoins et le développement incessant dans ce milieu impose aux fabricants d'encres de réagir en permanence, de s'adapter et d'être capable de proposer de nouveaux produits très rapidement.

Après avoir vu les propriétés des encres compatibles avec l'impression jet d'encre et les différentes solutions capables d'être éjectées, nous allons décrire les caractéristiques physiques des encres utilisées au cours de nos travaux.

Nous commençons par citer dans le Tableau II-1 les caractéristiques que doit présenter une encre pour être compatible avec l'imprimante Dimatix.

Tableau II-1- Caractéristiques de compatibilité avec l'imprimante

Viscosité	8 – 12 cP (1 centipoise = 1 mPa.s)
Tension superficielle	28 – 42 dynes/cm (1 dyne/cm = 1 mN/m)
Acidité : pH	[4 - 9]

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, les structures de test (capteurs de gaz) que nous avons imprimées et caractérisées lors de ces travaux de thèse, sont constituées de zones imprimées à l'encre métallique (JS-B25HV) et de zones imprimées avec une encre comportant des nanotubes de carbone (PEDOT:PSS-MWCNTs). Les caractéristiques fournisseurs sont indiqués en suivant.

1. Encre métallique

L'encre métallique utilisée est le JS-B25HV fabriquée par Novacentrix. C'est une encre conductrice conçue pour produire des circuits sur des substrats poreux et non poreux comprenant des papiers pour jet d'encre, du PET, du polyimide et du verre. Cette encre est formulée pour être compatible et stable avec les têtes d'impression Dimatix. Les différentes propriétés de cette encre sont exposées dans le Tableau II-2.

Figure II-17 - Encre métallique

Tableau II-2- Caractéristiques de l'encre métallique

Concentration	25 wt% / wt Ag
Tension superficielle	30-32 dynes/cm
Viscosité	8 cP
Taille des particules	60 nm

2. Encre polymère : Poly-ink HC

L'encre polymère utilisée est le PEDOT : PSS contenant des nanotubes de carbone multi parois (MWCNTs) fabriquée par l'entreprise française Poly-ink [121]. C'est une encre conductrice et transparente à base d'eau conçue pour les imprimantes à jet d'encre. Elle combine la transparence et la bonne capacité de traitement des polymères conducteurs (PEDOT-PSS) avec la conductivité des nanotubes de carbone. Le Poly-Ink HC offre une solution rentable pour créer des films transparents et conducteurs pour de nombreuses applications utilisées pour l'électronique imprimée. Cette encre est compatible avec tous les substrats et prête à être imprimée par toutes les têtes d'impression. Ses propriétés sont présentées dans le Tableau II-3.

Figure II-18-Encre Polymère : PEDOT:PSS – MWCNTs

Tableau II-3- Caractéristiques de l'encre PEDOT:PSS-MWCNTs

Concentration (Contenu solide)	1.0-1.2% wt
couleur	bleu
Densité (à 20°C)	~0.985 g/cm3
Tension superficielle	[38- 42] mN/m
Viscosité (à 25°C)	[3 – 10] mPas
pH	~ 2
transparence	[74-93] %
Etat physique	Liquide
Température d'évaporation	~100 °C

VII. Caractérisation des encres imprimées par jet d'encre

La conductivité est une propriété importante à connaitre sur les matériaux conducteurs dans le domaine de l'électronique RF. Ce paramètre est exprimé en Siemens par mètre (ou Siemens par micromètre). Cette valeur nous sera utile pour la conception de nos structures à l'aide d'un logiciel de simulation électromagnétique.

1. Encre d'argent JSB-25HV

Durant la fabrication, nous utilisons l'encre métallique Novacentrix JSB-25HV. Nous avons cherché, dans un premier temps à déterminer la valeur de la conductivité des films déposés. Pour calculer la valeur de la conductivité en continu (DC), nous devons déterminer les valeurs de la résistance surfacique ainsi que l'épaisseur d'encre imprimée. Une fois que nous avons calculé ces paramètres et en utilisant l'équation mathématique (5) mentionnée dans le paragraphe suivant, nous pouvons déterminer la valeur de la conductivité. Pour cela,

plusieurs motifs d'un carré d'un centimètre par un centimètre ont été imprimés avec l'encre métallique en une et deux couches sur un substrat de papier. Ensuite, nous avons mesuré la résistance surfacique (en ohm/carré) pour les différentes structures.

- **Mesure de la résistance surfacique**

Pour mesurer la résistance surfacique, un système quatre pointes avec un dispositif de mesure et une source Keithley 2612A ont été utilisés.

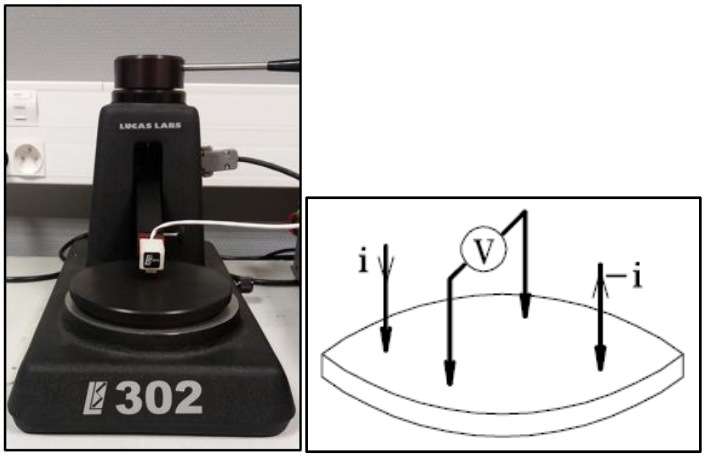


Figure II-19 – Dispositif de mesure 4 pointes

Cette méthode consiste à utiliser les 4 pointes et permettent de mesurer le courant injecté sur la surface de l'échantillon et les deux autres pointes permettent de déterminer la valeur de la tension. La Figure II-19 représente les 4 pointes positionnées sur une couche mince d'épaisseur « e » et de résistivité « ρ ». Si l'épaisseur de la couche est négligeable par rapport aux autres dimensions du motif, on peut construire un modèle bidimensionnel de la conduction tel que :

$$\frac{V}{I} = K * \frac{\rho}{e} \qquad (4)$$

Où $K = \frac{\log(2)}{\pi}$ avec ($\frac{1}{K} = 4.532$) étant un coefficient sans dimension caractéristique de la géométrie 2D (forme des contours, position des contacts). Le rapport ρ/e caractérise la résistance par carré de la couche, on le note R□ et il s'exprime en ohms.

Après avoir effectué les mesures, les valeurs moyennes obtenues sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-4 -Valeurs moyennes de R□ pour des échantillons avec une et deux couches d'argent imprimées

Nombre de couches	**R□ (Ω / □)**
1	0.11
2	0.04

- **Mesure de l'épaisseur**

L'épaisseur de la surface imprimée est le deuxième paramètre à déterminer pour pouvoir calculer la valeur de la conductivité.

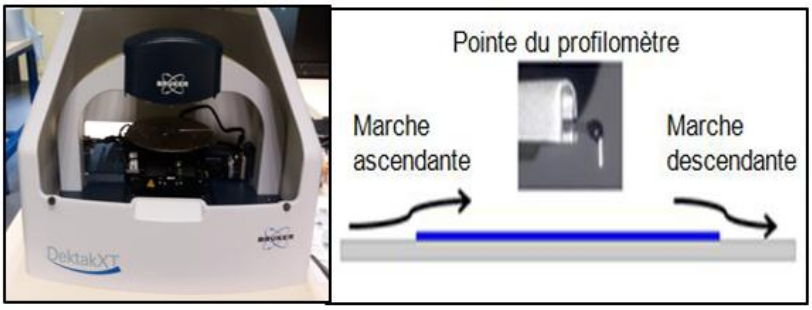


Figure II-20 - Dispositif de mesure d'épaisseur : profilomètre

La mesure de l'épaisseur a été réalisée en utilisant un profilomètre DEKTAK XT (Figure II-20). En suivant le profil avec la pointe du profilomètre, nous avons déterminé la différence de hauteurs entre le substrat et le motif imprimé, en mesurant les marches montante et descendante. Après plusieurs mesures nous obtenons les valeurs moyennes indiquées dans le Tableau II-5. Nous remarquons que l'épaisseur augmente logiquement lorsque le nombre de couches imprimées augmente et qu'une couche d'argent correspond à 800 nm (environ).

Tableau II-5- Mesure d'épaisseur pour une et deux couches d'argent imprimées

Nombre de couches	**Epaisseur (µm)**
1	0.786
2	1.567

- **Calcul de la conductivité**

Maintenant, nous pouvons calculer la valeur de la conductivité (σ) pour différentes couches imprimées après avoir déterminé les valeurs de la résistance surfacique ainsi que l'épaisseur de nos échantillons, et ceci grâce à l'équation :

$$\sigma = \frac{L}{R\square * A} \quad (5)$$

où L est la longueur de l'échantillon et A sa surface.

Toutes les valeurs moyennes mesurées précédemment ainsi que les valeurs de conductivité calculées (exprimés en Siemens par mètre) pour une et deux couches d'argent imprimées sur papier sont récapitulées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-6 -Tableau récapitulatif avec calcul de la conductivité

Nombre de couches	**R□ (Ω/ □)**	**Epaisseur (µm)**	**ρ (Ω*µm)**	**σ (S/m)**
1	0.11	0.786	0.086	$1.162*10^7$
2	0.04	1.567	0.062	$1.612*10^7$

Pour conclure, nous constatons qu'à travers la détermination de l'épaisseur ainsi que la valeur de la résistivité nous pouvons calculer la valeur de la conductivité avec la méthode des 4 pointes pour les différents nombres de couches et que l'épaisseur d'une couche argent est de 800 nm.

Par expérience, nous avons choisi de travailler avec deux couches d'encre imprimée car nous estimons que c'est un bon compromis entre la conductivité, le temps d'impression et la consommation de l'encre versus les performances électriques des structures à réaliser lors de nos travaux. En effet, avec un nombre de couches plus important, la valeur de la conductivité est environ la même.

Nous avons également cherché à caractériser la conductivité de l'encre imprimée aux fréquences auxquelles nous travaillons, soit autour de 10 GHz. Pour cela, une ligne de transmission a été imprimée sur papier avec deux couches d'encre et ses paramètres S ont été mesurés. Grâce à une retro simulation effectuée via le logiciel de simulation électromagnétique HFSS, nous avons estimé la valeur de la conductivité de l'impression pour deux couches. La valeur estimée est de $3.5*10^6$ S/m. Cette valeur est différente de la valeur en DC alors que nous savons que la conductivité n'est pas dispersive. Ceci peut être justifié par l'état de surface du motif imprimé ou de la rugosité quand la mesure a été faite.

2. Encre polymère PEDOT : PSS-MWCNTs

La caractérisation en DC du PEDOT : PSS-MWCNTs a été effectuée par la même méthode 4 pointes décrite précédemment en déterminant l'épaisseur et la résistivité ainsi que la valeur de la conductivité. Cette étude a été faite par Carlos Alberto PARAGUA MACURI

durant son travail de thèse [122]. Nous constatons que 10 couches de PEDOT : PSS-MWCNTs correspondent à une épaisseur d'environ 2 µm et que plus le nombre de couches augmente plus la valeur de la conductivité augmente pour une étude effectuée jusqu'à 70 couches.

Concernant l'étude en RF, nous avons procédé aux mêmes étapes effectuées précédemment suivie par une rétro simulation via le logiciel de simulation HFSS, nous avons obtenu les valeurs de conductivité présentées dans le tableau II-7.

Tableau II-7- Détermination de la valeur conductivité pour différents nombre de couches du PEDOT:PSS-MWCNTs

Nombre de couches	Conductivité (S/m)
5	50.10^3
10	66.10^3
50	10^5

VIII. Choix et Caractérisation de substrats

1. Choix du substrat

Conformément à nos objectifs, le choix de substrat doit répondre aux contraintes d'une électronique flexible, à faible coût, de fabrication rapide [123] et facilement utilisable.

Ainsi, dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons plus particulièrement au papier qui se présente parmi les substrats utilisés dans les dernières années pour des applications RF. En effet, le papier est un substrat à faible coût facilement disponible sur le marché et écologique. Ce type de substrat peut supporter une température de cuisson de l'ordre d'une centaine de degrés et nous permet de fabriquer des dispositifs en très grande quantité qu'il est envisageable d'utiliser dans de multiples conditions environnementales et/ou d'utilisation.

Avant toute conception et fabrication des circuits RF, il est important de connaitre les propriétés diélectriques (constante diélectrique et tangente de pertes diélectriques) du substrat sur lequel les circuits RF seront imprimés. Nous avons donc procédé à la caractérisation diélectrique du papier utilisé dans le cadre de ces travaux de thèse.

2. Méthode de caractérisation et mesure

Plusieurs méthodes de caractérisation de matériaux diélectriques ont été développées au sein du laboratoire XLIM. Pour choisir la méthode de caractérisation à utiliser, nous devons prendre en compte la forme et les dimensions de l'échantillon à caractériser. Parmi ces méthodes on cite les méthodes par sonde coaxiale, guide d'onde, résonateurs diélectriques et cavité résonante fendue (split-cylinder resonator).

Pour caractériser nos substrats, nous avons décidé d'utiliser la méthode de la cavité résonnante fendue afin de déterminer la valeur de permittivité du matériau. Cette méthode à fréquence de caractérisation discrète est non destructive, et à haute précision.

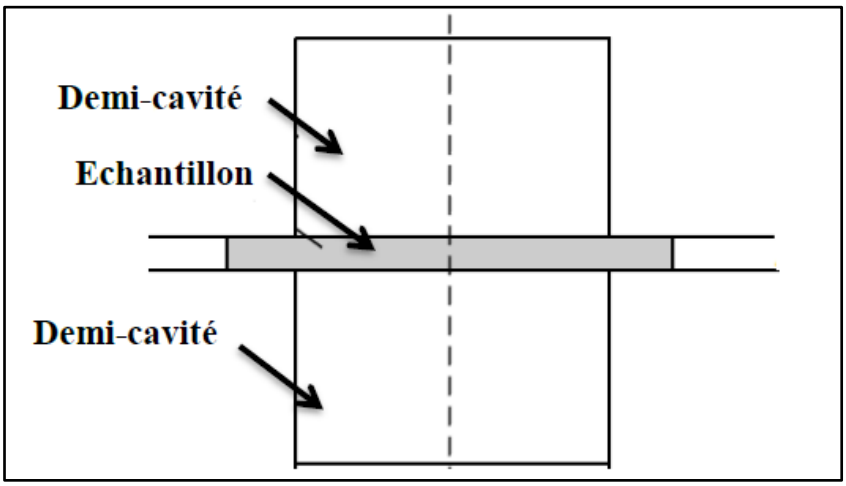


Figure II-21- Cavité résonnante fendue [124]

Le montage associé est constitué d'une cavité cylindrique vide devisée en deux sections de guide d'onde cylindrique court-circuité où l'échantillon sera placé et doit couvrir toute la section cylindrique de la cavité comme le montre la Figure II-21. En utilisant deux des modes TE_{011}, TE_{013} ou TE_{015}, le champ électrique qui possède une seule composante azimutale $E(\varphi)$ est parallèle au plan de l'échantillon diélectrique. Ce champ est quasiment nul au niveau de la fente de la cavité et des parois de celle-ci. Une fois l'échantillon inséré dans la cavité, le champ électrique pourra être négligé dans la fente pour des échantillons d'épaisseurs inférieures à 7mm pour une cavité résonnante à 2,45GHz. Afin de déterminer la constante diélectrique et la tangente de pertes de l'échantillon, des mesures de la fréquence de résonance et du facteur de qualité en présence et en absence de l'échantillon, ainsi que de l'épaisseur de l'échantillon, des dimensions de la cavité, et des pertes de la cavité sont effectuées.

La Figure II-22 montre les différentes cavités disponibles à XLIM pour la caractérisation des matériaux [125], [126], [127]. Ces cavités diffèrent par leurs dimensions (rayon de la cavité, hauteur et épaisseur maximale de la fente) et en conséquence par leurs valeurs de fréquence de caractérisation. L'épaisseur de la fente permet par exemple de fixer la valeur maximale d'épaisseur de l'échantillon à caractériser.

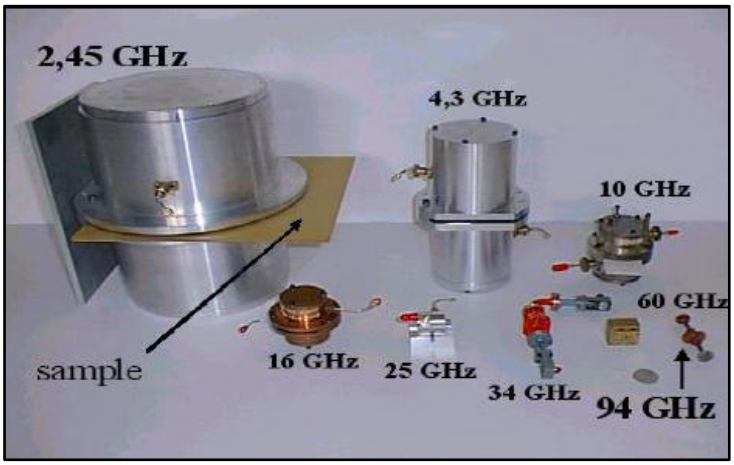


Figure II-22 - Différentes cavités de caractérisation disponibles à XLIM [128]

En utilisant cette méthode de caractérisation, nous avons commencé par caractériser notre substrat papier. Puisqu'il s'agit d'un papier commercial (papier photo d'Epson), nous disposons d'échantillons de dimension A4. Avec ces dimensions, nous avons pu caractériser notre substrat à 2,45 GHz, 4,7 GHz et 10 GHz à température ambiante (25°C) ce qui correspond à la plage de fréquences de travail. Les valeurs de la caractérisation sont illustrées dans le tableau II-8.

Tableau II-8-Caractérisation du papier pour différents fréquences

Fréquence (GHz)	**Ɛr à température ambiante**	**Tangente de perte**
2.45	3.3	0.12
4.7	3.1	0.09
10	2.86	0.017

3. Caractérisation des substrats en fonction de la température

Afin de suivre le comportement du substrat considéré en fonction de la température et de maitriser toute variation, une étude complémentaire a été faite. Cette étude consiste à faire subir au substrat le processus de fabrication que nous appliquerons par la suite pour la

réalisation des structures de test. Nous nous attachons en particulier à caractériser le papier aux différents paliers de température appliqués lors de ce processus.

Nous rappelons que les structures de test (capteurs de gaz) considérées lors de nos travaux de thèse, sont notamment constituées de deux zones imprimées : l'une à l'encre métallique et l'autre à l'encre comportant des nanotubes de carbone. Ainsi, nous commençons à imprimer la structure avec de l'encre métallique sur le substrat papier, et nous le mettons ensuite dans l'étuve à 60°C pour une première phase de séchage durant 30 minutes qui est le temps nécessaire pour faire évaporer le solvant. Une fois cette étape terminée, nous imprimons l'encre à base de nanotubes de carbone sur la même structure et mettons le substrat dans l'étuve à 100°C dans le but de faire sécher la structure avec un temps de séchage de 30 min.

Donc la première étape de la caractérisation du papier que nous mettons en place, consiste à faire chauffer l'étuve à 60°C puis à y placer l'échantillon papier à caractériser pendant 30 minutes. Ensuite, l'échantillon est inséré dans la fente de la cavité et des mesures à l'aide d'un analyseur vectoriel (la fréquence de résonance, le coefficient de transmission et le facteur de qualité) sont réalisées afin de calculer la permittivité et la tangente de pertes. Puis une deuxième étape consiste à appliquer la même procédure à la température de 100°C durant 30 minutes. La Figure II-23 montre le dispositif expérimental qui est constitué de la cavité, de l'analyseur, de l'étuve contrôlée en température avec un thermocouple et d'un ordinateur.

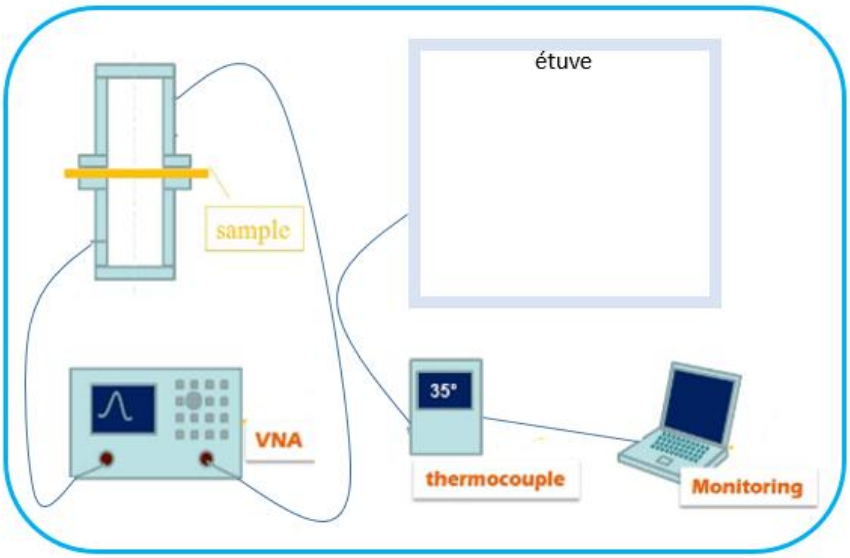


Figure II-23- Dispositif expérimental

Le tableau II-9 contient les valeurs extraites des mesures de la permittivité et de la tangente de pertes du substrat papier après d'une part, le cycle à 60°C puis d'autre part le cycle complet à 60°C suivi de celui à 100°C. Les mesures sont réalisées en dehors de l'étuve.

Tableau II-9- Caractérisation du papier après 60 et après 100°C

Fréquence (GHz)	**Ɛr après 60°C**	**Tangente de perte après 60°C**	**Ɛr après (60+100)°C**	**Tangente de perte après (60+100)°C**
2.45	3.24	$1.17\ 10^{-1}$	2.66	$3.64\ 10^{-2}$
4.7	3.01	0.1	2.66	$4.50\ 10^{-2}$
10	2.8	$9.40\ 10^{-2}$	2.57	$3.80\ 10^{-2}$

La Figure II-24 présente l'évolution de la permittivité en fonction de la fréquence à température ambiante, après le cycle à 60°C puis le cycle complet de (60+100) °C.

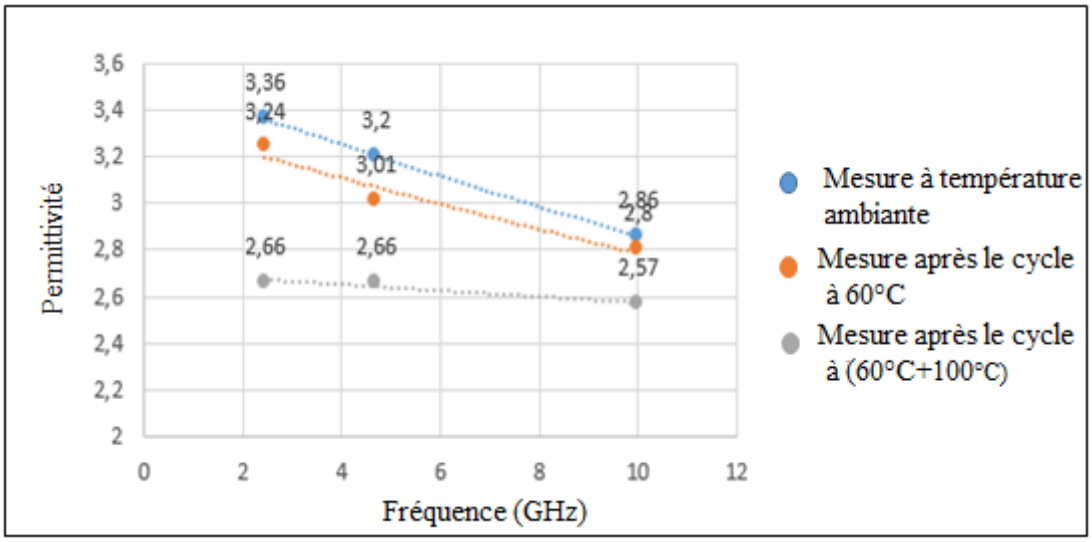


Figure II-24 - Evolution de la permittivité en fonction de la température

Nous constatons d'une part une évolution de la valeur de la permittivité en fonction de la fréquence d'application et d'autre part une variation de cette valeur suivant le cycle de fabrication qui impose au substrat papier une exposition à différentes températures élevées. Nous devrons prendre en compte ces éléments lors de notre phase de conception des capteurs de test (voir Chapitre suivant).

L'évolution, à une fréquence donnée, de la permittivité suivant les différentes étapes du cycle de fabrication est significative. Cette variation est négative pour une élévation de température (25°C - > 60°C - > 100°C) subie par le papier au cours du procédé de fabrication.

La permittivité est un paramètre complexe des matériaux diélectriques qui dépend généralement de la fréquence et de la température. Lorsqu'un champ électromagnétique est appliqué à un matériau, les atomes, les molécules et les charges libres réajustent leurs positions. Le réajustement dynamique des molécules en réponse au champ s'appelle la relaxation. La réponse des matériaux dépend fortement de la phase du matériau et de sa structure. Dans beaucoup de solides, les molécules ne sont pas capables de tourner de manière appréciable en réponse aux champs appliqués, et donc une faible réponse de relaxation est observée, et la permittivité qui en résulte peut être faible. Le degré de cristallinité, l'existence de dipôles permanents, la mobilité des charges libres, et les défauts contribuent tous à la réponse diélectrique. A haute fréquence, la réponse électrique d'un matériau est en retard sur le champ appliqué et crée des pertes. Dans le domaine RF et à travers la gamme de longueurs d'onde millimétriques, la permittivité des matériaux à faibles pertes diminue généralement lentement au fur et à mesure que la fréquence augmente de manière proportionnelle. Pour les matériaux de moyenne à haute pertes la permittivité diminue plus rapidement. Sous l'effet de la température, la structure du matériau a tendance à se modifier. Cette modification se traduit par une diminution de la permittivité quand la température augmente [129].

Quant à l'épaisseur du substrat papier considéré qui est de 260 µm, elle demeure quasi constante avant et après le cycle complet en température (variation de quelques nanomètres).

IX. Procédé de fabrication de dispositifs imprimés par jet d'encre

Avant de commencer la phase d'impression qui consiste à imprimer les structures, il y a une phase très importante de pré-impression qui comprend les étapes de préparation des substrats, des encres et de réglage des paramètres d'impression.

Le but de cette partie est la prise en main de la machine d'impression Dimatix et la maitrise des paramètres de fabrication afin qu'ils nous servent pour la fabrication des structures.

1. Etapes de pré-impression

On distingue trois étapes primordiales avant de passer à la phase d'impression. Ces étapes seront décrites ci-dessous.

1.1 Préparation du substrat

Au cours de la thèse, nous avons imprimé sur différents substrats flexibles tels que le papier photo, le Kapton et un substrat rigide l'Alumine. Pour réussir à imprimer sur ces substrats, un traitement de surface doit être appliqué avant de les utiliser sauf pour le papier qui n'a pas besoin de ce traitement car il est recouvert d'une couche polymère spéciale qui sert à améliorer l'adhésion entre l'encre et le papier.

Dans le cas de l'Alumine, un traitement chimique est nécessaire afin d'avoir un bon accrochage entre l'encre et le substrat. Ce traitement consiste à nettoyer le substrat en salle blanche en quatre étapes comme montré par la Figure II-25 par trempage dans 4 concentrations dont deux contiennent de l'acétone et les deux autres contiennent de l'isopropanol. Chaque étape dure 5 minutes.

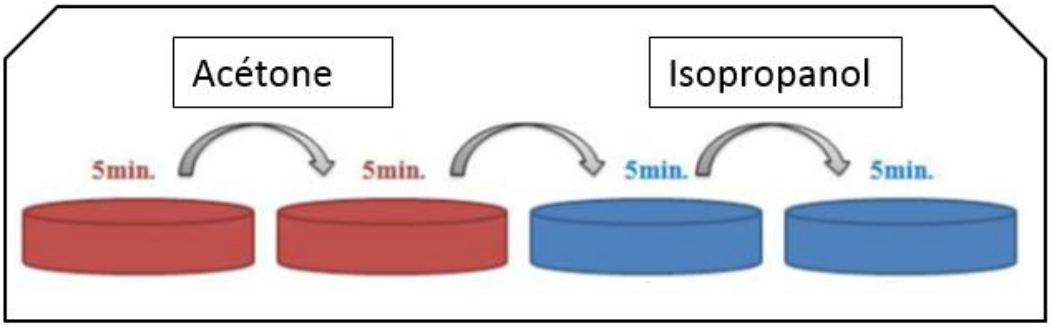


Figure II-25 - Etape de nettoyage du substrat Alumine

Après ces quatre passages, le substrat est rincé avec de l'eau distillée et on le laisse sécher. Une fois cette procédure terminée, des tests d'impression sur l'Alumine ont montré que l'adhésion n'était pas satisfaisante. Pour l'améliorer nous avons utilisé une machine plasma ozone (figure II-26) qui permet de compléter la préparation de la surface avec un temps d'exposition compris entre 5 et 15 min. Une bonne adhésion est obtenue ainsi.

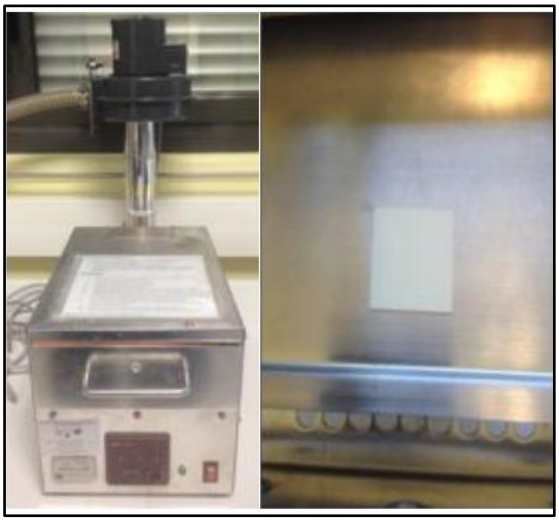


Figure II-26 - Dispositif de nettoyage plasma ozone

Dans le cas du kapton, ce substrat lui aussi nécessite d'un traitement chimique de surface. Nous avons mis en œuvre un trempage dans de l'éthanol pendant 10 à 15 min afin d'enlever les impuretés de surface.

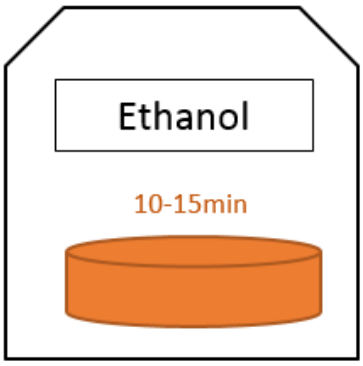


Figure II-27 - Etape de nettoyage du substrat Kapton

1.2 Préparation de l'encre

Une fois le nettoyage du substrat terminé, on procède à la préparation de l'encre. En effet, avant de remplir la cartouche d'impression il faut agiter la solution afin de la rendre

homogène et d'éviter d'avoir des nanoparticules qui empêchent l'éjection de l'encre à travers les buses. Pour cela, nous pouvons utiliser, soit un agitateur magnétique qui sera déposé dans la solution afin de l'agiter, soit un système de rouleaux mélangeurs. Dans les deux cas, un temps de mélange entre 10 et 15 minutes est recommandé.

1.3 Préparation de la cartouche et tête d'impression

Une fois que l'encre est homogénéisée, elle est injectée soigneusement dans la cartouche à l'aide d'une aiguille spécialisée, pour éviter les bulles d'air et pour ne pas dépasser le volume maximale de la cartouche (3 ml). Afin de laisser circuler l'encre dans les buses et avoir ainsi une bonne éjection, Il est recommandé de laisser la cartouche au repos pendant 30 minutes avec les buses vers le bas.

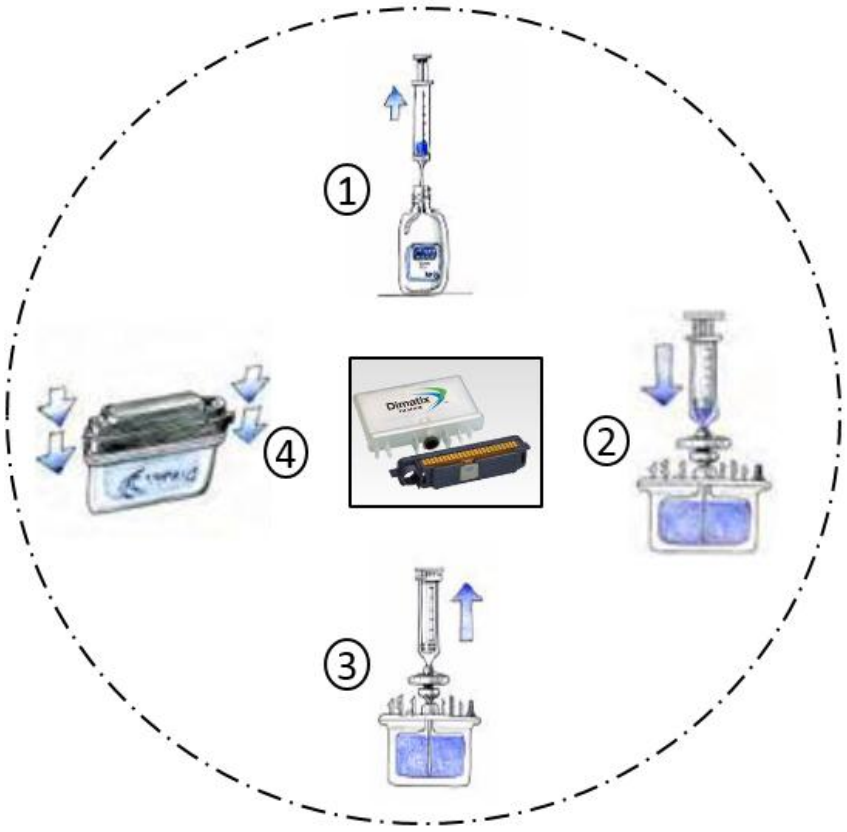


Figure II-28 - Etape de préparation de la cartouche et de la tête d'impression :

(1) remplissage de la seringue avec de l'encre (2) Remplissage de la cartouche (3) Enlèvement de la seringue (4) Assemblage de la tête d'impression

2. Dispositifs fabriqués par jet d'encre

La phase de pré-impression terminée, le substrat est positionné sur le plateau d'impression et la cartouche dans son logement.

2.1 Protocole de réalisation des essais d'impression

En résumant voici le protocole suivi pour l'ensemble des essais d'impression qui ont été réalisés.

- La cartouche est remplie à l'aide d'une seringue et le volume d'encre introduit est de 1,5 ml. La cartouche et la tête d'impression sont assemblées et positionnées sur le support prévu à cet effet. Un faible volume d'encre est éjecté à haute fréquence lors d'un cycle de nettoyage, de manière à amorcer l'éjection. La cartouche est ensuite laissée au repos pendant 30 minutes afin de laisser l'encre pénétrer dans les buses d'impression.

- Avant de passer à l'impression, le motif à imprimer est réalisé à l'aide d'un logiciel de modélisation dédié. Les informations relatives au motif sont regroupées dans un fichier informatique spécifique sous le format .gds avant d'être converti en .bmp et ensuite en .ptf .

- L'étape suivante consiste à observer les gouttelettes éjectées par chaque buse. La cartouche se place pour cela au-dessus d'une gouttière dans laquelle l'encre est éjectée. Au cours de l'éjection, les gouttes passent devant la caméra stroboscopique.

- Il est possible de modifier la forme du pulse de tension ou la valeur de la tension appliquée à chaque buse en temps réel au cours de cette phase et de visualiser l'effet de cette modification sur les gouttes à l'aide de la caméra.

- Si les caractéristiques des gouttelettes sont satisfaisantes (tension d'éjection, vitesse et forme) pour une buse donnée, en termes de morphologie et de trajectoire, cette buse est sélectionnée pour la phase d'impression. Une fois la sélection des buses effectuée, la tension appliquée à chacune est ajustée de manière à ce que les gouttes soient éjectées à la même vitesse pour toutes les buses. L'ensemble de ces réglages des

paramètres d'éjection est sauvegardé dans un fichier. Les buses sélectionnées pour la phase d'impression doivent être placées les unes à la suite des autres. Elles sont ainsi sélectionnées de manière à obtenir la plus grande plage de buses consécutives.

- Une fois les paramètres d'éjection (tension appliquée et buses actives) et les paramètres d'impression (motif à imprimer et espacement inter gouttes) définis, les fichiers associés au motif sont sélectionnés.

- Le substrat est positionné sur le plateau mobile et aspirant. Ce plateau permet de chauffer le substrat jusqu'à 60°C. A l'aide d'une seconde caméra, la procédure d'alignement du substrat est effectuée afin de définir avec précision le point d'origine de l'impression en prenant en compte un décalage lié à l'imprimante.

- Enfin le processus d'impression est lancé. Dans le cas d'impression de plusieurs couches successives, la première couche sera imprimée en intégralité avant de passer à l'impression de la couche suivante.

2.2 Les défauts d'impression

Pour obtenir les structures de test optimisées, une étude des facteurs du procédé jet d'encre sur la qualité des motifs fabriqués est nécessaire. Les différentes conditions d'impression, comme l'état d'éjection, la résolution et la température du substrat, doivent être fixées.

2.2.1 Absence d'éjection

L'absence d'éjection correspond à une situation où les jets ne sortent pas d'encre quelles que soient les conditions. Il y a deux raisons qui causent généralement ce phénomène. D'une part, le piégeage d'air dans le canal interne à la tête du jet d'encre qui annule ou atténue efficacement l'impulsion de jet. D'autre part, le séchage local de l'encre dans les buses. Afin de résoudre ce problème, une solution consiste à augmenter la tension appliquée au piézoélectrique qui commande le canal ou désactive le jet (ce qui sera pris en compte par le logiciel de commande de l'imprimante). Néanmoins, ce phénomène d'instabilité peut se produire pendant l'impression. Un exemple présenté dans la Figure II-29 montre que les positions (a) marquées en bleu sont causées par cette instabilité d'éjection et que les positions (b) marquées en rouge présentent un jet qui a été totalement obstrué pendant l'impression. Les

conséquences de ce phénomène sont la non-uniformité de l'épaisseur et la conductivité insuffisante du motif imprimé.

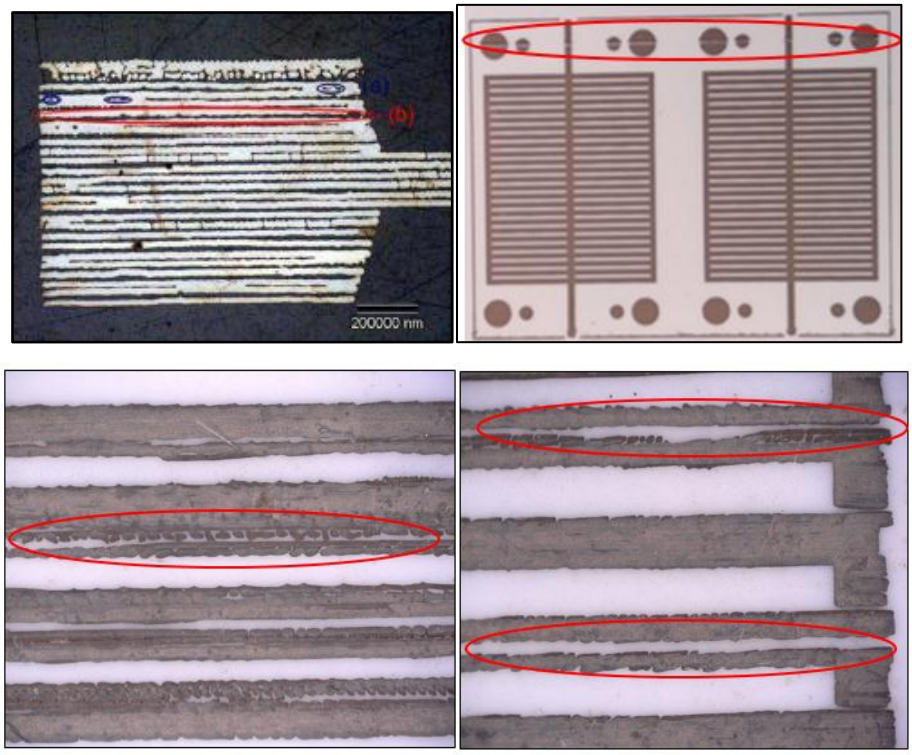
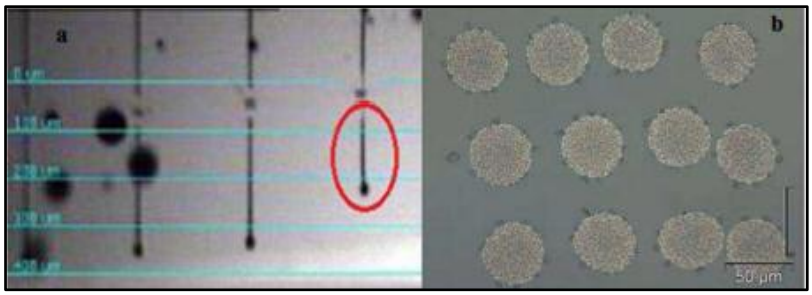


Figure II-29- Effets de l'absence d'éjection

2.2.2 Vitesses inappropriées

Avant de commencer l'impression et afin d'obtenir une vitesse constante et identique entre les jets, il faut régler la tension appliquée à chaque buse. Sinon, nous observons des variations sur les motifs imprimés et les gouttelettes correspondantes comme illustré par la Figure II-30, d'où des inhomogénéités et une mauvaise qualité d'impression. Sur la même Figure, la tension appliquée au quatrième jet est trop faible par rapport aux autres et doit être augmentée. D'où l'intérêt de régler tous les jets avec la même vitesse afin d'éviter ce phénomène. Pour ces raisons, nous devons passer par une étape de réglage des vitesses adaptées à nos conditions expérimentales.



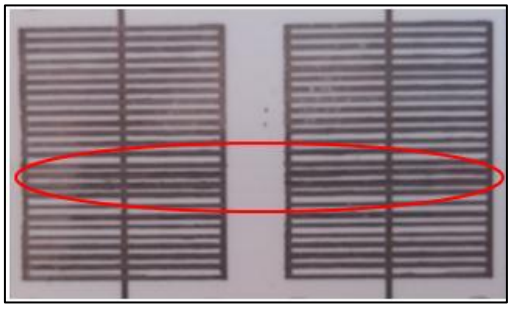


Figure II-30 - Mauvaise impression à cause des vitesses inappropriées [130]

2.2.3 Influence de la température

La température pendant le processus d'impression joue un rôle très important sur les dimensions. Lorsque la température de la plaque d'impression est augmentée, une diminution significative du diamètre moyen des gouttelettes est observée. Ce phénomène s'explique par le fait qu'à plus haute température, la vitesse d'évaporation s'accroit et la goutte dispose de moins de temps pour s'étaler. Ainsi, la taille des gouttelettes déposées est plus proche de celle à l'impact.

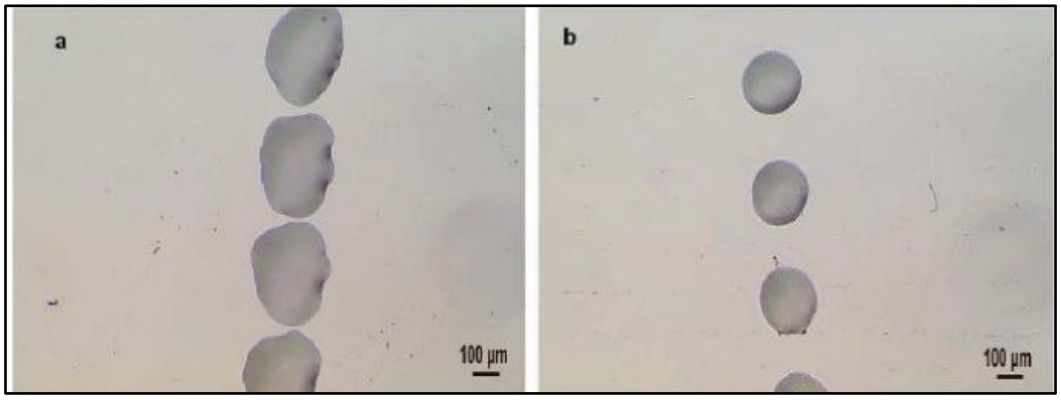


Figure II-31-Gouttelettes imprimées (a) sans chauffer la plaque (b) en chauffant la plaque à 60°C [130]

D'autres défauts sont observés au cours des essais d'impression provoquant une mauvaise qualité d'impression. La Figure II-32 présente les différents défauts d'éjection les plus fréquemment observés qui ne présentent pas tous les mêmes conséquences et les mêmes gravités.

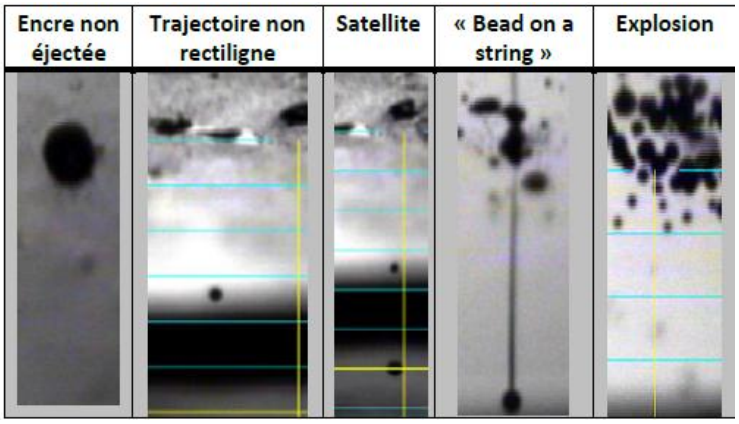


Figure II-32- Défaut d'impression observé au cours d'impression [131]

Parmi ces défauts, certains d'entre eux se corrigent par une simple modification des paramètres d'éjection, comme le problème de trajectoire ou le défaut de non éjection. Mais par contre pour les défauts de la goutte satellites et l'effet « bead on a string », qui signifie la formation d'un filet reliant la goutte à la buse après éjection, ils doivent être résolus par le changement de la composition de l'encre.

Quelques structures ont été fabriquées et testées sur différents types de substrats après avoir validé les étapes d'impressions. Elles sont présentées en Annexe 1.

Le tableau II-10 expose les outils et l'équipement utilisés durant ce travail de thèse.

Tableau II-10- tableau récapitulatif des outils et équipements utilisés

Equipement utilisé	• Imprimante à jet d'encre (Dimatix)
Pourquoi ?	▪ Impression rapide sans masque ▪ Compatible avec différents types d'encres ▪ Impression sur différents types de substrats
Encres utilisées	▪ Encre d'argent JSB-25 HV ▪ Encre sensible PEDOT : PSS-MWCNTs
Substrats utilisés	▪ Papier ▪ Kapton

Le tableau II-11 récapitule les performances que nous pouvons obtenir avec cet équipement et les encres en termes de précision de fabrication, notamment le gap ainsi que la dimension minimale.

Tableau II-11- tableau récapitulatif sur les performances d'impression

Précision de fabrication	±50 µm

Dimension minimale	130 µm
Gap minimal	150 µm

Pour conclure, tant que les paramètres d'impression sont optimisés et bien réglés et tant que l'encre est neuve et bien formulée, nous pouvons produire des motifs avec une bonne qualité d'impression. De plus, avec l'imprimante jet d'encre nous pouvons imprimer successivement le même motif en plusieurs exemplaires sur le même substrat après avoir établi les réglages sur un premier motif de test. Ceci permet de réduire les temps de production. Par contre quand l'encre et/ou la cartouche d'impression commencent à vieillir la production des structures sera perturbée par l'apparition de défauts. Pour ces raisons et afin d'éviter une perte de temps, il est préférable de faire toutes les fabrications dans la même période avec les mêmes paramètres une fois optimisés.

IX Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté succinctement la technologie d'impression jet d'encre ainsi que l'intérêt de son utilisation pour le prototypage rapide dans le cadre de notre travail de thèse.

Tout d'abord, nous avons exposé un état de l'art de la technologie d'impression jet d'encre, les différents modes de fonctionnement ainsi que quelques exemples d'applications innovantes réalisées.

Nous avons présenté par la suite l'équipement d'impression utilisé au cours de cette thèse avec ses principales fonctionnalités et les réglages à effectuer afin d'obtenir une meilleure qualité d'impression. Puis, la composition des encres pour qu'elles soient compatibles avec l'impression jet d'encre et les propriétés de celles que nous avons utilisées.

Puis, nous avons caractérisé les matériaux utilisés. En effet, nous avons déterminé la valeur de la permittivité et de la tangente de perte du substrat avec la méthode de la cavité et nous avons évalué les propriétés électriques des encres utilisées.

Finalement, nous avons détaillé les étapes du procédé de fabrication de nos dispositifs imprimés par jet d'encre, le protocole de réalisation des essais d'impression.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéressons à la conception d'un capteur de gaz à base de nanotubes de carbones, à la fabrication de ce capteur à l'aide de la technologie d'impression jet d'encre et à la mesure électrique des paramètres S ainsi que les mesures sous atmosphère gazeuse.

Chapitre III : Capteur RF de gaz – Fabrication et Test

I. Introduction

Dans ce travail de thèse, nous avons cherché à concevoir un capteur différentiel de gaz basé sur les variations des propriétés physicochimiques d'une couche sensible imprimée et comportant des nanomatériaux. Le principe de détection de ce capteur est basé sur la mesure différentielle du comportement en fréquence de deux transducteurs : l'un de référence (sans couche sensible) et le second sensible à la présence d'un gaz.

La détection différentielle repose sur la modification de la réponse en fréquence du coefficient de transmission et/ou de réflexion du transducteur sensible en présence d'une atmosphère gazeuse. Suivant cette réponse, il est alors possible d'établir une variation en fréquence par rapport à la référence. Ce décalage fréquentiel nous sera utile pour estimer la sensibilité du capteur par rapport au gaz à détecter.

Le choix du dispositif a été conditionné par tous les avantages et les inconvénients qu'apporte la technologie présentée dans le deuxième chapitre mais aussi par le cahier des charges imposé dans ce projet. Ainsi, nous avons dû tenir compte des conditions de test qui ont imposé la plage de fréquence de travail, et les dimensions limites du capteur imposées par celles de la cellule de test conçue au laboratoire IMS Bordeaux pour faire les mesures sur le banc de caractérisation sous gaz disponible dans ce laboratoire. A cela s'est ajoutée la prise en compte des caractéristiques physiques du substrat papier.

Dans ces conditions, le transducteur proposé est une structure passive, planaire et résonante fonctionnant dans la bande de fréquence 1 à 6 GHz. Le principe général du capteur différentiel imprimé par jet d'encre sur papier, est décrit sur la figure III-1. Le transducteur sensible contient une zone de PEDOT: PSS-MWCNTs, sensible aux gaz environnants. Les propriétés de ces matériaux ont été données au deuxième chapitre.

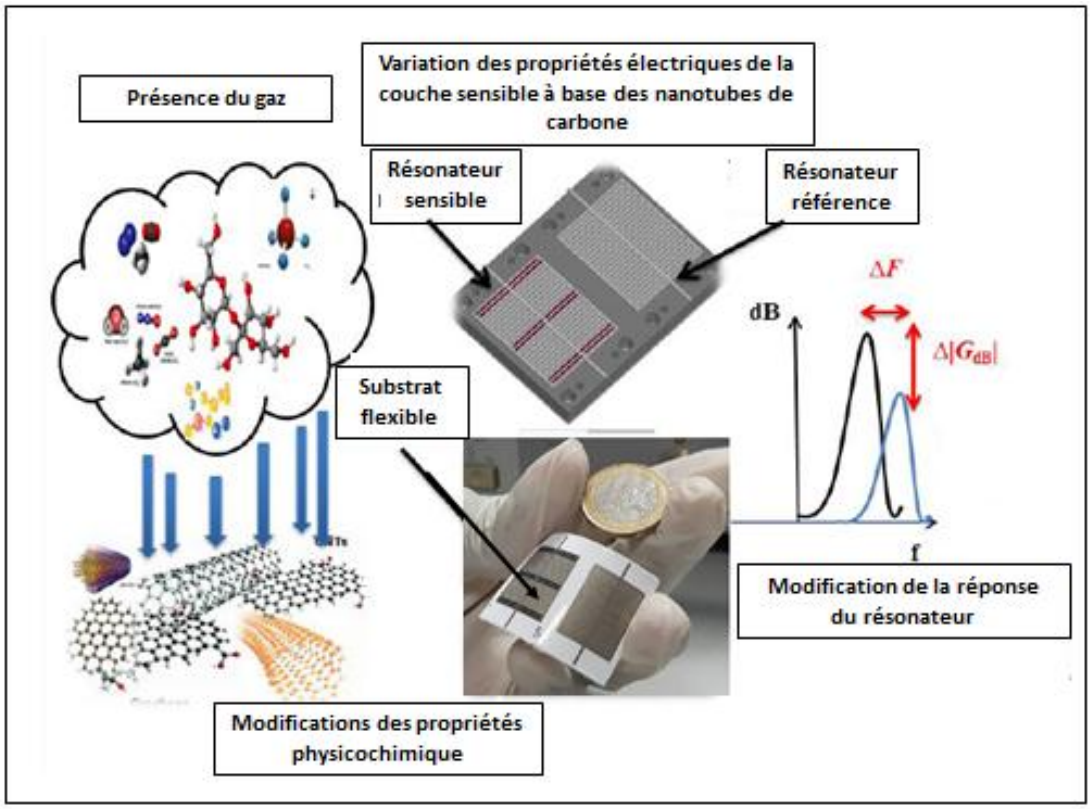


Figure III-1- Principe de fonctionnement du capteur de gaz chimique micro-ondes différentiel

Dans ce chapitre nous commencerons par étudier les bases de l'électromagnétisme impliquées dans la transduction microonde. Nous présenterons les différentes structures fabriquées et la structure finale du capteur développé. Ensuite nous présenterons la conception, la simulation et le principe de fonctionnement de cette structure.

Afin de vérifier le comportement de notre structure, un banc de mesure et une cellule de test sous gaz ont été développés par l'équipe de l'IMS. Ils seront exposés dans ce chapitre.

Nous terminerons par la caractérisation sous gaz de notre dispositif et par les résultats de détection. Ces résultats seront validés par des retro-simulations permettant d'évaluer la sensibilité de notre capteur.

II. Microondes et Propagation des ondes électromagnétiques

1. Résonateur micro-ondes différentiel

Le principe de la transduction hyperfréquence est basé sur le suivi de la variation des propriétés électriques (permittivité (ε), conductivité (σ), perméabilité (μ)) d'un milieu ou d'un matériau sensible sous l'effet d'une excitation électromagnétique dans la gamme hyperfréquence (300 MHz à 300 GHz) en présence de gaz (comme les capteurs chimiques

avec une couche sensible [132], [133]) ou en raison de changements physiques (comme des capteurs physiques mesurant la température ou la pression [134], [135]). La permittivité diélectrique est une grandeur complexe ($\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$) [136], [137] qui correspond à un paramètre de transduction majeur du fait de sa relation aux deux autres paramètres (σ et μ) et en raison de ses fortes variations de fréquence dans la gamme des hyperfréquences. En effet, toute interaction entre l'onde électromagnétique lors de sa propagation selon la structure géométrique du transducteur et le gaz (ou la grandeur physique cible) entraîne une variation des propriétés électriques du matériau qui conduit à une atténuation et/ou un déphasage des ondes transmises et réfléchies dans le résonateur. De même, le transducteur hyperfréquence est défini par sa géométrie qui peut être résistive, inductive et/ou capacitive, avec une influence majeure sur les caractéristiques du capteur, en fonction des paramètres sensibles du film et de leur variation.

2. Spectre électromagnétique et propagation

Dans le spectre électromagnétique présenté par la figure III-2, les hyperfréquences (ou microondes) se situent entre le rayonnement infrarouge et les radiofréquences. Dans cette zone, les longueurs d'onde sont comprises entre 1 cm et 1 m, ce qui est équivalent à 300 GHz et 300 MHz en fréquence. Dans la bande classique des fréquences proches de la centaine de MHz, la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des objets considérés ce qui est diffèrent de la bande des hyperfréquences. La propagation des microondes est similaire à celle de la lumière. Toute onde électromagnétique peut être réfléchie, absorbée ou transmise suivant les milieux de propagation considérés (métalliques, diélectriques à pertes ou sans pertes)

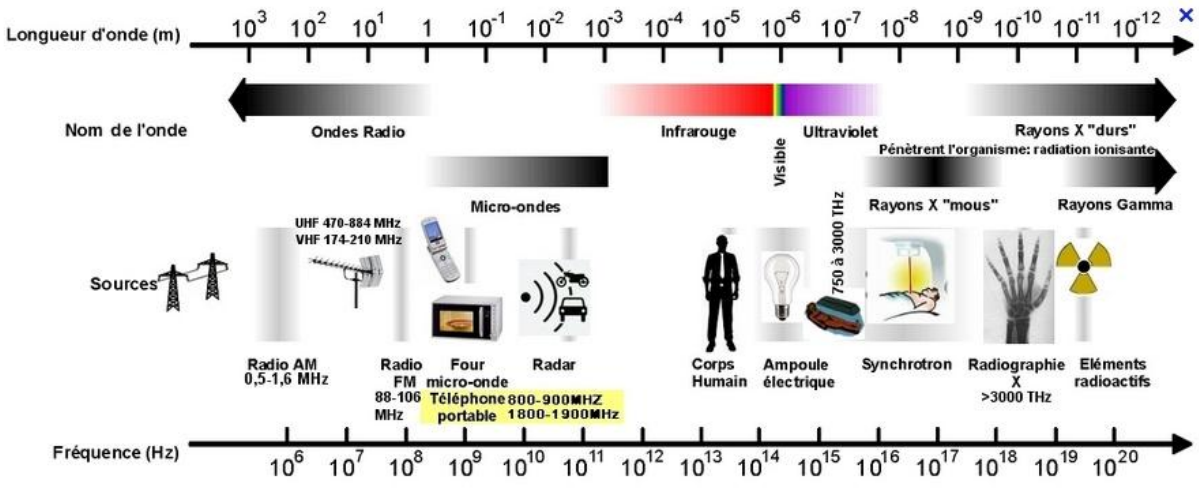


Figure III-2- Le spectre électromagnétique (2,45 GHz est la fréquence principale des bandes Industrielles pour les applications WiFi, Bluetooth, etc.) [138]

Au cours de sa propagation dans un milieu ou dans un matériau sensible, les caractéristiques électriques de l'onde électromagnétique évoluent. La transduction électromagnétique est basée sur le suivi de cette évolution.

Suivant la gamme de fréquences utilisées et les contraintes d'application différents supports de propagation planaires (technologies microruban ou coplanaire) ou volumiques (guides d'onde rectangulaires et circulaires) sont considérés.

Comme nous l'avons déjà dit, lors de ce travail de thèse nous avons considéré une technologie imprimée planaire. Elle regroupe les géométries telles que les circuits microruban classiques, les circuits coplanaires ou encore les lignes à fente (lignes slot). L'impression jet d'encre est très bien adaptée à la fabrication de circuits hyperfréquences planaires.

Une ligne de transmission est un ensemble de conducteurs acheminant un signal électrique d'un émetteur (ou source) vers un récepteur (ou charge). Elle est caractérisée par son impédance caractéristique, sa constante d'affaiblissement (qui précise les pertes dans la ligne), et la vitesse de propagation des signaux (qui dépend du diélectrique utilisé).

Les deux technologies de ligne planaire les plus souvent utilisées dans les circuits imprimés sont présentées par la figure III-3:

- **La ligne coplanaire (CPW)** [139], qui possède trois bandes métalliques et deux fentes : Un conducteur du signal séparé par un gap d'air de deux lignes de masse.
- **La ligne microruban** [140] **(ou microstrip)** qui est constituée par un substrat diélectrique métallisé sur la face arrière (le plan de masse) et un circuit métallisé sur la face avant.

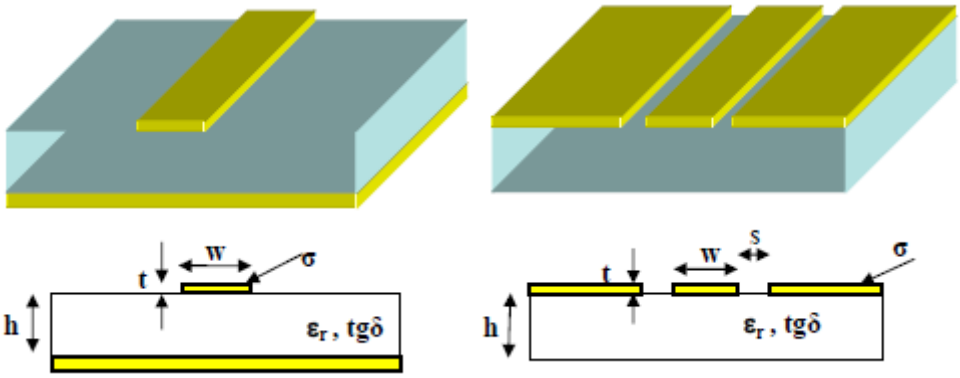


Figure III-3 -Lignes de transmission : technologies microstrip et CPW

Les propriétés électriques de ces lignes dépendent de : l'épaisseur de substrat (h), sa constante diélectrique (ε_r), sa tangente de perte (tgδ), l'épaisseur de métallisation (t), sa conductivité (σ) et des dimensions de largeur de ligne (W) et d'espace interligne S.

De nombreuses études ont montré qu'une telle ligne de transmission est le siège d'une onde se propageant en mode quasi-TEM (Transverse Electro-Magnetic), c'est-à-dire que les champs électrique et magnétique sont perpendiculaires à l'axe de la ligne selon lequel s'effectue la propagation. La figure III-4 décrit une coupe transversale d'une ligne microruban où le substrat confine les lignes de champ entre le plan de masse et la ligne de transmission.

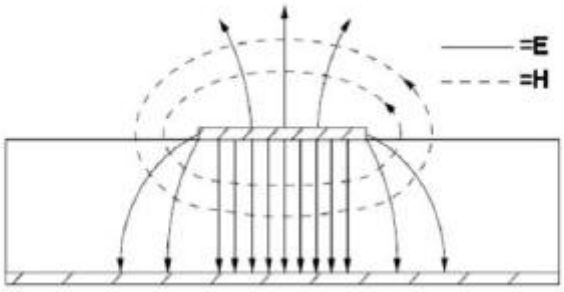


Figure III-4- Lignes de champs électriques (E) et magnétique (H) dans une ligne a micro ruban pour le mode fondamental quasi-TEM [141]

Dans le cadre de ces travaux, nous avons choisi de travailler en technologie microruban. Cette technologie nous parait la plus adaptée et la plus économique, pour une fabrication par impression jet d'encre en surface. A cet effet, nous avons choisi de modéliser et de concevoir nos structures dans cette technologie.

Plusieurs dispositifs de test, de différentes formes géométriques avec différents types de matériaux ou encore fabriqués avec différentes méthodes ont été étudiés. Seuls les résultats de simulation et les résultats expérimentaux les plus aboutis sont détaillés dans ce manuscrit de thèse. Pour commencer une première synthèse des structures fabriquées a été effectuée dans le but de réaliser des essais préliminaires sans atmosphère gazeuse dans une plage fréquentielle du DC à 6 GHz.

III. Synthèse sur les dispositifs fabriqués

Afin de répondre au besoin d'une mesure en réflexion/transmission, nous avons choisi de travailler avec la géométrie d'une ligne de transmission qui autorise une mesure de deux ports. Les dimensions de la cellule de mesure sous gaz impliquent une longueur maximale de 3,4 cm et une largeur maximale de 2,6 cm. Plusieurs modèles ont été conçus, simulés par le

logiciel de simulation électromagnétique 3D, HFSS (High Frequency Electromagnetic Field Simulation), fabriqués et mesurés.

1. Ligne de transmission

Parmi les premiers dispositifs testés, des lignes de transmission ont été réalisées pour effectuer des essais préliminaires et pour caractériser les matériaux utilisés. La structure de ces lignes est présentée sur la figure III-5.

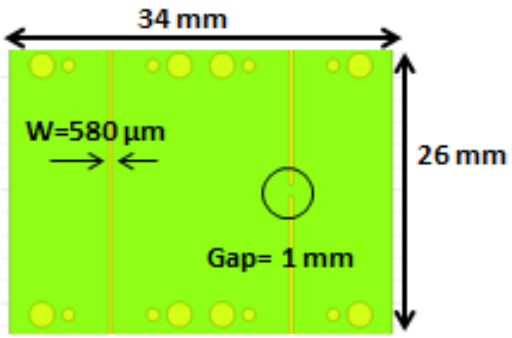


Figure III-5- Structure d'une ligne de transmission

Une première structure a été fabriquée par jet d'encre sur du papier de type Epson d'épaisseur 260 µm, de permittivité 3 (donnée constructeur), de tangente de perte de 0.08 (donnée constructeur) et imprimée avec de l'encre d'argent avec 2 couches d'épaisseur de 2 µm. Cette structure fabriquée décrite par la figure III-6 comporte une ligne microruban classique de référence et une ligne microruban qui comporte une zone sensible réalisée à l'aide d'un dépôt de 50 couches d'encre PEDOT : PSS-MWCNTs correspondant à une conductivité de 10^5 S/m déterminée par retro simulation en RF**.** Le nombre de couches imprimées a été optimisé par tests successifs afin d'obtenir une conductivité suffisante qui conduise à une transmission satisfaisante. La surface de la zone sensible est de 0.580 mm^2 (580µm x 1mm).

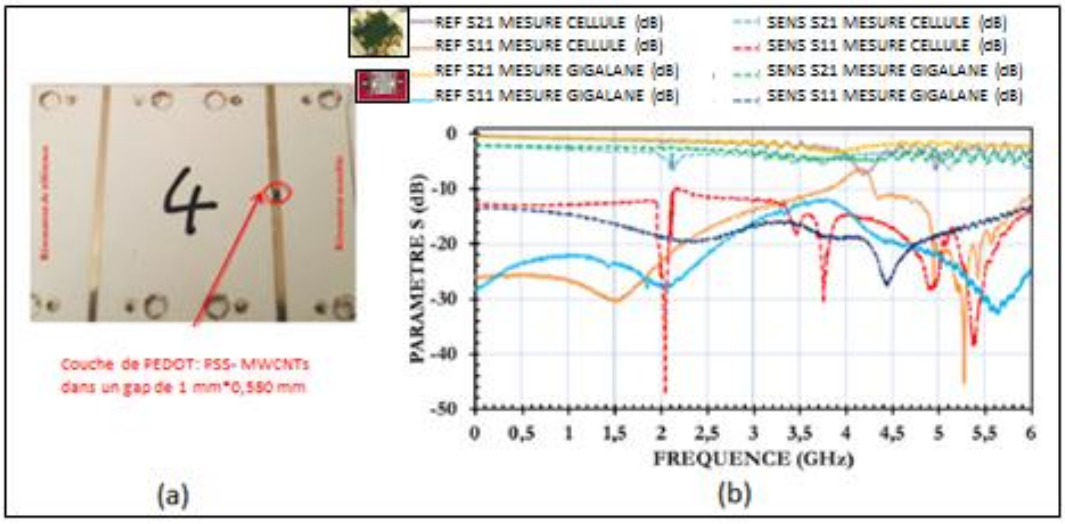


Figure III-6- (a) ligne de transmission imprimée sur papier et (b) mesure des paramètres S de la ligne

Les mesures des paramètres S sont effectuées dans des conditions normales (sans gaz) et présentées par la figure III-6 sur une plage fréquentielle du DC à 6 GHz. Ces mesures en transmission (S21) et en réflexion (S11) sont effectuées par les connecteurs GIGALANE et par la cellule de test qui seront présentés et détaillés dans la suite de cette thèse.

- Pour les mesures avec les connecteurs GIGALANE (figure III-6-b), nous constatons une bonne transmission sur toute la bande de fréquence ($S_{21} \approx$ -0.1 dB) pour la ligne de référence (courbe nommée REF S21 MESURE GIGALANE) ainsi qu'une réflexion au-dessous de -15 dB (en moyenne). Pour la ligne sensible (courbe nommée SENS S21 MESURE GIGALANE), une transmission est observée également un peu moins bonne que celle de la ligne de référence ($S_{21} \approx$ -0.2 dB). Cette différence est due à la faible conductivité des 50 couches de PEDOT : PSS-MWCNTs ($\sigma = 10^5$ S/m) par rapport à celle de l'Argent ($\sigma = 3.5*10^6$ S/m).
- Pour les mesures avec la cellule, ce paramètre en transmission S21 est du même ordre sur la bande de fréquence (du DC à 4 GHz). Au-delà, un pic de résonance à 4,2 GHz est apparu qui est probablement lié aux conditions de mesure et particulièrement à la cellule de test, conçue pour privilégier une connexion par contact repositionnable et pour aménager une chambre d'analyse confinant la vapeur de test sur le dispositif.

Une deuxième structure de ligne de transmission a été réalisée sur du Kapton® DuPont ™ 500 HN d'épaisseur 125 µm, de permittivité de 3.5 et de tangente de perte de 1.27 10^{-2} (données constructeur) avec de l'or d'épaisseur 400 nm déposé par photolithographie. Ce dépôt a été effectué par nos partenaires du laboratoire IEMN à Lille. Cette fabrication repose

sur un processus de transfert de formes géométriques sur un masque à la surface d'un substrat. Parmi les étapes les plus importantes impliquées dans le processus photolithographique nous citons : le nettoyage et la préparation de surface du substrat, la formation de la couche barrière, l'application de résine photosensible et l'exposition et le développement. Le dépôt de la couche sensible PEDOT : PSS-MWCNTs a été réalisé à XLIM par un dépôt de 50 couches par jet d'encre. La surface sensible est de 0.280 mm^2 (280µm x 1mm). La différence entre la structure réalisée sur papier et celle sur Kapton est la largeur au niveau des accès qui est différente de façon à maintenir une adaptation à 50 ohms pour les deux substrats. Un avantage du Kapton est qu'il a moins de pertes ($tg\delta = 0.0127$) par rapport au papier ($tg\delta = 0.08$). L'objectif ici est de tester le dépôt d'or ainsi que l'impression par jet d'encre du matériau sensible sur ce substrat.

La ligne de transmission fabriquée sur Kapton est décrite sur la figure III-7, ainsi que les mesures de ses paramètres S réalisées en utilisant la cellule de test.

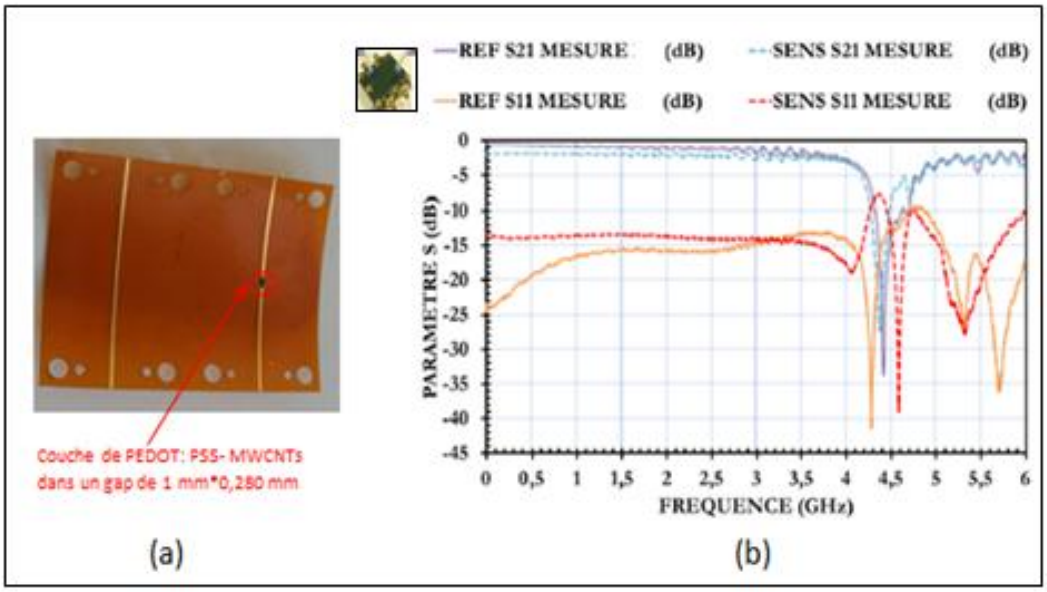


Figure III-7- (a) ligne de transmission fabriquée sur kapton et (b) mesure des paramètres S de la ligne

Les mesures de la ligne classique et de la ligne comportant une zone sensible présentent la réponse d'une ligne de transmission adaptée sur une plage de 0 à 4 GHz avec une transmission plus importante pour la ligne de référence que pour la ligne sensible. Au-delà de 4 GHz, nous observons la même résonance obtenue pour la ligne de transmission sur papier.

2. Résonateur à stub

Le résonateur à stub est la deuxième structure qui a été testée par impression jet d'encre en voie d'essais sous vapeurs exploitant le principe de perturbation d'une résonnance, la première structure ayant été développée pour la caractérisation des matériaux et la validation de la cellule de mesure. Le stub est en forme de serpentin. Cette forme répond à la compacité de la cellule de mesure conçue par le laboratoire IMS. En effet, pour une longueur (λ/4) le stub doit avoir une longueur de 84.5 mm (à 600 MHz) or la largeur de la cellule de test est de 26 mm ce qui justifie le choix de la forme en serpentin afin de pouvoir loger le résonateur à l'intérieur de celle-ci. Le stub est dimensionné pour produire une première résonance à 600 MHz (permettant d'envisager plusieurs résonances). Lorsque le tronçon de ligne en circuit ouvert correspond à un quart de longueur d'onde (inverseur d'impédance), la première résonance apparait, ce qui permet d'avoir un court-circuit virtuel qui sera ramené sur la ligne, provoquant une réflexion totale à l'entrée. Cette condition se reproduit pour tout multiple impair de cette fréquence, correspondant à une longueur électrique égale à (2.N+1).λ/4. Ces fréquences de résonances sont définies par la relation (5) en se basant sur le lien entre la longueur d'onde et la fréquence (1) ce qui va nous permettre de remplacer la longueur d'onde guidée (λ_g) par la longueur d'onde de la résonance (λ_r) (2).

$$\lambda_g = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\varepsilon eff}} = \frac{c}{f*\sqrt{\varepsilon eff}} \quad (1)$$

$$\lambda_r = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\varepsilon eff}} = \frac{c}{f_r*\sqrt{\varepsilon eff}} \quad (2)$$

$$L_l + L_0 - W_s = \frac{\lambda}{4} \quad (3)$$

$$f_r = \frac{c}{4*(L_l+L_0-W_s)*\sqrt{\varepsilon eff}} \quad (4)$$

$$f_{rn} = \frac{(2n+1)*c}{4*(L_l+L_0-W_s)*\sqrt{\varepsilon eff}} \quad (5)$$

Où L_l est la longueur réelle du stub, L_0 est la longueur équivalente de fin du stub ouvert, W_s est la largeur du stub telles que représentées sur la figure III-8 et c est la célérité de la lumière dans le vide ($c = 3.10^8$ m/s).

Ce résonateur a été fabriqué sur différents types de substrats. Le premier stub a été réalisé sur le même substrat papier Epson avec les propriétés constructeur données précédemment. Les dimensions de la structure décrite sur la figure III-8, sont : L_T = 26 mm, L_L = 15 mm, W = 0.6 mm, W_S = 0.6 mm, L_i = 0.6 mm, L_e = 1.8 mm.

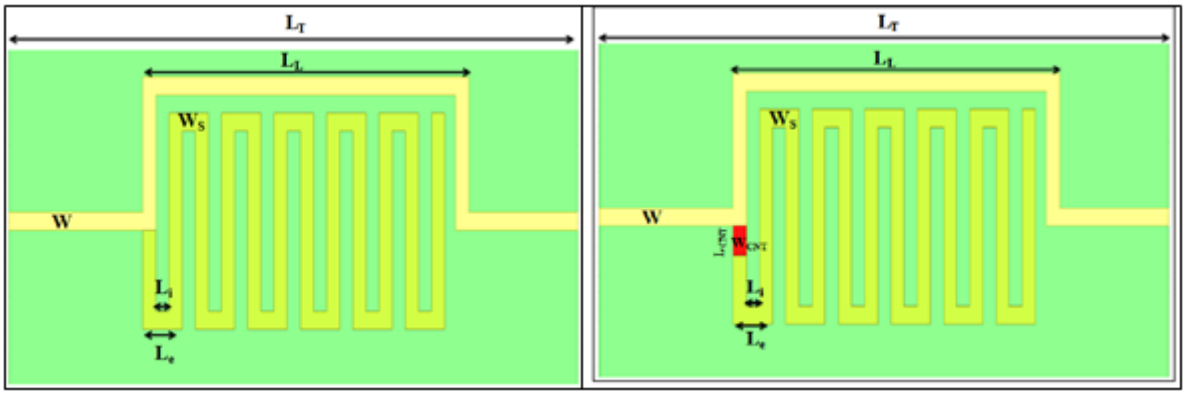


Figure III-8- design du résonateur à stub avec et sans couche sensible

La couche sensible a été imprimée par jet d'encre avec 50 couches de PEDOT:PSS-MWCNTs. Nous reprenons ici le nombre de couches optimisé précédemment et pour lequel nous obtenons une conductivité électrique de la couche sensible suffisante pour obtenir une transmission de l'onde satisfaisante aux fréquences de travail. La couche occupe une surface de 1 mm × 0,580 mm. La valeur 0.580 mm correspond à la largeur de la piste métallique adaptée à 50 ohms, ce qui donne une surface sensible de 0.580 mm^2. Le choix du positionnement de l'élément sensible a été effectué après avoir étudié la distribution des champs électromagnétiques au premier mode de résonance et présentée sur la figure III-9.

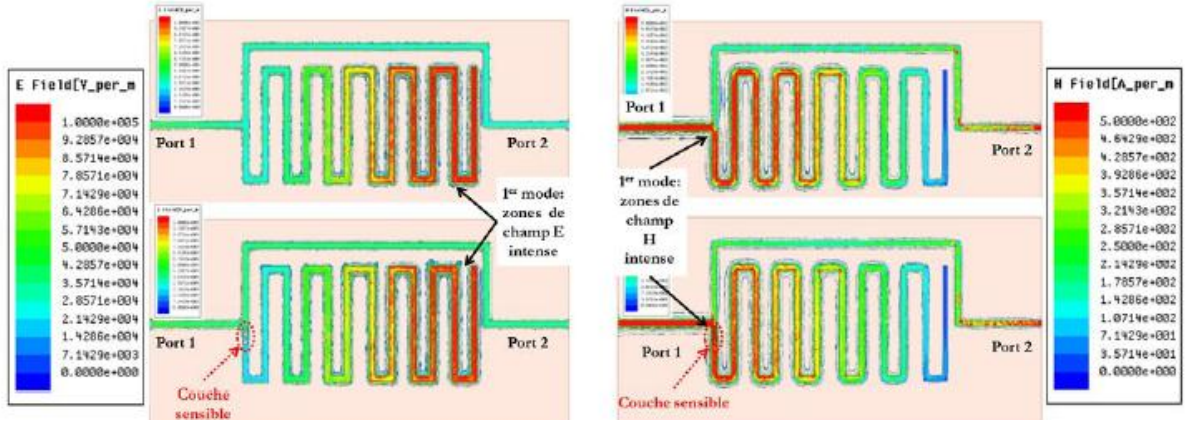


Figure III-9- Cartographie des champs E et H du résonateur à stub

Nous observons que le champ E est plus intense à la fin des stubs ouverts (condition limite de circuit ouvert) alors que le champ H est plus intense au niveau de la jonction du stub (condition limite de court-circuit) et des lignes d'accès. A partir de cette analyse, nous avons décidé de placer l'élément sensible au niveau de la jonction entre la ligne d'accès et le début du stub afin de favoriser l'interaction avec le champ H et le perturber.

Les mesures des paramètres S effectuées en atmosphère ambiante, sont présentées sur la figure III-10. Ces mesures comportent la mesure du résonateur de référence (courbes nommées REF…) et celle du résonateur à zone sensible (courbes nommées SENS…).

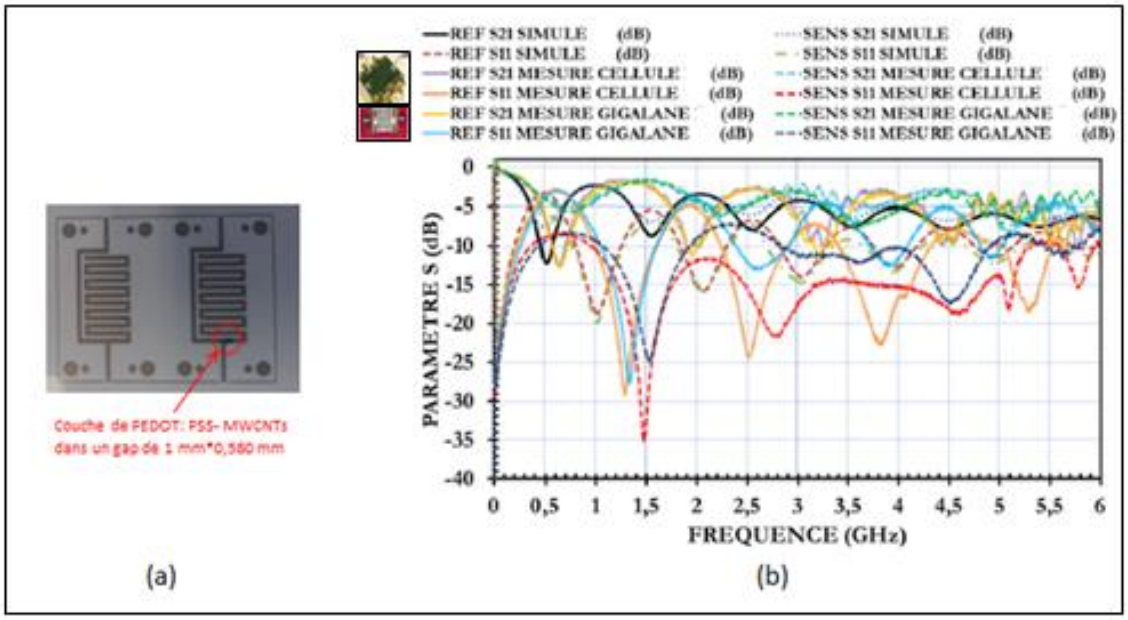


Figure III-10- (a) résonateur a stub imprimé sur papier et (b) mesure des paramètres S de la ligne

Dans la plage du DC à 6 GHz, nous observons l'apparition de plusieurs fréquences de résonance caractérisant les modes de résonances. Ces mesures sont globalement en accord avec les résultats trouvés en simulation avec une légère différence puisque ces simulations ont été réalisées avec la valeur constructeur de la permittivité du papier qui est égale à 3. De cette structure, nous nous intéressons au premier mode pour lequel nous mesurons un décalage de 120 MHz entre la fréquence de résonance du résonateur référence (0.633 GHz) et la fréquence de résonance du résonateur sensible (0.753 GHz). Ce décalage en fréquence résulte en particulier du procédé de fabrication (chevauchement des pistes en argent et du PEDOT:PSS-MWCNTs, différences des largeurs de pistes, etc.). Il conviendra par la suite d'optimiser ces phases de fabrication.

Pour réduire les pertes liées au substrat, la même structure (ligne avec stub) a été fabriquée par photolithographie sur le substrat kapton HN500. La figure III-11 présente le dispositif fabriqué ainsi que les résultats des mesures.

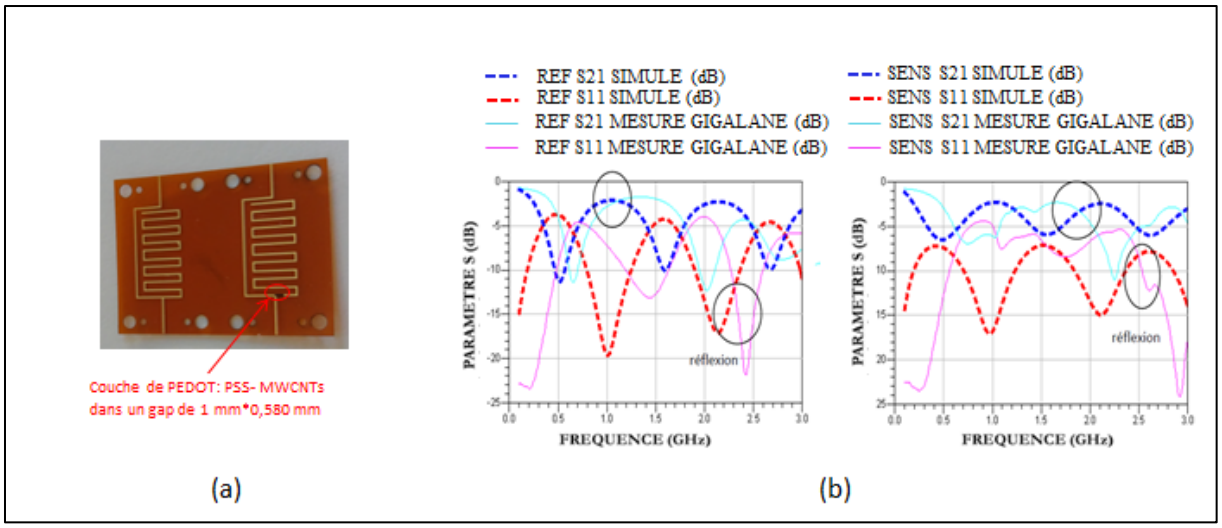


Figure III-11- (a) résonateur à stub fabriqué sur kapton et (b) mesure des paramètres S

La réponse électrique de la structure sur Kapton est identique à celle sur papier. Un shift de 27 MHz est observé entre les premiers maxima de réflexions de la structure de référence (0.645 GHz) et de la structure sensible (0.672 GHz). Ce shift peut être lié au même problème de chevauchement discuté précédemment. Nous observons globalement le même comportement fréquentiel entre la mesure et la simulation pour la structure de référence mais pour la structure sensible une perturbation est apparue au niveau des mesures qui peut être liée à l'élément sensible ou à la mesure.

Enfin, nos partenaires du laboratoire IEMN à Lille ont fabriqué par gravure mécanique et sur un autre type de kapton d'épaisseur 127 µm, de permittivité 3.4 et de tangente de perte 0.004, le même motif en cuivre avec une épaisseur de 18 µm. La couche sensible a été réalisée par jet d'encre à CINTRA avec 50 couches de PEDOT:PSS-MWCNTs dans une fente de 1 mm × 0,2 mm (qui correspond à l'adaptation 50 ohm de la largeur de ligne sur kapton) ce qui donne une surface sensible de 0.2 mm^2. La structure fabriquée et les mesures des paramètres S sont présentées par la figure III-12.

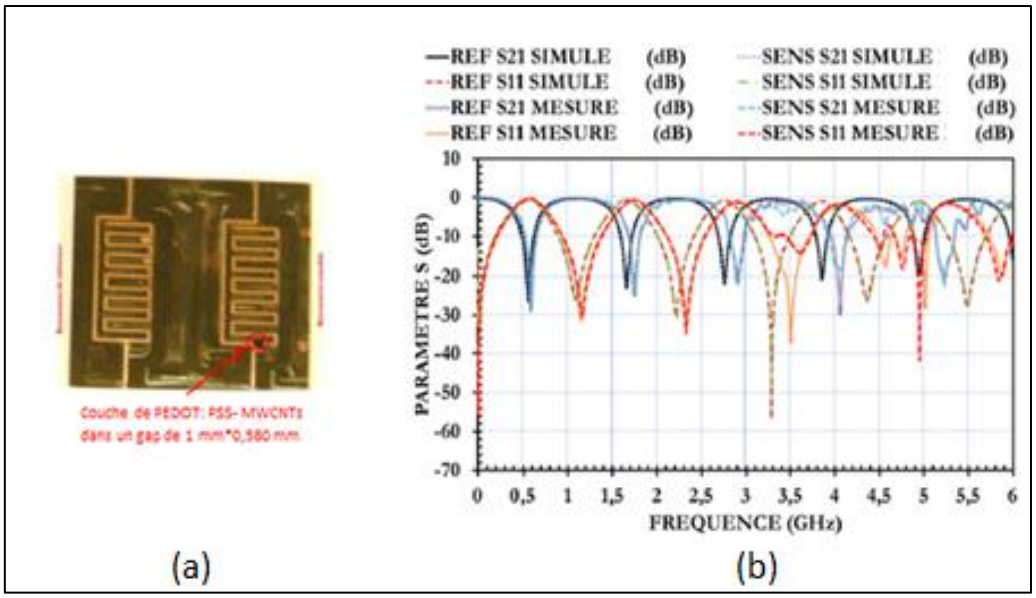


Figure III-12- (a) résonateur a stub fabriqué sur kapton par gravure et (b) mesure des paramètres S de la ligne

Un comportement similaire aux précédents est constaté ici avec moins de perturbations. Nous observons un shift de -3 MHz seulement entre la fréquence de résonance du résonateur de référence (0.582 GHz) et celle du résonateur sensible (0.579 GHz).

Pour conclure, les différents dispositifs étudiés, les lignes de transmissions et résonateurs à base de stub, nous ont permis d'effectuer des essais préliminaires et de valider la caractérisation des matériaux utilisés notamment les encres à l'argent et le PEDOT:PSS-MWCNTs. Différentes largeurs de pistes (0.2 mm, 0.280 mm et 0.580 mm) et différents substrats (papier, kapton) ont été considérés. L'influence du nombre de couches imprimées sur les performances électriques des structures a également été étudiée (nombre de couches pour les encres à l'argent et pour le PEDOT: PSS-MWCNTs conduisant à une conductivité électrique satisfaisante). Nous rappelons que pour l'encre à l'argent et avec deux couches nous obtenons des performances électriques suffisantes. Concernant le PEDOT : PSS-MWCNTs, nous pouvons obtenir une variation de la valeur de la conductivité suivant le nombre de couches (de 5 à 50 couches).

Dans le but d'optimiser la sensibilité du capteur que nous souhaitons développer, nous avons cherché à augmenter la surface sensible, tout en maintenant des performances électriques mesurables.

Si on suppose que la ligne de transmission rayonne, elle ne focalise pas les champs électromagnétiques en un point précis. Si on parle d'une transmission totale de l'information

par la ligne, on parle d'une ligne adaptée. Dans ce cas idéal, le coefficient de transmission S21 de la ligne est égale à 1 (soit 0 en dB), ce qui n'est pas optimal dans le cas d'une application capteur puisqu'il n'y a pas de zone exploitable sur le spectre. Afin de créer des zones exploitables sur le spectre, une solution consiste à créer des discontinuités sur la ligne au niveau desquelles sera induite une augmentation de la concentration des champs électromagnétiques. Ces zones de discontinuité sont ainsi idéales pour déposer le matériau sensible et ainsi favoriser la sensibilité du capteur dans son ensemble. Dans ce but, nous avons cherché à renforcer l'interaction entre les champs électromagnétiques et le matériau sensible en augmentant le nombre global de discontinuités du transducteur qui se comportera alors en fréquence comme un résonateur hyperfréquence. La structure résonnante est décrite sur la figure III-13 a été proposé dans le cadre du travail de thèse de P.Bahoumina [142]. Nous présentons par la suite son principe de fonctionnement et ses caractéristiques en tant que capteur de gaz.

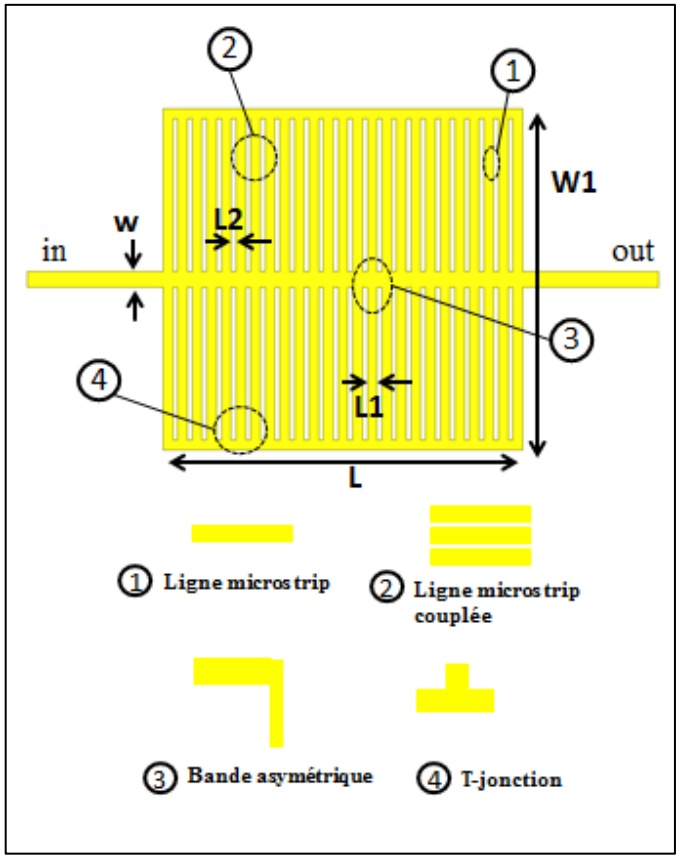


Figure III-13- Géométrie de notre structure planaire résonnante

Nous avons considéré deux dispositifs D1 et D2 issus de cette structure. Chacun de ces dispositifs correspond à une fonction donnée.

IV. Conception et simulation de deux structures test D1et D2

Chaque structure D1 et D2 comprend deux résonateurs où chaque résonateur est constitué de deux réseaux en parallèle de 50 électrodes. La géométrie et la configuration du premier prototype réalisé D1 sont présentées par la figure III-14. La taille du dispositif D1 doit satisfaire aux dimensions de la cellule de test sous gaz qui sont : W_{sub}=34 mm * L_{sub}=26 mm. La distance entre le résonateur de référence et le résonateur comportant la zone sensible est de 18 mm. Cette distance a été optimisée par simulation électromagnétique afin d'éviter un couplage direct entre les deux résonateurs. La largeur de chaque résonateur (W_1) est de 14 mm et sa longueur principale (L) de 17,2 mm, la largeur de chaque ligne d'accès (W) est de 0,5 mm, pour obtenir une adaptation d'impédance de 50 Ω en considérant un substrat papier. Dans cette étude, nous utilisons comme substrat le papier que nous avons caractérisé dans le deuxième chapitre. Nous verrons à la fin de ce chapitre que ces caractérisations présentées précédemment et notamment l'évolution de la permittivité au cours du procédé de fabrication (influence de la température) nous permettront, par rétro-simulations, de comprendre et de justifier le comportement en fréquence des structures considérées.

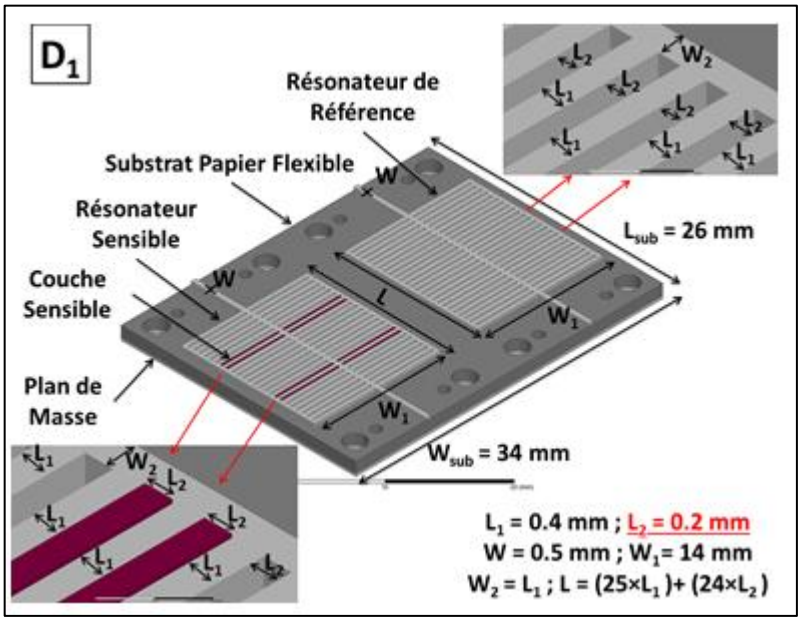


Figure III-14- Géométrie du dispositif D1 [143]

L'ensemble des dimensions des dispositifs ont été obtenues par simulations électromagnétiques sous HFSS afin d'optimiser le fonctionnement du résonateur dans la plage fréquentielle de 1 à 6 GHz. Cette plage de fréquence est imposée par le banc de mesure sous gaz.

Dans un premier temps, lors de la phase de conception initiale, nous avons considéré les données du constructeur du papier, soit : épaisseur de 260 µm, permittivité 3 (avant impression) et tangente de perte de 0.08. L'argent est utilisé comme matériau conducteur avec une valeur de conductivité de $3.5*10^6$ S/m et une épaisseur de 2 µm soit l'équivalent de 2 couches.

Les dimensions données sur la figure III-14, conduisent à un résonateur de référence produisant son premier mode de résonance autour de 2,5 GHz. Compte tenu de la topologie du résonateur et de la technologie planaire considérée, ce premier mode apparaît lorsque la taille totale du résonateur est voisine de la moitié de la longueur d'onde guidée ($\lambda_g/2$). Cette condition est répétée pour tous les (n) multiples de cette longueur d'onde guidée, soit à (n) × (λ_g / 2) avec n ≥ 1. Les fréquences de résonance (f_{rn}) correspondantes sont définies par la relation (7) [144] qui est établie en fonction du lien entre la longueur d'onde guidée et la fréquence (8) [144]. Cette relation est déduite de la fréquence de résonance lorsque la longueur d'onde guidée (λ_g) est remplacée par la longueur d'onde de résonance (λ_r) dans l'équation (9). Dans le cas de ce dispositif, la longueur d'onde de résonance (λ_r) et la taille du résonateur sont liées par la relation (10) [144].

$$fr = \frac{c}{2*(W1+L-W)*\sqrt{\varepsilon eff}} \quad (6)$$

$$frn = \frac{n*c}{2*(W1+L-W)*\sqrt{\varepsilon eff}} \quad (7)$$

$$\lambda g = \frac{\lambda 0}{\sqrt{\varepsilon eff}} = \frac{c}{f*\sqrt{\varepsilon eff}} \quad (8)$$

$$\lambda r = \frac{\lambda 0}{\sqrt{\varepsilon eff}} = \frac{c}{fr*\sqrt{\varepsilon eff}} \quad (9)$$

$$(W1 + L - W) = \frac{\lambda r}{2} \quad (10)$$

Où : L est la longueur réelle du résonateur, W_1 est la largeur réelle du résonateur, W est la largeur de la ligne d'excitation et c est la célérité de la lumière dans le vide ($c = 3.10^8$ m/s).

Les paramètres S en module et en phase du résonateur de référence sans couche sensible du dispositif D1 avec deux modes de résonance dans la plage de fréquence de 1 à 6 GHz sont présentés sur la figure III-15.

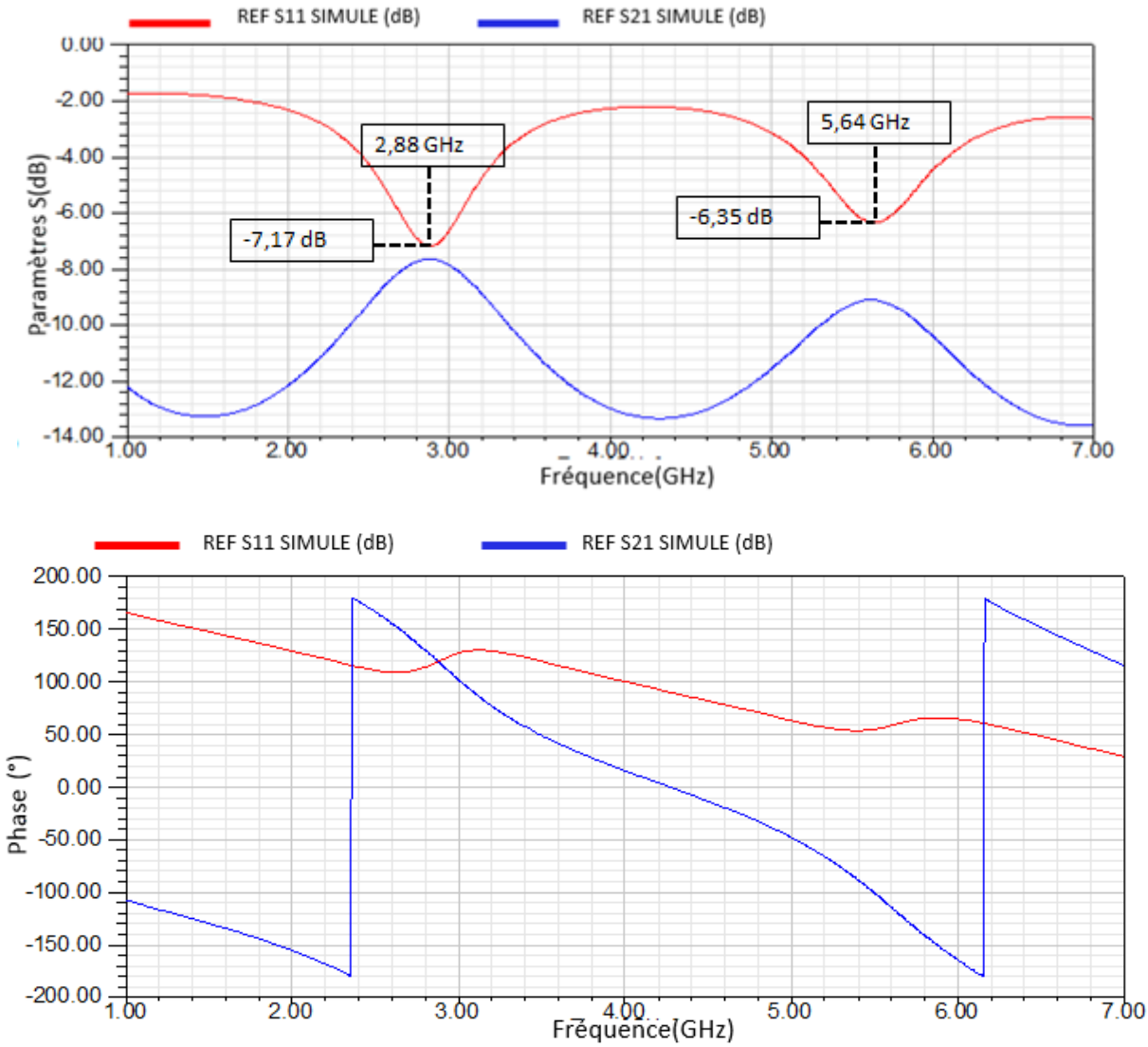


Figure III-15- Simulation des paramètres S et de la phase du dispositif D1 du résonateur sans couche sensible

Nous observons le premier et le second mode du résonateur de référence D1, à 2,88 et 5,64 GHz avec respectivement, un facteur de qualité Q_D1_Ref de 4,1 et 8,6 à -3 dB du minimum de pertes d'insertion.

Pour comprendre le mode de fonctionnement de cette structure, nous avons fait varier le gap entre les lignes microstrip (L2) ainsi que la largeur de ces lignes (L1). Les résultats de simulations du comportement fréquentiel du résonateur en fonction des variations de ces deux paramètres sont respectivement présentés par les figures III-16 et III-17.

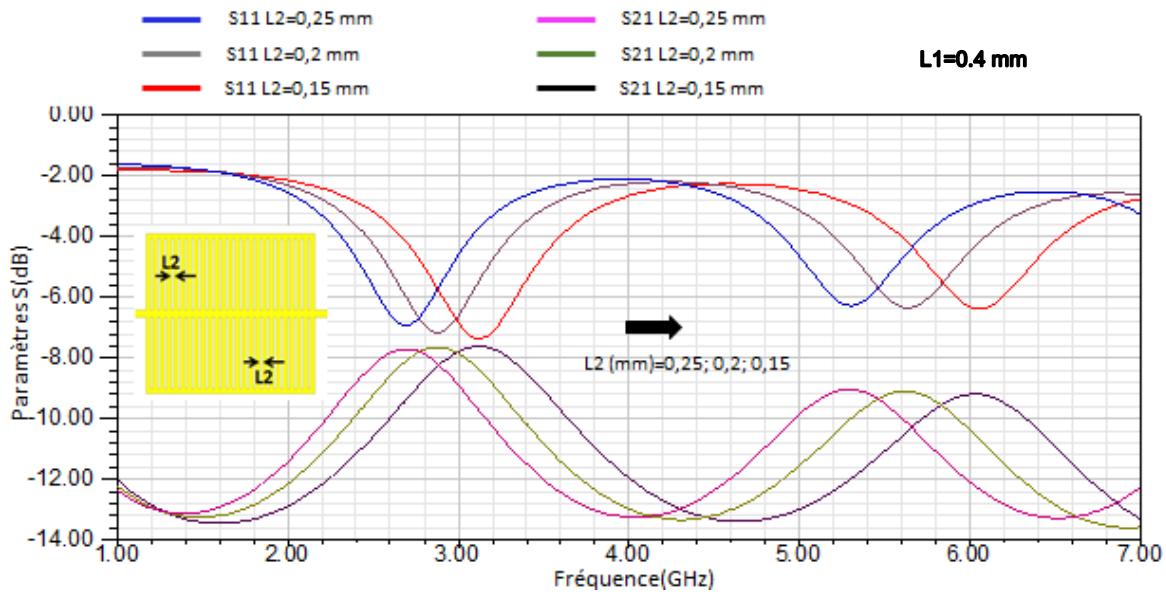


Figure III-16- Etude de la variation du gap (L2)

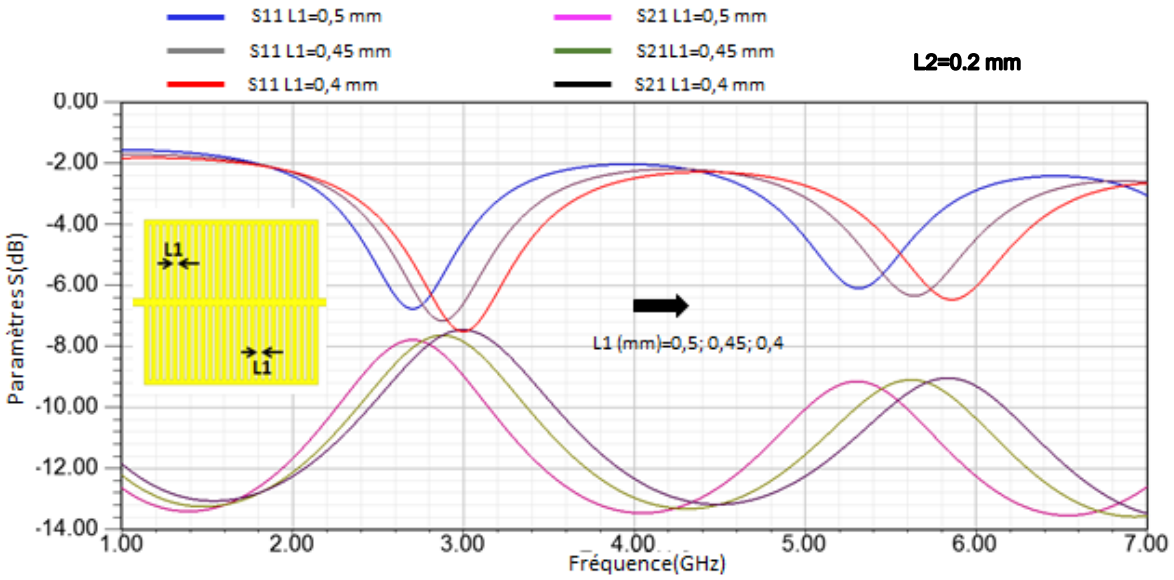


Figure III-17- Etude de la variation de la largeur (L1)

Nous pouvons remarquer qu'une diminution du gap (d'où une diminution de la taille globale du résonateur) entraine une augmentation vers les hautes fréquences. Le même comportement est constaté en faisant varier la largeur des pistes métalliques. Par conséquent et avec cette structure, nous pouvons travailler dans toute la plage de 1 à 6 GHz en présence de deux modes de résonances. Nous remarquons également que le niveau de S21 est faible vu les pertes liées au substrat papier.

Parallèlement, un second prototype D2 a été étudié. La différence entre les résonateurs D1 et D2 est liée à la largeur du gap (L2) entre deux électrodes successives : le gap initialement prévu de 200µm pour D1 a été augmenté à 300µm pour D2 pour permettre, comme nous le verrons dans la suite, d'accroitre la surface sensible des résonateurs et surtout pour faciliter la fabrication. Pour rappel la limite de fabrication des gaps est de 100 µm (cf Chapitre 2).

La géométrie et la configuration du deuxième prototype réalisé D2 sont présentées par la figure III-18. La simulation électromagnétique du comportement en fréquence de D2 est effectuée en considérant les mêmes propriétés des matériaux que celles prises pour l'étude de D1.

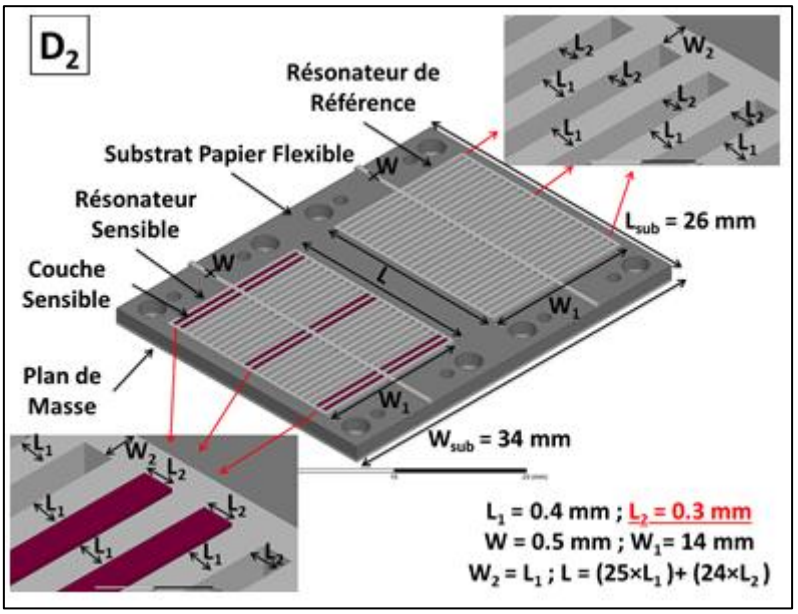


Figure III-18- Géométrie du dispositif D2 [143]

Les résultats de simulations des paramètres S en module et en phase du résonateur de référence sans couche sensible du dispositif D2 sont illustrés sur la figure III-19.

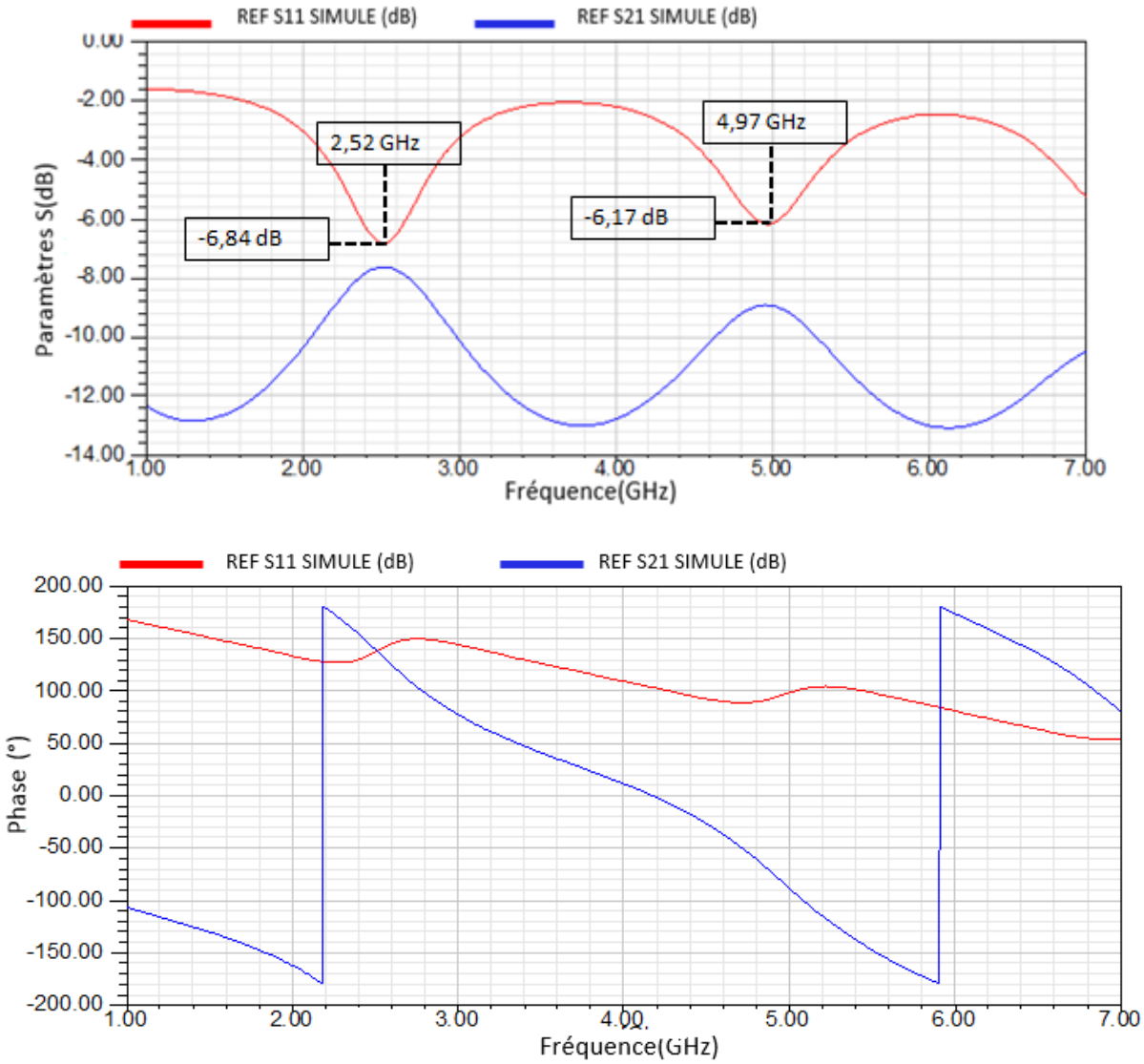


Figure III-19- Simulation des paramètres S en module et en phase du dispositif D2 du résonateur sans couche sensible

La figure III-19 montre les paramètres S du dispositif D2 simulés avec deux modes de résonance dans la plage de fréquence de 1 à 6 GHz. Nous observons que le premier et le second mode du résonateur de référence de D2 sont proches de 2,52 et 4,97 GHz avec respectivement, un facteur de qualité Q_D2_Ref de 2,81 et 4,71.

V. Principe de fonctionnement du transducteur, Étude du positionnement de la couche sensible et de la sensibilité

1. Principe de fonctionnement et étude de positionnement de la couche sensible

Pour rappel, la zone sensible du résonateur est définie par une couche de nanomatériau dont les propriétés physiques sont sensibles aux gaz environnants. Le principe de fonctionnement du transducteur est de venir perturber dans cette zone, la distribution des champs électromagnétiques à la résonance. Cette perturbation viendra alors décaler en fréquence la fréquence de résonance du mode considéré. Un des enjeux pour obtenir une sensibilité aux gaz, est d'optimiser cette zone sensible (localisation et caractéristiques de la couche sensible).

Les distributions des vecteurs champs électrique $\vec{E}$ et magnétique $\vec{H}$ aux 2 modes de résonance de la voie de référence du dispositif D2 sont représentées sur la figure III-20.

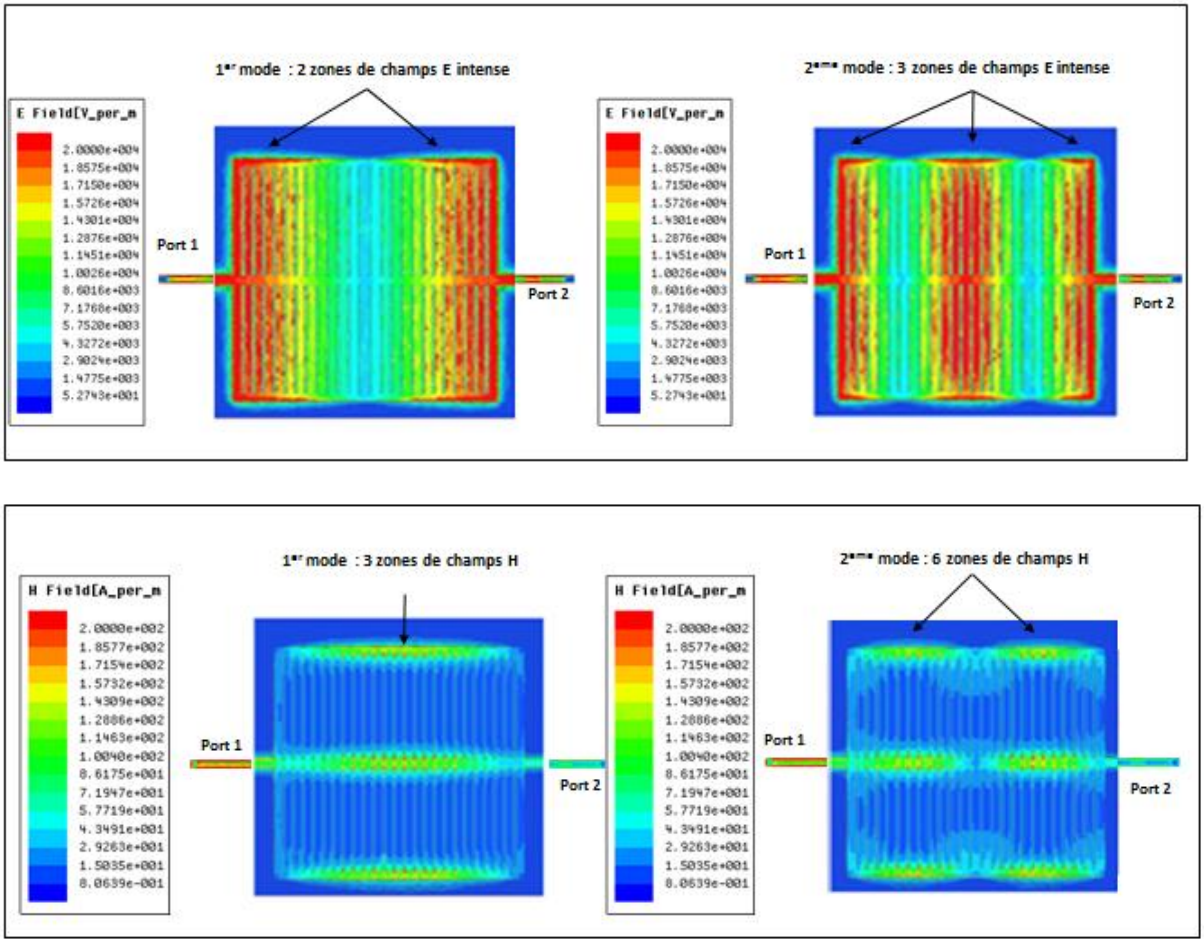


Figure III-20- Cartographie des champs E et H pour les deux modes du résonateur de référence

A partir des équations de propagation du champ électrique (11) et du champ magnétique (12) dans un milieu, qui sont déduites des équations de Maxwell [145], il est montré que la variation de l'onde électromagnétique dépend de la perméabilité magnétique (μ), la permittivité électrique (ε) et la conductivité électrique (σ) du milieu de propagation des ondes. De plus, dans notre cas, la perméabilité magnétique de la couche sensible est considérée égale à 1 puisque cette couche n'est pas magnétique. Par conséquent, les perturbations des champs EM dépendent uniquement de (ε) et (σ). Ainsi, dans le domaine fréquentiel considéré, (ε) et (σ) sont des grandeurs complexes [146], liées par l'équation (13), de sorte qu'à la fin tous les changements peuvent être directement exprimés en fonction de la variation de (ε) ou de (σ).

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu\sigma \frac{\overrightarrow{\partial E}}{\partial t} + \mu\varepsilon \frac{\overrightarrow{\partial^2 E}}{\partial t} \quad (11)$$

$$\nabla^2 \vec{H} = \mu\sigma \frac{\overrightarrow{\partial H}}{\partial t} + \mu\varepsilon \frac{\overrightarrow{\partial^2 H}}{\partial t} \quad (12)$$

$$\varepsilon^* = \frac{\sigma^*}{\mathrm{i}w\varepsilon 0} \quad (13)$$

Après avoir étudié la répartition des champs électromagnétiques pour le résonateur de référence de D2 sur les 2 premiers modes, nous avons décidé de travailler avec deux types de configurations différentes : une première où le champ E est intense et une seconde où le champ H est intense. Notons ici, que pour le résonateur de référence de D1, nous obtenons bien entendu, les mêmes configurations de champs sur les mêmes modes.

2. Étude de sensibilité du dispositif D1

La seconde voie du dispositif D1 est définie par un résonateur comportant une zone sensible constituée de 8 bandes de 10 couches de PEDOT : PSS-MWCNTs de valeur de conductivité électrique équivalente de 66.10^3 S/m caractérisée au deuxième chapitre. Ce nombre de couches a été optimisé pour obtenir une sensibilité suffisante qui se traduira par un décalage fréquentiel sous gaz. Le résonateur sensible présente les mêmes dimensions que le résonateur référence.

Ces bandes sont déposées dans les gaps de 200 µm des 6 zones où le champ H est intense sur le 2ème mode de résonance. Cette configuration contribue à favoriser les interactions avec le champ magnétique et introduit un effet de perturbation inductive

supplémentaire en présence de gaz. L'emplacement de la couche sensible sur le dispositif D1 est montré sur la figure III-21.

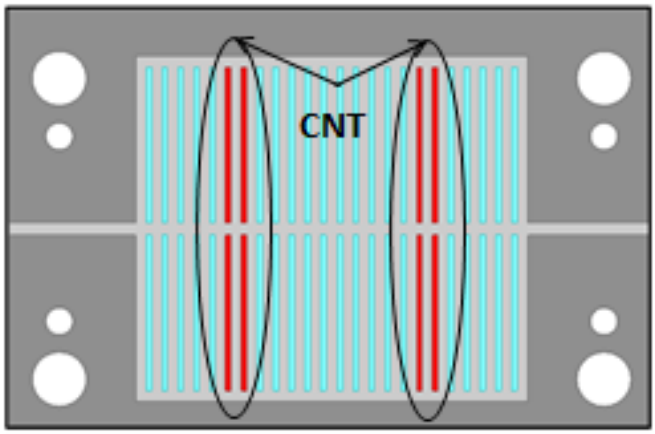
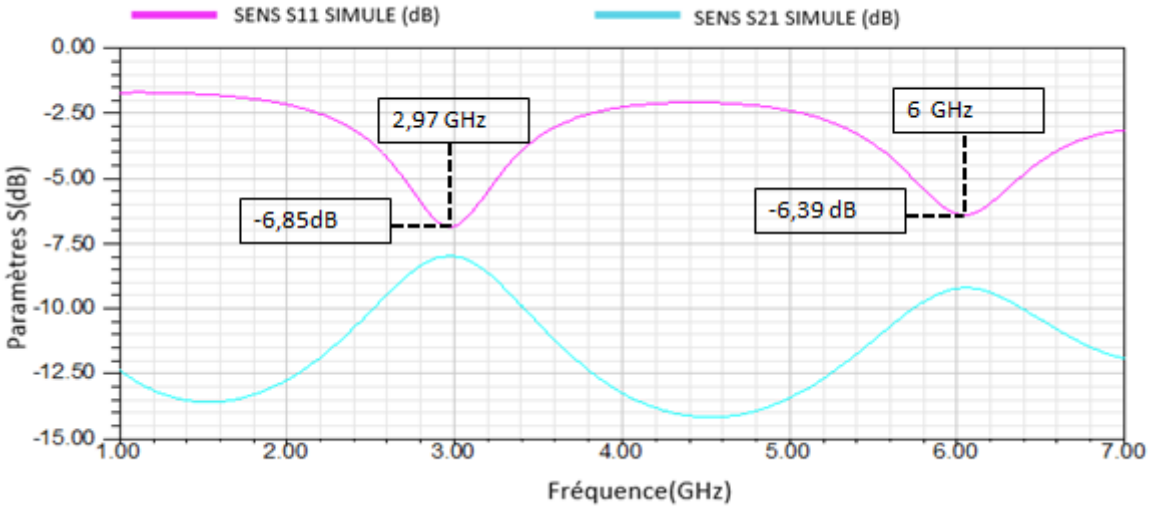


Figure III-21- Positionnement de la couche sensible sur le dispositif D1

Les résultats de simulation des paramètres S en module et en phase du dispositif D1 du résonateur avec les couches sensibles sont présentés sur la figure III-22.



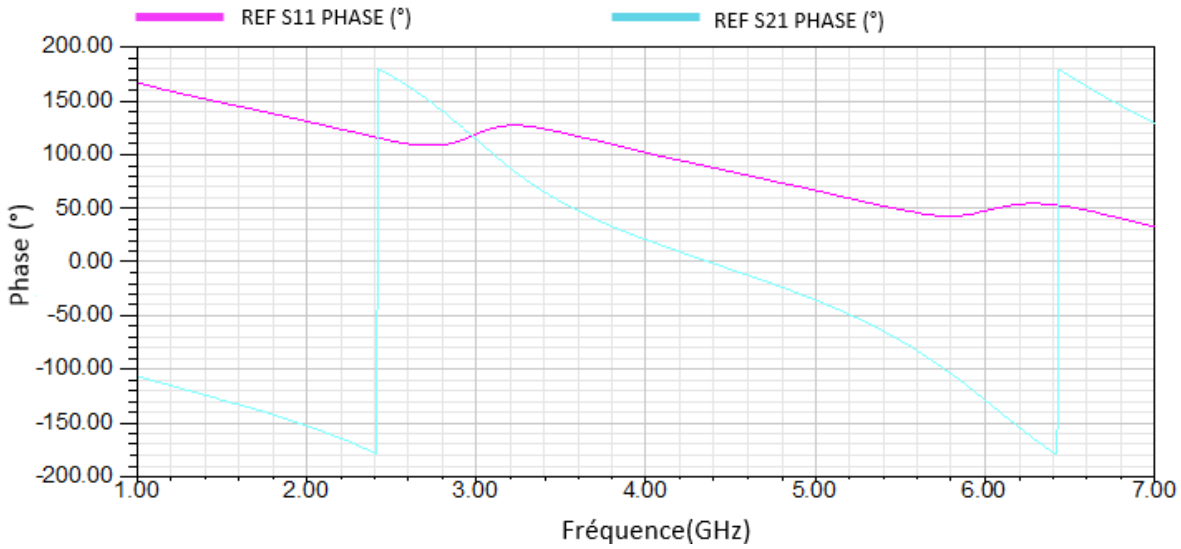


Figure III-22- Simulation des paramètres S en module et en phase du dispositif D1 du résonateur avec couche sensible

Cette figure présente les paramètres S du dispositif D1 ainsi que la phase simulée avec deux modes de résonance dans la plage de fréquence de 1 à 6 GHz. Nous observons le premier et le second mode du résonateur sensible de D1 à 2,97 et 6 GHz avec respectivement un facteur de qualité Q_D1_Sens de 4,2 et 8,9. En comparant au résonateur de référence, un décalage de 90 MHz pour le premier mode de résonance et un décalage de 360 MHz au niveau du deuxième mode de résonance dû à la présence des 10 couches de PEDOT : PSS-MWCNTs.

Pour estimer le comportement du résonateur en présence de gaz, des simulations ont été effectuées en faisant varier la valeur de conductivité du matériau sensible dans la gamme de ± 10%, qui correspond typiquement à la variation de conductivité mesurée pour le même type de matériau (PEDOT : PSS-MWCNTs) dans des conditions d'utilisation similaires en présence de gaz comme le montrent les références [147] [148].

Les résultats des simulations du résonateur avec une variation de ± 10% de la conductivité pour les modèles à 10 couches sont présentés sur la Figure III-23. Dans ces cas, les variations de fréquence sont d'environ 10 MHz pour le premier mode (2,97 GHz ± 10 MHz) et 10 MHz pour le second mode (6 GHz ± 10 MHz). Nous constatons que les deux modes sont globalement affectés à l'identique pour une même variation de la conductivité de la zone sensible.

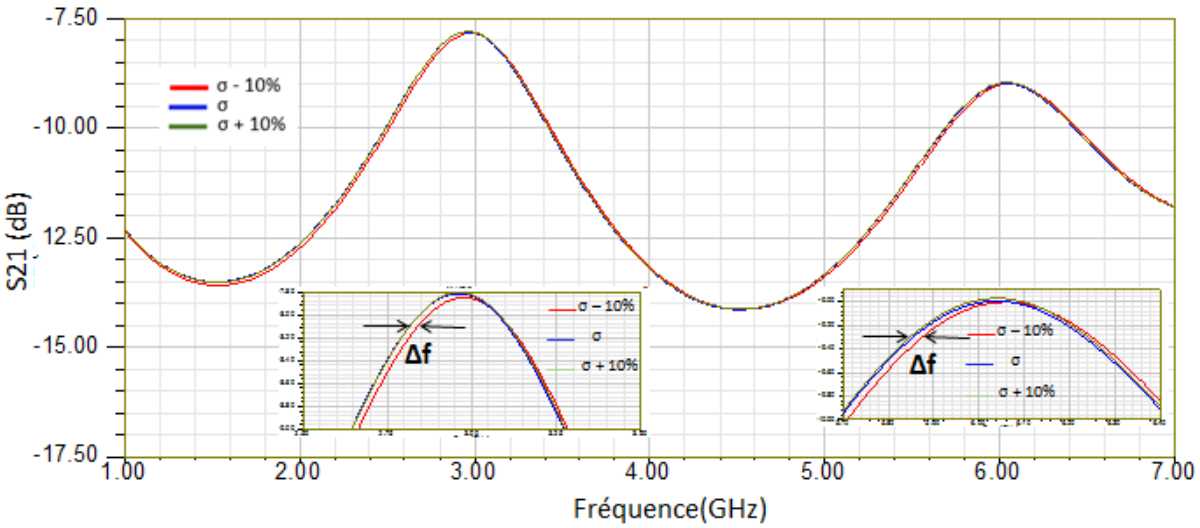


Figure III-23- Simulation des paramètres S du dispositif D1 avec une variation de la conductivité ± 10%

3. Étude de sensibilité du dispositif D2

Comme affiché par la figure III-24, la voie sensible du dispositif D2 est constituée de 12 bandes de 5 couches de matériau sensible. La valeur de conductivité pour 5 couches est égale à 50.10^3 S/m. Ces couches sont déposées dans les gaps de largeur 300 µm, relatifs aux 3 zones où le champ E est le plus intense pour le second mode de résonance. Nous cherchons ici à favoriser les interactions avec le champ E et créer ainsi un effet de perturbation capacitive. A l'aide de simulations électromagnétiques, nous avons optimisé le nombre de couches de PEDOT : PSS-MWCNTs dans le but d'obtenir une sensibilité significative.

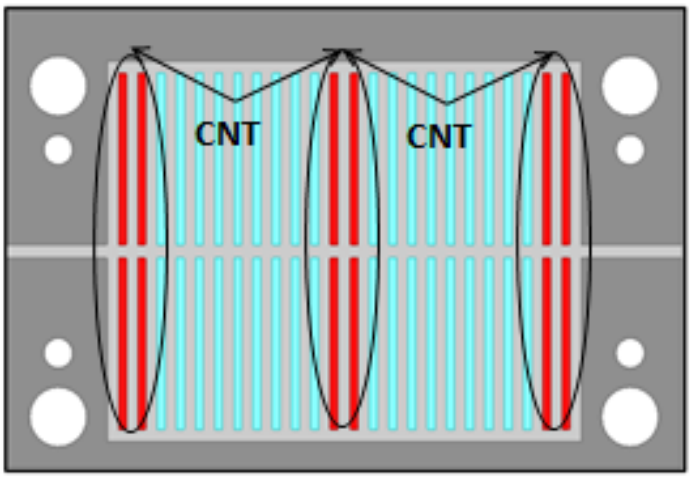


Figure III-24- Positionnement de la couche sensible sur le dispositif D2

Les résultats des simulations des paramètres S en module et en phase du dispositif D2 du résonateur avec les couches sensibles sont présentés sur la figure III-25.

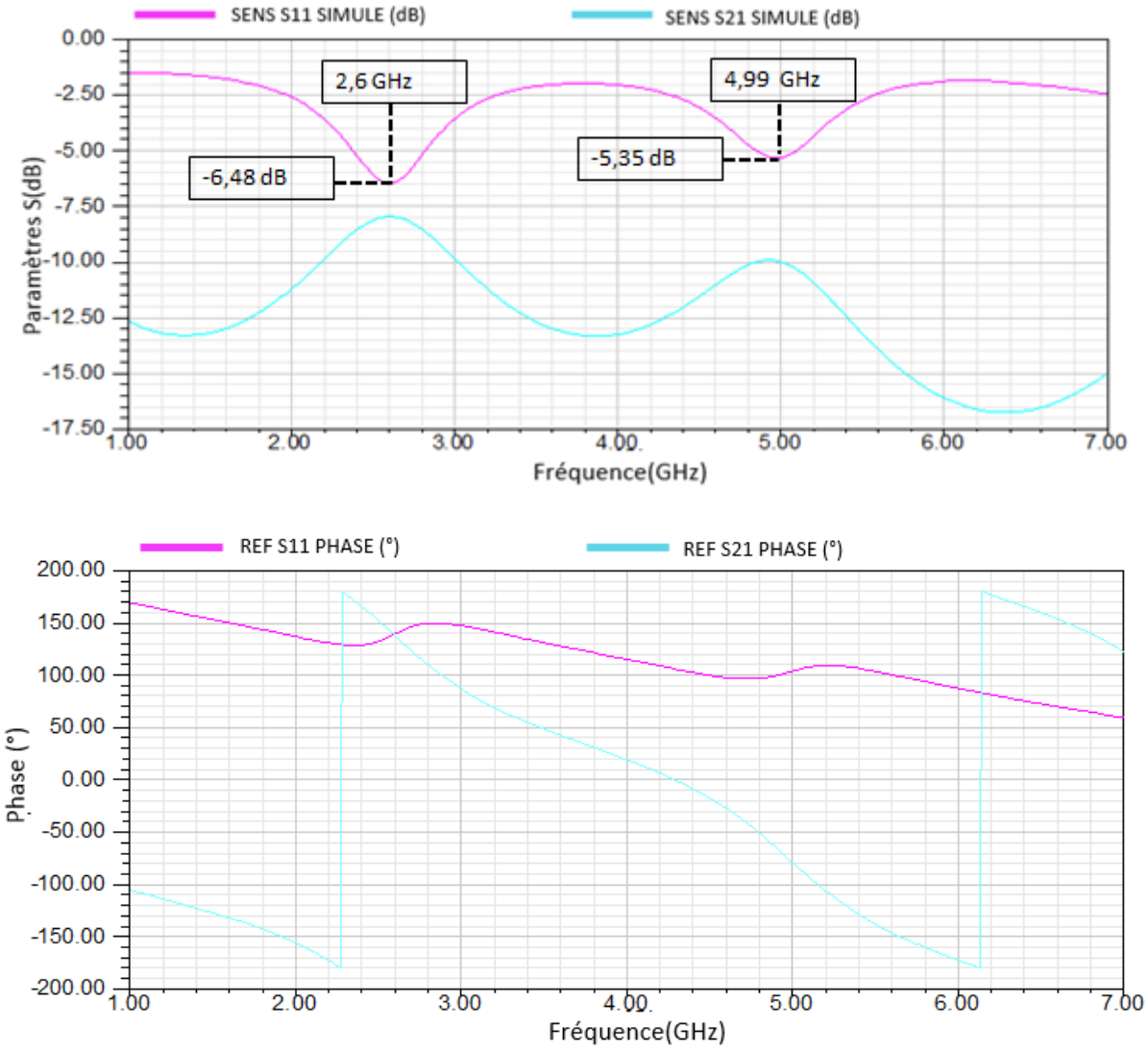


Figure III-25- Simulation des paramètres S en module et en phase du dispositif D2 du résonateur avec couche sensible

Nous observons le premier et le second mode du résonateur sensible de D2, à 2,6 et 4,99 GHz avec un facteur de qualité Q_D2_SENS respectivement de 2,18 et 4,25. En comparant ces résultats avec ceux du résonateur de référence, nous avons un décalage de 80 MHz au niveau du premier mode et un décalage de 20 MHz au niveau du deuxième mode. Ce décalage est dû à la présence du PEDOT : PSS-MWCNTs.

Comme dans le cas du résonateur du dispositif D1, nous avons effectué des simulations avec une variation de ± 10% de la conductivité pour les modèles à 5 couches

(pour estimer le comportement du résonateur en présence de gaz), nous présentons les résultats de ces simulations sur la Figure III-26. Nous observons, une variation de la fréquence d'environ 10 MHz pour le premier mode (2.6 GHz ± 10 MHz) et d'environ 20 MHz pour le second mode (4.99 GHz ± 20 MHz). Nous constatons que la sensibilité du deuxième mode est plus importante que celle du premier mode. Ceci confirme le choix du positionnement des couches sensibles.

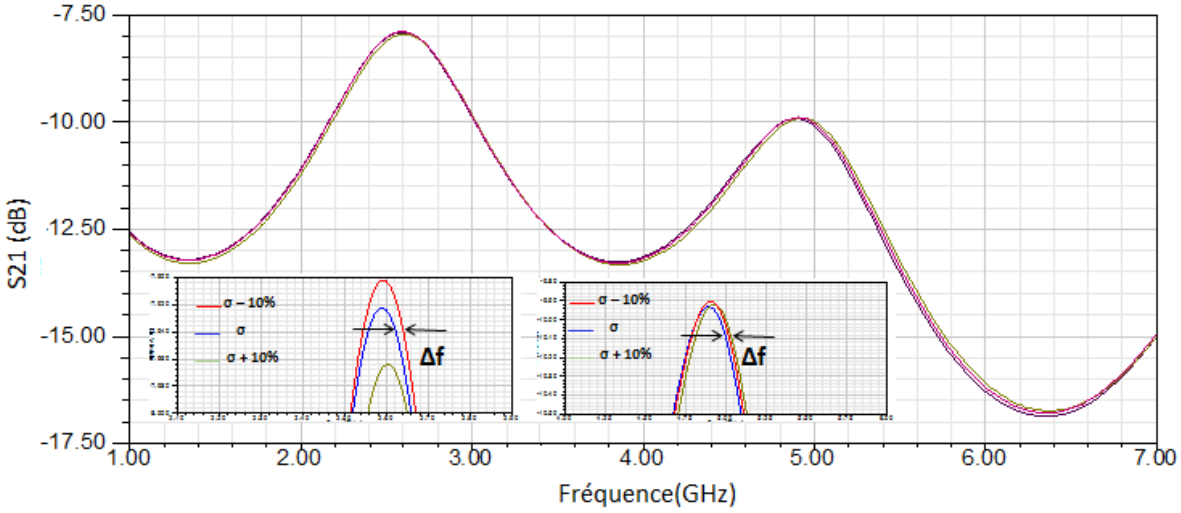


Figure III-26- Simulation des paramètres S du dispositif D2 avec une variation de la conductivité ± 10%

VI. Motifs fabriqués par jet d'encre

Les dispositifs sont réalisés en utilisant l'imprimante jet d'encre Dimatix (série 2800). Ces structures sont imprimées avec 2 couches d'argent d'épaisseur 2 µm sur le substrat papier. Pour caractériser les paramètres [S] des structures fabriquées indépendamment de la cellule de test avec les connecteurs Gigalane qui sont des connecteurs SMA (18 GHz REF-S05-000), il faut passer par une étape de perçage des trous de diamètres 1 mm et 2 mm adapté aux vis de fixation comme présenté par la figure III-27.

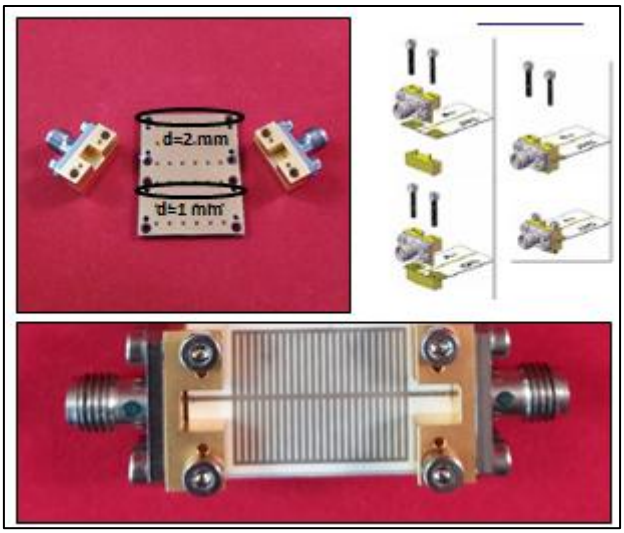


Figure III-27- Les connecteurs Gigalane de Versys

Une machine LPKF S63 est utilisée afin de réaliser cette étape avec précision. En effet avec cette machine, nous pouvons préparer le modèle du masque, l'implémenter dans le logiciel de la machine pour qu'elle se positionne sur les cercles imprimés et ainsi procéder au perçage avec des forêts de diamètre 1 mm et 2 mm, sans détériorer le substrat dont l'embase doit rester parfaitement plane pour un bon contact de la partie inferieur avec la cellule d'accueil pour les tests sous vapeurs assurant de plus ainsi le plan de référence électrique. Pour terminer, une étape de découpage du contour de la structure est effectuée avant de procéder aux mesures.

Figure III-28- Masque à percer (à gauche) et machine LPKF (à droite)

La Figure III-29 montre les deux résonateurs fabriqués du dispositif D1 sans et avec 10 couches de PEDOT : PSS-MWCNTs comme indiqué précédemment. Concernant l'autre

face du substrat, elle est recouverte sur toute sa surface par un autocollant d'aluminium qui constitue le plan de masse.

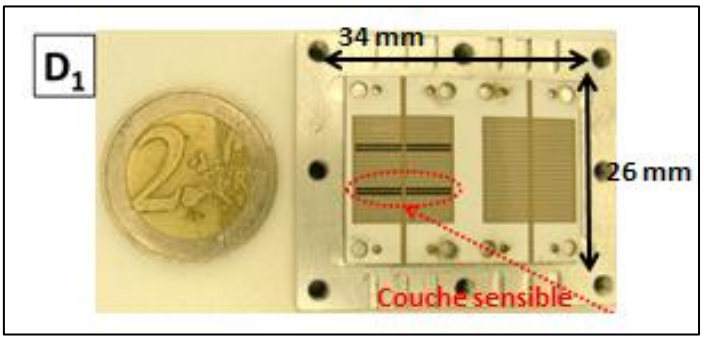


Figure III-29 - Dispositif D1 fabriqué par jet d'encre

La Figure III-30 montre les deux résonateurs fabriqués du dispositif D2 sans et avec 5 couches de PEDOT : PSS-MWCNTs.

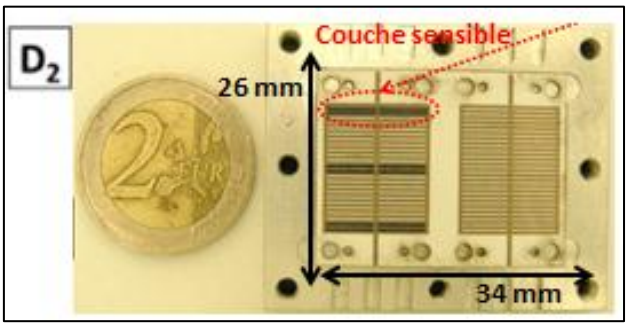


Figure III-30 - Dispositif D2 fabriqué par jet d'encre

Après avoir fabriqué nos dispositifs sur le substrat papier, l'étape suivante consiste à caractériser leur comportement fréquentiel par la mesure des paramètres [S].

VII. Caractérisation électrique

Dans cette partie, nous allons présenter les mesures électriques effectuées sur les dispositifs de test mais nous allons tout d'abord présenter la cellule de test utilisée pour les mesures sous gaz (figure III-31) et qui a une influence sur le comportement électrique globale du dispositif. Cette cellule a été conçue par le laboratoire IMS dans le cadre du projet ANR CAMUS. Elle est constituée d'un socle métallique qui sert de support sur lequel le capteur est posé afin d'assurer une continuité de masse, d'un support de connexion constitué par des connecteurs permettant la connexion par câbles SMA vers l'extérieur alors qu'à travers une structure imprimée la connexion interne est effectuée par contact de piste avec le capteur et

d'un capot permettant de fermer la cellule en aménageant une cavité pour la vapeur au-dessus du capteur. Ce capot est muni de deux orifices afin d'injecter et d'évacuer le gaz lors du test. La cellule a été conçue pour des substrats d'épaisseur 260 µm et de dimension extérieure de 26 mm*34 mm. Afin de ne pas perturber la mesure, et d'assurer une continuité des potentiels optimale, la surface inférieure du substrat papier de notre structure doit être parfaitement plate et les contours parfaitement propres, ce qui constitue une contrainte importante mais nécessaire en termes de découpe.

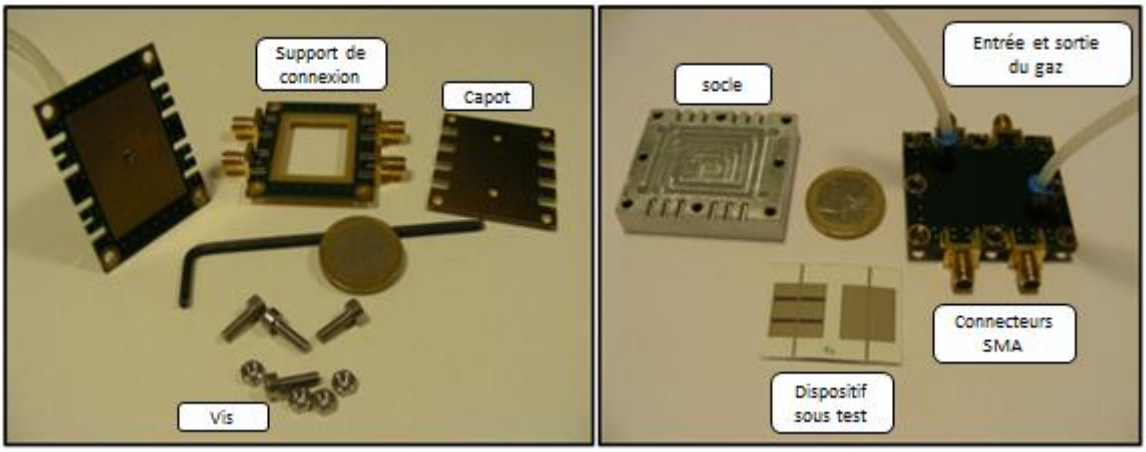


Figure III-31 - Cellule de test pour les mesures hyperfréquence

Les caractérisations électriques sont réalisées sur la plage de fréquence de 1 à 6 GHz avec l'analyseur de réseau vectoriel (VNA) MS2026B, calibré pour 4001 points. Cet appareil est indispensable pour la caractérisation RF. Il nous permet de mesurer les ondes incidentes et réfléchies provenant des deux ports qui le relient avec le dispositif sous test DUT (dispositif under test) et de traiter les données afin de calculer les paramètres S. Afin d'avoir une mesure de qualité avec un minimum de bruit, un calibrage est nécessaire et doit être le plus précis possible. Cette étape est souvent répétée afin d'obtenir des mesures non bruitées. Pour cela et afin d'éliminer les pertes ramenées par les câbles de connexions, un calibrage SOLT (Short, Open, Load, Thru) est effectué avant chaque mesure. Ce type de calibrage nous permet de réaliser des mesures à la fois en réflexion et en transmission de type deux ports.

La figure III-32 présente les paramètres S expérimentaux en atmosphère ambiante pour chaque dispositif (D1 et D2) sans et avec couches sensibles. Lors de la campagne de mesures, sur la plage de fréquences considérée, seul le premier mode a été exploitable pour analyse et interprétation du comportement des dispositifs. Les mesures des autres modes ont été perturbées par de fortes ondulations que nous n'avons pas su expliquer.

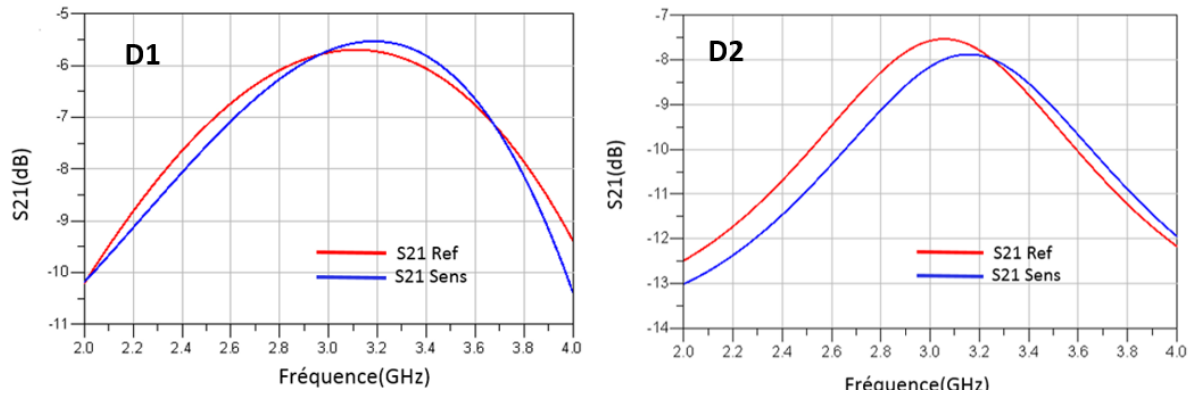


Figure III-32 - Mesures des paramètres S des dispositifs D1 et D2 pour le premier mode de résonance

Les résultats de mesures des fréquences de résonance des dispositifs D1 et D2 sont reportés dans le tableau III-1.

Tableau III-1- Fréquence de résonance pour les dispositifs D1 et D2

Simulations			
FrS21r_**D1** (GHz)	FrS21s_**D1** (GHz)	FrS21r_**D2** (GHz)	FrS21s_**D2** (GHz
2.88	2.97	2.52	2.6
Mesures			
FrS21r_**D1** (GHz)	FrS21s_**D1** (GHz)	FrS21r_**D2** (GHz)	FrS21s_**D2** (GHz
3,1165	3,1841	3.06	3,169

En premier lieu, nous observons globalement une assez bonne corrélation entre les simulations et les mesures, en termes de comportement fréquentiel (allure et fréquence de résonance).

Pour le dispositif D1 les fréquences de résonance du 1er mode sont de 3.1165 GHz et 3.1841 GHz, respectivement pour la voie de référence et la voie sensible. Soit une différence de 70 MHz, due essentiellement à la présence du PEDOT : PSS-MWCNTs.

Pour le dispositif D2, nous mesurons sur le 1er mode une fréquence de 3.06 GHz et 3.169 GHz respectivement pour la voie de référence et la voie sensible. Soit une différence de 100 MHz.

Néanmoins, nous constatons un décalage entre les fréquences simulées et mesurées. Ce décalage fréquentiel s'explique notamment par le fait que nous présentons ici des simulations initiales effectuées avec la valeur de la permittivité du papier donnée par le constructeur et non celle que nous avons déterminée suite au processus d'impression (chapitre 2). D'autres effets liés aux propriétés caractéristiques des matériaux réels imprimés, aux

variations des dimensions imprimées et à la cellule de test peuvent justifier ce décalage en fréquence.

Une étude par retro-simulation électromagnétique sera effectuée par la suite au paragraphe IX. Elle permettra de comprendre et d'intégrer les effets de ces différents paramètres.

Avant d'entamer cette étude, nous allons nous focaliser sur la caractérisation expérimentale des dispositifs.

VIII. Banc de mesure et caractérisations sous vapeurs d'éthanol

1. Banc de mesure

Le banc de mesure, développé par nos collègues du laboratoire IMS Bordeaux, est constitué de trois parties :

- la génération de gaz
- la cellule d'exposition
- la mesure des concentrations et l'acquisition de données

- **<u>Générateur de gaz</u>** :

La configuration expérimentale de détection est principalement fondée sur un générateur de vapeurs (Calibrage PUL 110 figure III-33) utilisé pour générer et contrôler la concentration de particules ciblées à partir d'un liquide dans un tube à perméation (figure III-34) chauffé à température constante (60°C pour l'éthanol liquide et 80°C pour le toluène liquide). Ces vapeurs sont transportées par un gaz porteur à un débit constant [149].

Figure III-33 - Générateur de vapeur (PULL 110)

Sur ce générateur, une vérification de la pression d'entrée, de la pression de dilution et de la température liée au gaz est nécessaire. Une séquence de test est programmée sur le générateur afin de délivrer jusqu'à 9 échelons successifs aux caractérisations souhaitées à partir de flux du gaz porteur dont une partie se charge en vapeur cible au passage le tube par le tube à perméation.

Figure III-34 - Étape de remplissage du liquide dans le tube

- **Mesure et acquisition des données**

L'automatisation des mesures s'est révélée importante, puisque les tests effectués durent plusieurs heures. Un protocole précis a été mis en place pour définir tous les tests réalisés. Un test est constitué d'une série de séquences. Chaque séquence est composée d'une seule ambiance gazeuse. Concernant le pilotage et la sauvegarde des données, le banc de mesure est entièrement piloté par ordinateur grâce à une interface spécialement conçue (figure III-35). Elle permet de paramétrer la récupération des mesures (choix des gammes de mesures, nom du fichier de sauvegarde, …) et de choisir le format de sauvegarde sous forme de fichiers texte enregistrés à chaque fin de cycle de la manipulation.

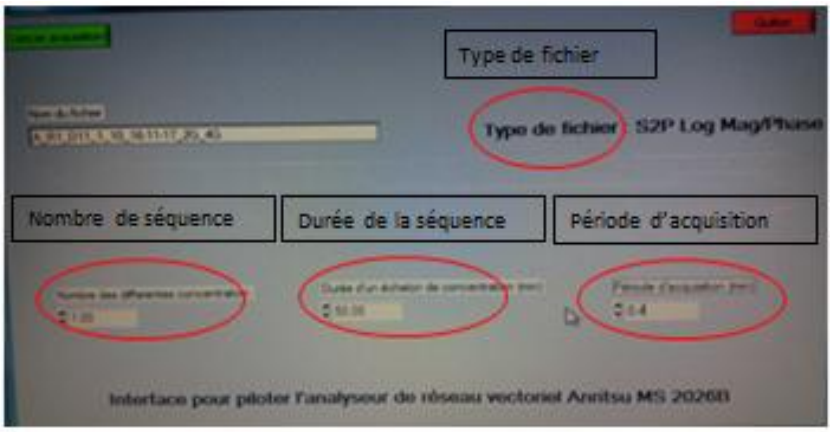


Figure III-35 - Interface de réglage de la séquence et du temps d'exposition

Tous les éléments du banc de mesure sous gaz nécessaires pour effectuer la caractérisation des dispositifs sont illustrés sur la figure III-36.

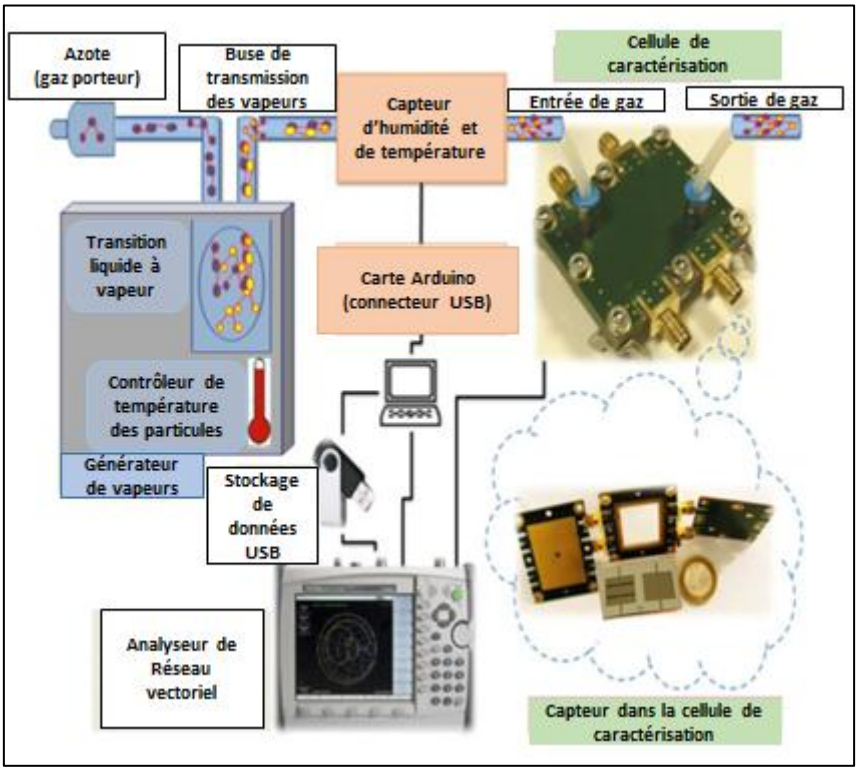


Figure III-36 - Banc de mesure sous gaz [150]

Les vapeurs utilisées sont transportées par l'azote comme gaz porteur à un débit constant égal à 0.112 L/min [151]. Selon les capacités, les caractéristiques et les performances du générateur de vapeur, nous avons défini une séquence typique de concentrations (C) de particules de vapeur d'éthanol et de toluène comme composés organiques volatils ciblés, espacés de passage sous gaz pur. Les concentrations retenues sont comprises entre 400 ppm et 1300 ppm pour lesquelles la pression est quasi constante. Ceci a pu être vérifiées avec des

mesures en sortie du générateur de vapeur aux bornes de la cellule de test avec un capteur de pression différentiel de Honeywell de référence (163PC01D75 qui est intégré dans une chaîne d'amplification), realisées suite au constat de réponses incohérentes de certains dispositifs en présence de concentrations inférieures à 400 ppm. Chaque étape de concentration de vapeur dure 10 minutes et la séquence est démarrée après une première étape de rinçage sous azote pendant 450 minutes pour assurer la stabilité du dispositif et des mesures. Une concentration de 0 ppm correspond à l'exposition de la structure de test à l'azote seulement.

La permittivité de l'éthanol et celle de la vapeur de toluène étant différentes de celle de l'azote pour les fréquences correspondantes, il existe un changement de la permittivité effective de l'environnement du capteur et des propriétés électriques de la couche sensible [152]. Toutes les détections sont effectuées dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à une température ambiante fixe égale à 26°C et une humidité relative de 32% RH. Ce sont les conditions du banc de mesure.

2. Résultats de mesure

Dans cette partie, nous étudions uniquement le comportement de la fréquence de résonance du premier mode pour les deux résonateurs D1 et D2. Les mesures sont effectuées dans la gamme de fréquences réduite comprise entre 2 et 4 GHz avec 4001 points sur le même VNA. Les capteurs sont soumis à différentes concentrations d'éthanol.

Le protocole de test est décrit dans le tableau III-2.

Tableau III-2 protocole de test

étape	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Durée (min)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Quantité d'éthanol (ppm)	0	500	0	500	0	1000	0	1000	0	1300

La figure III-37 illustre l'effet de chaque concentration sur les paramètres S_{21} des résonateurs.

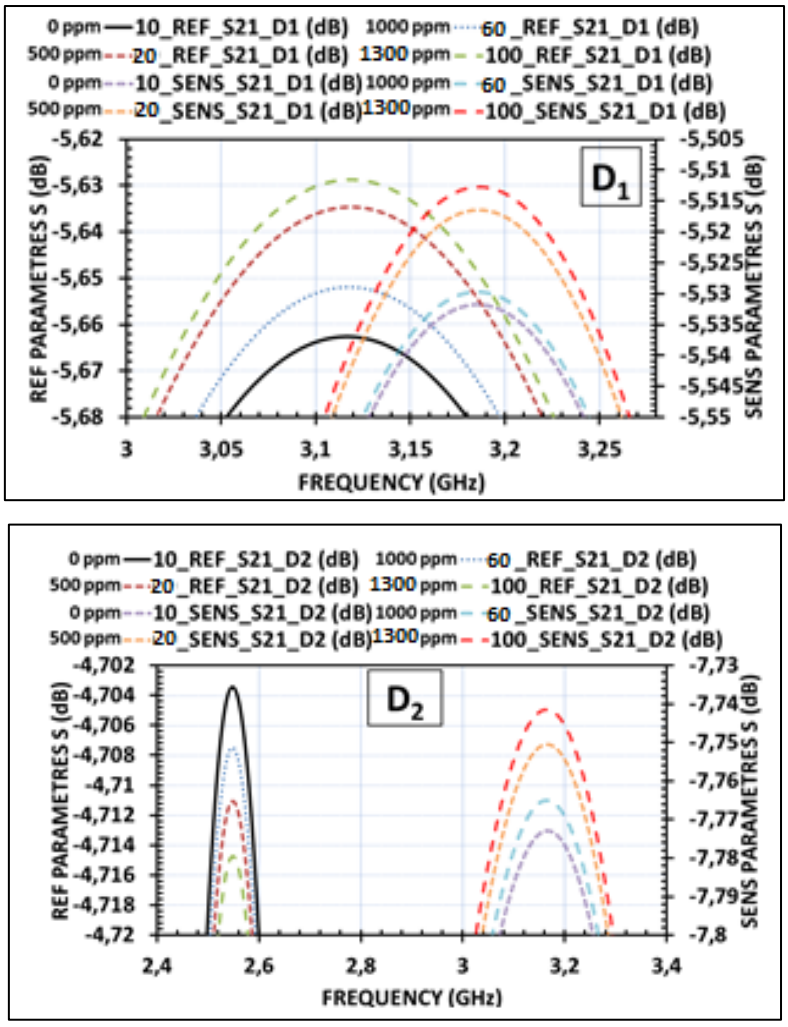


Figure III-37 - Résultats des mesures statiques pour les dispositifs D1 et D2 pour la détection d'éthanol [143]

Ces mesures, effectués par notre partenaire à IMS, correspondent à une détection en "mode statique" à 10 minutes qui consiste à exploiter les mesures à des instants précis dans le temps après le début de l'étape d'exposition aux premiers échelons de concentrations 0, 500, 1000 et 1300 ppm d'éthanol, soit aux temps 10, 20, 60 et 100 minutes de la séquence globale, juste avant changement de concentration. Ces courbes présentent la variation du paramètre S_{21} de la structure de référence et de la structure sensible à chaque étape de concentration autour de la fréquence de résonance, soit pour chaque ligne, quatre courbes qui correspondent chacune à une concentration.

Nous notons FrS21r_D1 et FrS21s_D1 les fréquences de résonance liées respectivement au résonateur de référence et au résonateur sensible de D1. Les valeurs correspondantes pour chacun des 4 instants et concentrations d'éthanol sont reportées dans le tableau III-3. On peut y constater que ces fréquences augmentent légèrement avec

l'augmentation de la concentration d'éthanol de manière néanmoins peu significative par rapport au pas de balayage fréquentiel de 250 kHz entre deux points successifs.

De même pour le dispositif D2, les fréquences de résonance de la voie de référence et de la voie sensible sont notées FrS21r_D2 et FrS21s_D2. Dans ce cas, les fréquences diminuent avec l'augmentation de la concentration d'éthanol avec de nouveaux des variations faibles par rapport au pas de balayage fréquentiel et susceptibles de plus d'inclure des dérives justifiant l'intérêt d'une visualisation dynamique qui sera mis en œuvre plus loin.

Nous constatons aussi que les deux dispositifs ne réagissent pas de la même manière et que la variation de la fréquence de résonance de la voie sensible au niveau du dispositif D2 est plus importante qu'au niveau du dispositif D1. Des hypothèses susceptibles d'expliquer cette différence de comportement seront proposées par la suite.

Tableau III-3- Fréquence de résonance de D1 et D2 en fonction de la concentration de vapeur d'éthanol

T (min)	C (ppm)	FrS21r_D1 (GHz)	FrS21s_D1 (GHz)	FrS21r_D2 (GHz)	FrS21s_D2 (GHz)
10	0	3,1165	3,1841	3.06	3,169
20	500	3,11675	3,1845	3.0595	3,167
60	1000	3,1185	3,1861	3.059	3,1655
100	1300	3,1186	3,1868	3.0584	3,163

A partir des mesures, nous constatons également que la référence varie elle aussi en présence de gaz. C'est notamment pour cette raison que nous procédons à une détection différentielle afin d'extraire que la variation liée à la couche sensible.

Sur la figure III-38, nous reportons par linéarisation en mode statique les valeurs du tableau III-3, permet d'estimer une sensibilité de chacun des capteurs dont la différence permettra de déduire une sensibilité différentiel.

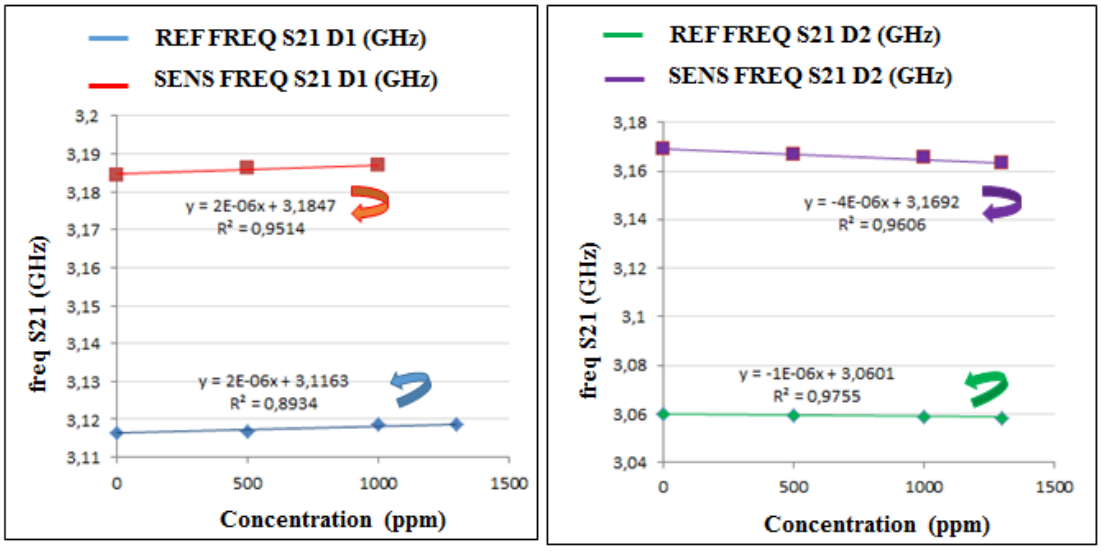


Figure III-38- Estimation de la sensibilité des deux dispositifs D1 et D2

Ainsi nous pouvons constate pour le dispositif D1 une variation avec une sensibilité sur la voie de référence de 1.61 kHz/ppm ($\frac{FrS21r_D1_{(1300ppm)}-FrS21r_D1_{(0ppm)}}{1300-0}$) et sur la voie sensible, de l'ordre de 2 kHz/ppm. Concernant le dispositif D2 nous obtenons -1.23 kHz/ppm sur sa voie de référence et -4.6 kHz/ppm sur sa voie sensible.

Par différence visant à compenser les variations non liées aux réactions spécifiques des vapeurs cibles avec le matériau sensible, nous obtenons alors pour le dispositif D1 une sensibilité différentielle de 0.39 kHz/ppm et pour le dispositif D2 une sensibilité différentielle de -3.37 kHz/ppm.

Le dispositif D2 semble ainsi plus sensible à l'éthanol que le dispositif D1. Cette sensibilité est intéressante pour un premier test permettant d'ouvrir la voie à de futures améliorations.

Pour compléter notre étude, le capteur différentiel D2 a été également soumis à différentes concentrations de toluène en appliquant le procédé décrit précédemment. L'évolution des fréquences de résonance en fonction des différentes concentrations d'éthanol et de toluène pour chaque résonateur de D2 est présentée par la Figure III-39.

La figure III-39 montre en fonction du temps, la variation en fréquence du mode de résonance autour de sa fréquence de résonance à concentration de gaz nulle pour chaque ligne et chaque vapeur.

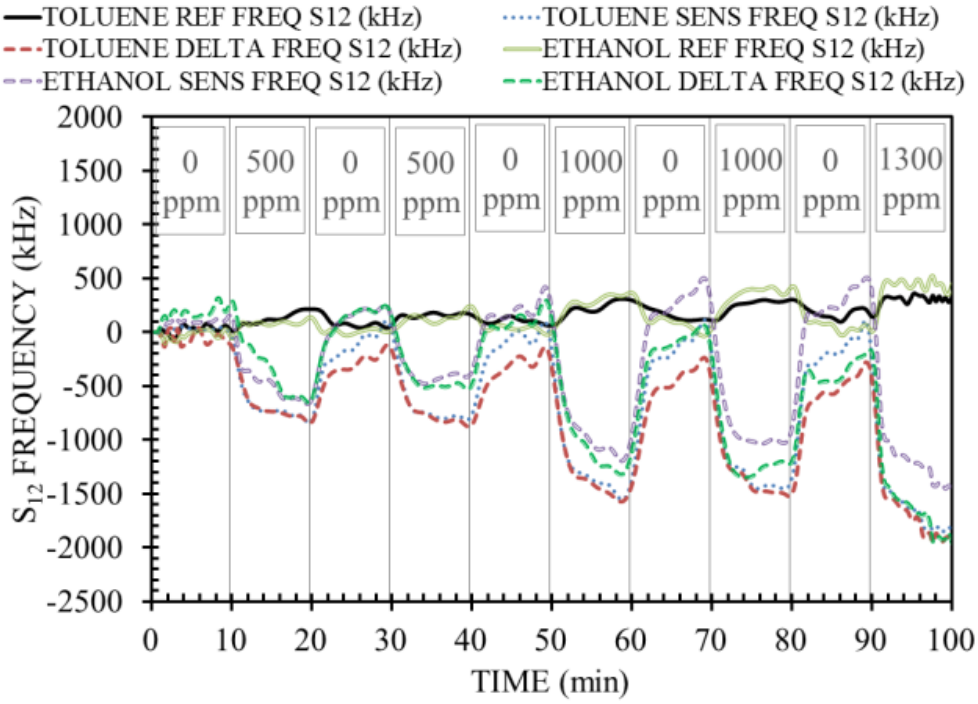


Figure III-39 - Mesures en temps réel du dispositif D2

A partir de cette représentation, nous observons la réversibilité du capteur et une bonne répétabilité avec une variation similaire pour deux étapes consécutives d'une même concentration.

Cette courbe met en évidence que les variations de fréquence sous Ethanol sur le résonateur de référence sont très faibles de l'ordre de -1.37 kHz/ppm par rapport à celles sur le résonateur sensible. Nous pouvons estimer que les variations de fréquence enregistrées sur la voie sensible sont principalement dues aux changements des propriétés du matériau sensible par rapport aux éventuels changements des propriétés du milieu.

Ainsi, en présence de différentes concentrations de gaz, nous avons montré que notre capteur présente une variation de la fréquence de résonance qui est plus importante au niveau de la voie sensible. Cette variation est attribuée à l'interaction entre le gaz et le matériau sensible PEDOT : PSS-MWCNTs.

Afin de situer notre travail par rapport à la littérature, nous avons effectué un tableau récapitulatif permettant de comparer la sensibilité de notre dispositif D2 par rapport à d'autres dispositifs.

Tableau III-4- Comparaison de notre dispositif avec la littérature

	Notre dispositif D2	**REF** [153]	**REF** [12]
Type de transducteur	Résonateur microonde	Résonateur QCM	Résonateur a onde de Love
Fréquence de détection	De 2 à 4 GHz	Autour de 0.01 GHz	Autour de 0.117-0.118 GHz
Couches sensibles	PEDOT PSS-MWCNTs	Nano-tiges de ZnO dopées au palladium (Pd)	PEDOT PSS-MWCNTs
Température de détection	Température ambiante	Température ambiante	-
Plage des concentrations d'éthanol	500 à 1300 ppm	12.2 à 120 ppm	10 à 100 ppm
Sensibilité	-3.37 KHz/ppm	1.8 Hz/ppm	12 Hz/ppm

Ces premiers résultats de sensibilité obtenus sont encourageants mettant en évidence l'intérêt de ce dispositif en tant que capteur sensible.

IX. Retro simulation et étude de sensibilité

Après avoir effectué les mesures sous gaz des dispositifs de test, nous avons procédé à une rétro-simulation électromagnétique intégrant tous les paramètres réels ainsi que les dimensions imprimées afin d'avoir une convergence entre les résultats de simulation et expérimentaux. Notre but ici est notamment d'estimer les variations des propriétés des couches sensibles en fonction des concentrations de gaz. Connaissant ces variations, nous pourrons dans une étude future, optimiser de nouvelles structures de test pour gagner en sensibilité.

1. Retro simulation du dispositif D1

A l'aide d'un microscope numérique Keyence (figure III-40) disponible à XLIM, nous avons pu déterminer les valeurs exactes des dimensions imprimées.

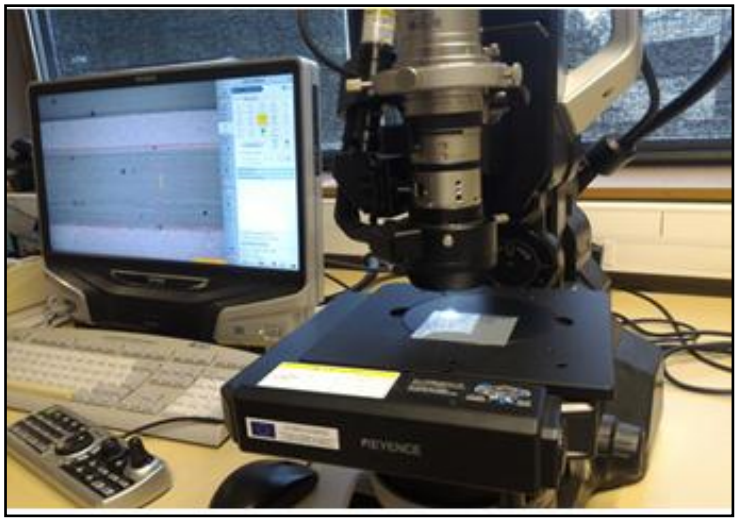


Figure III-40 - Microscope numérique Keyence

Les mesures des différentes dimensions des pistes métalliques imprimées sur papier sont montrées sur la figure III-41. Ces dimensions du dispositif D1 sont reportées dans le tableau III-6.

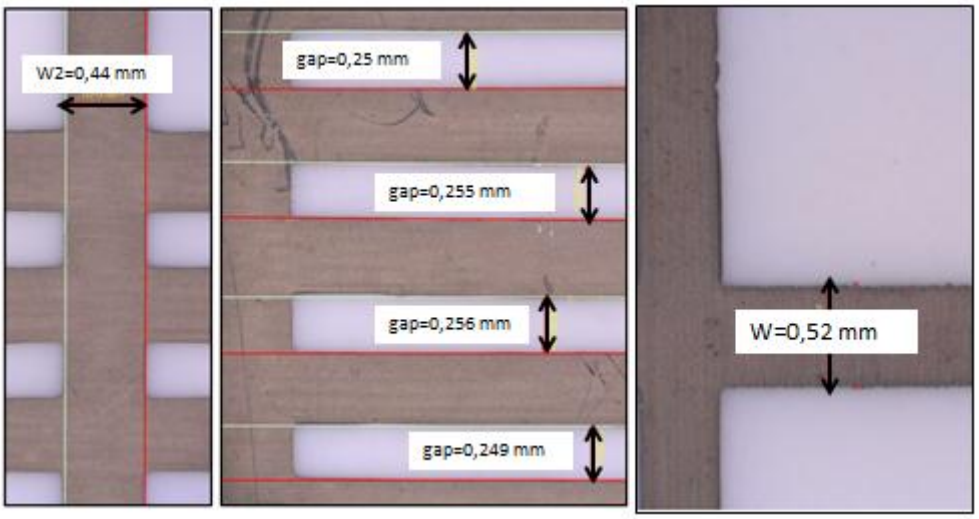


Figure III-41 - Dimensions mesurées du dispositif D1

Tableau III-5 - Dimensions mesurées du dispositif D1

	Dimensions souhaitées	**Dimensions moyennes mesurées**
W (mm)	0.5	0.52 ± 0.02
W2 (mm)	0.4	0.44 ± 0.03
Gap (mm)	0.2	0.25 ± 0.05

En considérant les valeurs des dimensions mesurées ainsi que la valeur de permittivité du substrat papier après le cycle de fabrication qui est égale à 2.66 au lieu de (3) (étudiée en chapitre 2), nous avons effectué de nouvelles simulations à l'aide du logiciel de simulation HFSS. La figure III-42 présente les résultats de la retro simulation du coefficient de transmission S_{21} du dispositif D1 avec et sans élément sensible.

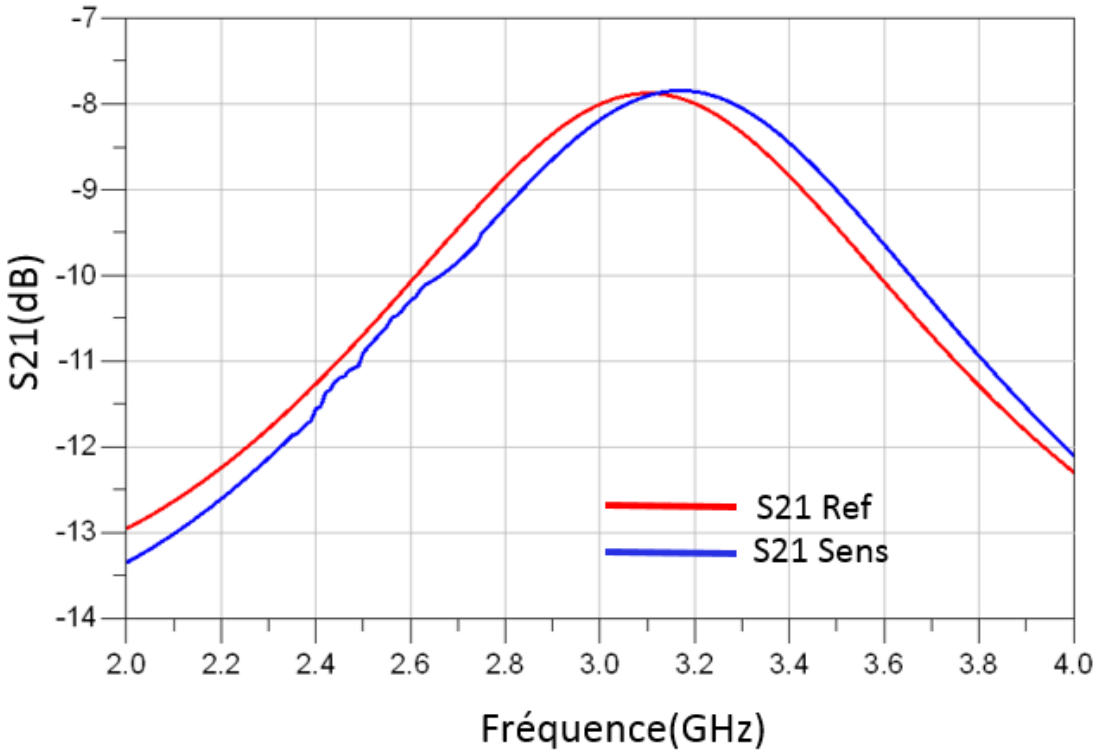


Figure III-42 - Paramètres [S] de la retro simulation du dispositif D1

Les valeurs des fréquences de résonances sont présentées dans le tableau III-7. Nous observons un décalage en fréquence de la résonance du 1er mode de la structure sans couche sensible (3.11 GHz) et avec couche sensible (3.18 GHz) de 70 MHz. Nous constatons également qu'avec cette retro simulation les résultats théoriques convergent vers les résultats de mesure.

Tableau III-6 - Fréquences de résonance pour D1

Simulations Initiales		**Mesures**		**Retro simulations**	
FrS21r_D1 (GHz)	**FrS21s_D1 (GHz)**	**FrS21r_D1 (GHz)**	**FrS21s_D1 (GHz)**	**FrS21r_D1 (GHz)**	**FrS21s_D1 (GHz)**
2.88	2.97	3.1165	3.1841	3.11	3.18

2. Étude de la sensibilité du dispositif D1 après retro simulation

Pour rappel, le tableau III-8 présente la variation expérimentale de la fréquence de résonance du résonateur sensible en fonction de la concentration du gaz d'éthanol de 0 à 1300 ppm.

Tableau III-7 –Mesure de la fréquence de résonance de la voie sensible pour 4 concentrations d'éthanol avec le dispositif D1

C (ppm)	FrS21s_D1 (GHz)
0	3,1841
500	3,1845
1000	3,1861
1300	3,1868

Pour estimer le comportement du résonateur en présence de gaz, des simulations ont été effectuées en faisant varier la valeur de la conductivité du matériau sensible. L'objectif ici est, en supposant que la réponse est associée à une variation de conductivité du film sensible, de quantifier une variation de conductivité équivalente du matériau sensible suivant les variations de concentration du gaz.

Sur la figure III-43, nous montrons la variation de la fréquence de résonance en fonction de la conductivité pour une variation de 0% à +20%.

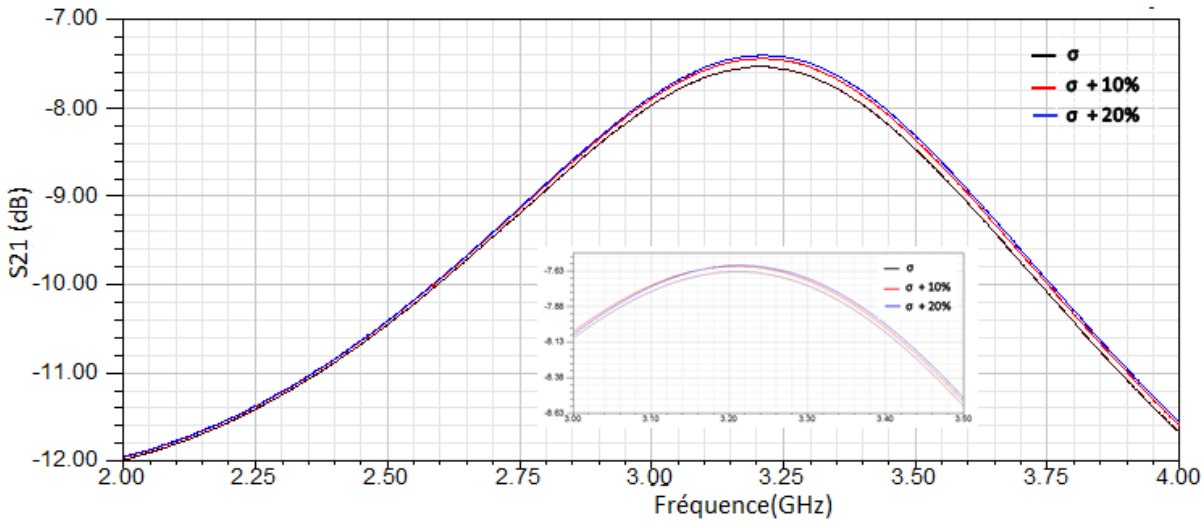


Figure III-43 – Variation du S21 en fonction de la variation de la conductivité de 0% à +20%

Nous rappelons qu'à partir des mesures, nous constatons qu'une variation de la concentration de 0 ppm à 1300 ppm engendre une variation de +2.7 MHz. Le tableau III-9

montre les variations théoriques de la fréquence de résonance de la voie sensible en fonction de la conductivité.

Tableau III-8- Variation de la fréquence de résonance de la voie sensible en fonction de la variation de la conductivité

Variations de σ (%)	FrS21s_D1 (GHz)
0%	**3,18**
+10%	3,1825
+20%	3,1835

Nous pouvons déduire de ces calculs et en se référant au tableau III-7, qu'une variation de +10% de la conductivité du matériau sensible, permet d'obtenir la même variation de fréquence que celle observée en mesure pour une concentration de 1300 ppm.

3. Retro simulation du dispositif D2

Les dimensions du dispositif D2 ont été elles aussi mesurées avec le microscope. Elles sont exposées sur la figure III-44. Les différentes dimensions des motifs imprimés ont été reportées dans le tableau III-10.

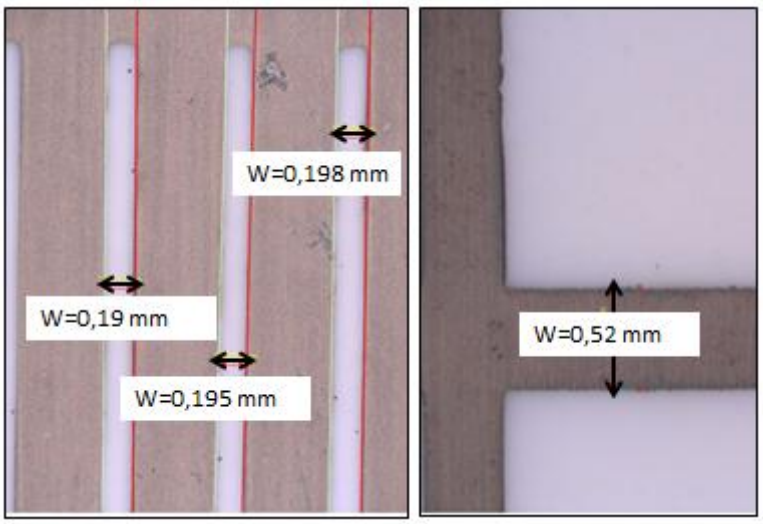


Figure III-44 - Dimensions mesurées du dispositif D2

Tableau III-9 - Dimensions mesurées du dispositif D2

	Dimensions souhaitées	Dimensions moyennes mesurées
W (mm)	0.5	0.52 ± 0.02

W2 (mm)	0.4	0.42 ± 0.02
Gap (mm)	0.2	0.19 ± 0.02

La figure III-45 présente les résultats de la retro simulation du coefficient de transmission S_{21} du dispositif D2 avec et sans élément sensible à l'aide du logiciel de simulation HFSS, en tenant compte de ces dimensions réelles et de la nouvelle valeur de permittivité du papier, soit 2.66.

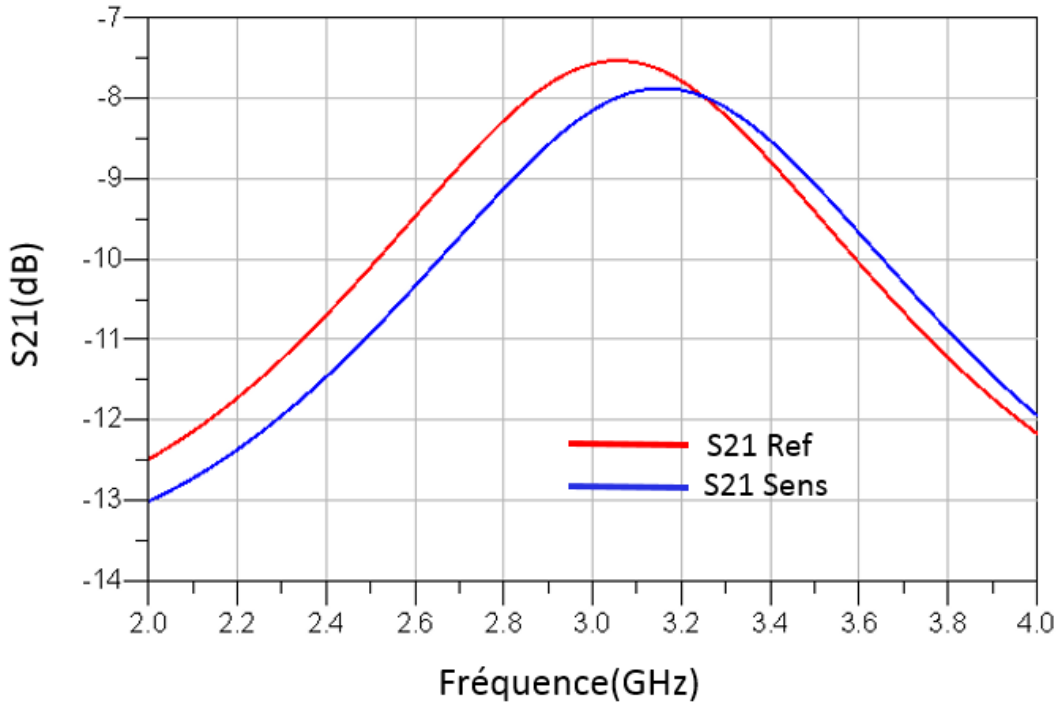


Figure III-45 - Paramètres [S] de la retro simulation du dispositif D2

Les valeurs des fréquences de résonances sont présentées dans le tableau ci-dessous. Nous constatons que, de nouveau, les valeurs après retro simulation permettent de converger vers les résultats de mesure.

Tableau III-10- Fréquences de résonance pour D2

Simulations		**Mesures**		**Retro simulations**	
FrS21r_D2 (GHz)	**FrS21s_D2 (GHz)**	**FrS21r_D2 (GHz)**	**FrS21s_D2 (GHz)**	**FrS21r_D2 (GHz)**	**FrS21s_D2 (GHz)**
2.52	2.6	3.06	3.169	3.06	3.16

4. Étude de la sensibilité du dispositif D2 après retro simulation

La variation de la fréquence de résonance du résonateur sensible du dispositif D2 en fonction de la concentration du gaz d'éthanol est illustrée dans le tableau III-12. Pour ce dispositif et à partir des mesures, une variation de la concentration de 0 ppm à 1300 ppm engendre une variation de -6 MHz.

Tableau III-11- Variation de fréquence de résonance pour le dispositif D2

C (ppm)	FrS21s_D2 (GHz)
0	3,169
500	3,167
1000	3,1655
1300	3,163

Comme dans le cas du dispositif D1, l'objectif ici est de quantifier une variation de la conductivité du matériau sensible liée au gaz par rapport à la concentration qui serait susceptible d'expliquer la variation mesurée.

Sur la figure III-46, nous montrons la variation de la fréquence de résonance de la voie sensible en fonction de la conductivité pour une variation de 0% à -30%.

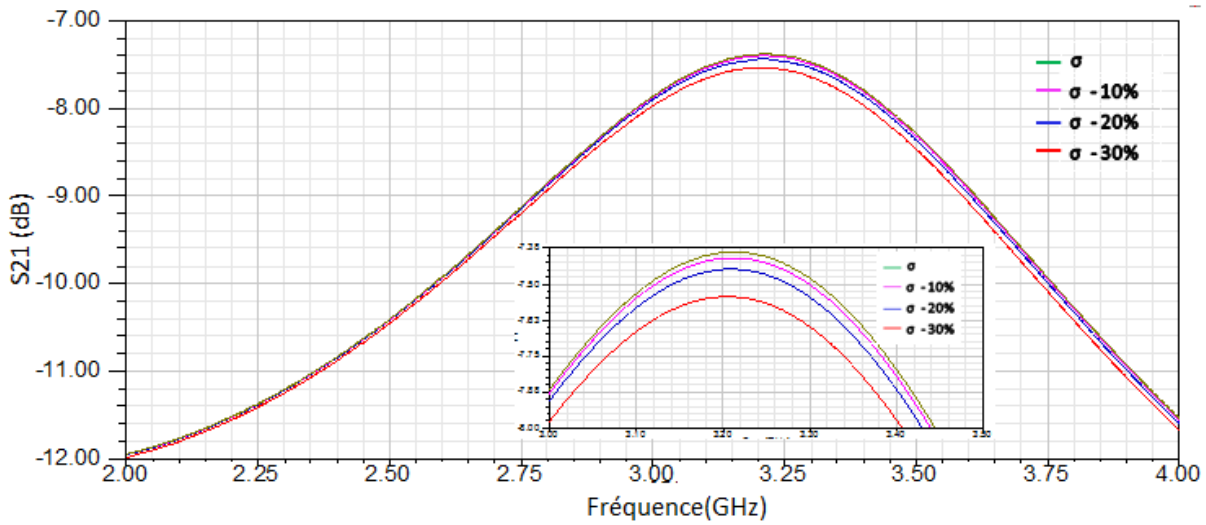


Figure III-46- Simulation de la variation de la conductivité de 0% à -30%

La variation de la fréquence de résonance en fonction de la conductivité trouvée en retro simulation est illustrée dans le tableau III-13.

Tableau III-12-Variation de la fréquence de résonance en fonction de la variation de la conductivité

Variations de σ (%)	FrS21s_D2 (GHz)
-30%	3,154
-20%	3,157
-10%	3,159
0%	**3,16**

Ainsi, à l'aide de la retro simulation et avec une variation de la conductivité de -30% on obtient la même variation que celle observée en mesure pour une concentration de 1300 ppm.

Pour conclure, cette phase de rétro-simulation nous a permis de valider le modèle théorique utilisé pour les simulations. Une étude de la sensibilité à la conductivité de la couche sensible dans une atmosphère gazeuse a été présentée. Ainsi, par comparaison théorie/expérimentation, nous sommes en mesure de relier une concentration de gaz à une variation de conductivité équivalente du matériau sensible et donc à une variation en fréquence, pour un dispositif donné.

En suivant un raisonnement équivalent il est possible d'évaluer la sensibilité à d'autres paramètres de la couche sensible, ou du milieu environnant, ou encore du substrat lui-même, susceptible de varier en présence de vapeur. Des mesures plus systématiques sur un plus grand nombre de dispositifs permettraient d'aller plus loin dans l'analyse des mécanismes d'interaction et donc de détection réellement mis en jeu, en fonction des matériaux et des espèces en présence.

De plus, dans la perspective de cette démarche de modélisation, nous avons commencé à concevoir un modèle équivalent de notre capteur. Les résultats sont exposés en annexe 3.

X. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié un capteur différentiel RF appliqué à la détection de gaz. Le principe de fonctionnement de ce capteur est basé sur le comportement fréquentiel en présence de gaz, d'une voie de référence et d'une voie sensible. Chaque voie est constituée d'un résonateur planaire passif.

Une étudie théorique des modes de fonctionnement et de la répartition des champs électromagnétiques pour chacun de ces résonateurs, conduit à définir les zones sensibles du résonateur et par conséquent les zones de dépôt du matériau PEDOT:PSS-MWCNTs (comportant des nanotubes de carbone).

Les structures de test ont ensuite été fabriquées par impression 3D à XLIM. La caractérisation électrique a été effectuée pour établir le comportement fréquentiel des capteurs de test à l'aide d'une cellule de test qui nous a permis par la suite de faire des caractérisations en environnement gazeux.

Les mesures sous gaz ont été réalisées principalement sous éthanol. Nous avons mesuré une variation fréquentielle du capteur due à l'interaction des molécules de gaz avec la couche sensible de PEDOT:PSS-MWCNTs.

Enfin, une étape de retro-simulation nous a permis d'interpréter les résultats expérimentaux et de relier une variation de conductivité équivalente du PEDOT:PSS-MWCNTs (et en conséquence la variation fréquentielle du capteur) à une concentration de gaz.

Les premiers résultats expérimentaux sont encourageants et valident le principe général de fonctionnement du capteur étudié.

Conclusion générale et perspectives

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit, s'inscrit dans le cadre du projet ANR CAMUS. Ce travail avait pour objectif de développer un capteur de gaz à partir d'un transducteur micro-ondes différentiel flexible et de composites carbonés, fabriqué par des technologies jet d'encre.

Dans le premier chapitre, nous avons d'abord présenté différents types de capteurs actifs et passifs, avec et sans contact. Nous avons ensuite défini les principes de fonctionnement et les propriétés des capteurs chimiques puis décrit les différentes familles tels que les capteurs électrochimiques, à transistor à effet de champ, acoustiques, à micro balance à quartz et semi-conducteurs.

Dans la deuxième partie du premier chapitre, nous avons tout d'abord défini les nanotubes de carbone et exposé leurs structures et leurs configurations. Les propriétés générales ainsi que les méthodes de fabrication de ces nanomatériaux ont été également présentées. Ces propriétés font l'objet de travaux de recherche dans différents domaines et pour différentes applications. Ensuite, nous avons étudié comment intégrer des nanotubes de carbone dans les capteurs de gaz. Notre étude nous a permis de sélectionner un matériau sensible : PEDOT:PSS-MWCNTs, dont les propriétés sont compatibles avec nos objectifs.

Enfin, dans la troisième partie du premier chapitre, nous avons réalisé un état de l'art des capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone, et proposé une synthèse sur les performances de ces capteurs pour lesquels plusieurs travaux ont montré une bonne sensibilité aux gaz avec les différentes techniques de fabrication.

Afin d'obtenir des couches sensibles, minces et conductrices, les nanotubes de carbone sont mélangés avec des polymères pour être imprimés. Dans ce but, notre objectif a été de chercher de nouvelles technologies de prototypage rapide adaptées à la réalisation de dispositifs sur substrats souples, présentant de bonnes performances électriques aux hautes fréquences et capables de déposer des couches minces de divers matériaux. La technologie d'impression jet d'encre a permis de satisfaire ce besoin.

Le deuxième chapitre de cette thèse a permis de définir les modes de fonctionnement de cette technologie et de présenter diverses applications utilisant cette technique d'impression dans le domaine RF.

L'imprimante jet d'encre utilisée durant ces travaux de thèse a été présentée dans ce chapitre. Nous avons également exposé les encres compatibles avec la technologie jet d'encre et les substrats utilisés pour la fabrication de nos dispositifs de test. Une première caractérisation a été réalisée sur les encres afin de déterminer l'épaisseur et la valeur de la conductivité en décrivant la méthode utilisée. Une deuxième caractérisation du substrat nous a permis de déterminer ses propriétés électriques et de suivre son comportement durant le cycle d'impression et notamment pares les étapes d'étuvage.

Finalement, le procédé de fabrication de dispositifs imprimés par jet d'encre a été exposé, en commençant par les étapes de pré-impression. Ces étapes consistent à la préparation du substrat, de l'encre à utiliser et du réglage des paramètres d'impression avant de lancer l'impression. Enfin, un protocole de réalisation des essais préliminaires a été décrit en détaillant chaque étape.

A la fin de ce chapitre, nous avons synthétisé les performances de fabrication que nous pouvons atteindre dans le cadre de ce travail. Ces performances ont été prises en compte pour la phase de conception du capteur différentiel.

Durant la recherche bibliographique que nous avons effectuée au cours de cette thèse, nous avons remarqué qu'il existe différentes technologies ou modes de transduction utilisés pour réaliser des capteurs de gaz. Parmi ces modes de transduction, nous nous sommes intéressés à la transduction électromagnétique qui est basée sur le suivi de l'évolution des caractéristiques électriques d'une onde électromagnétique au cours de sa propagation dans un milieu ou dans un matériau sensible en présence d'une espèce cible.

Dans le dernier chapitre, une étude théorique de conception de la géométrie du dispositif à transduction microonde en technologie planaire microruban a été proposée. Cette structure nous a permis de travailler avec deux capteurs différentiels de test. Chaque capteur est constitué de deux résonateurs, l'un de référence sans matériau sensible et l'autre sensible à l'interaction avec le gaz via la présence de couches de PEDOT:PSS-MWCNTs. Le principe de fonctionnement du capteur est basé sur une mesure différentielle en fréquence du comportement électrique de chacun des résonateurs en présence de gaz. Notre objectif est de

relier une concentration de gaz à une variation de fréquence qui va dépendre de la géométrie des résonateurs et des propriétés physiques de la zone sensible.
Les deux dispositifs de test se différencient par leur géométrie et la localisation des couches sensibles qui a été choisie en étudiant la distribution des champs EM aux fréquences de résonances.

Nous avons exposé également la partie expérimentale où nous avons décrit le banc de caractérisation sous gaz du capteur, les outils de mesure ainsi que les valeurs des paramètres S obtenues. La caractérisation des capteurs de test a été présentée et discutée. Les résultats de mesure ont été vérifiés par des retro-simulations permettant de valider le modèle proposé et d'évaluer la sensibilité des dispositifs à une variation de la conductivité de l'élément sensible sous l'effet d'une interaction avec l'élément ciblé. Le principe général de fonctionnement du capteur a été validé.

La suite naturelle de ce travail est d'optimiser les performances du capteur pour le rendre plus sensible et plus sélectif aux différentes espèces de gaz. Une voie possible pour atteindre cet objectif est de fonctionnaliser les nanotubes de carbone aux espèces que nous souhaitons analyser selon des priorités environnementales et commerciales, etc. Ce travail nécessite une prise de connaissance de tous les aspects d'interaction gaz/matière et une collaboration avec des chimistes. Le choix du substrat doit être pris en compte dans l'amélioration des performances vue la nature de certains substrats qui peuvent être sensibles à certaines espèces et qui peuvent supporter des élévations de températures du type de celles mises en œuvre lors de la fabrication (étuvages jusqu'à 100°C).

Une deuxième perspective de ce travail repose sur la possibilité d'utiliser des nouvelles technologies d'impression qui sont en train d'apparaitre sur le marché de l'électronique imprimée. L'aérosol (spray printing) est l'une de ces nouvelles technologies qui permet d'avoir une résolution meilleure avec la possibilité d'impression sur des structures 3D. Cette technologie peut apporter des solutions dans l'avenir mais elle reste pour l'instant coûteuse comparée au jet d'encre.

Enfin, une possibilité d'utiliser des structures de types antennes qui peuvent jouer à la fois le rôle de transducteur pour détecter le gaz et d'émetteur au niveau de la chaine de transmission, permettrait de communiquer à distance avec une autre antenne en réception afin de transmettre l'information. Le système d'instrumentation pour l'interrogation des capteurs serait ainsi simplifié comparé à celui proposé dans ce travail de thèse.

Références Bibliographiques

[1] F, Michael, Volder, L. De, S. H. Tawfick, R. H. Baughman et A. J. Hart, «Carbon Nanotubes: Present and Future,» SCIENCE VOL 339, 2013.

[2] A. Cismaru, M. Aldrigo, M. Dragoman et a. A. Radoi, «Methane detection using a functionalized MWCNT-based gas sensor,» Proceedings of the 46th European Microwave Conference, 2016.

[3] A. S. Alshammari, M. R. Alenezi, K. Lai et S. Silva, «Inkjet printing of polymer functionalized CNT gas sensor with enhanced sensing properties,» Materials Letters, 2016.

[4] http://lgt.garnier.free.fr/espace_ee_fichiers/capteurs/capteurs.pdf, «les capteurs,» Robert Garnier.

[5] Avaitechno, «Les thermocouples,» [en ligne] http://aviatechno.net/thermo/thermo01.php.

[6] A. Hulanicki et S. G. a. F. Ingman, «Chemical sensors definitions and classification,» Pure and Applied Chemistry 1247-1250, 1991.

[7] N. Jaffrezic, E. Souteyrand, C. Martelet, S. Cosnier, P. Labbe et C. Pijolat, «Les capteurs chimiques,» Edition spéciale du club CMC2, 1996.

[8] Hou, Z., Xu, D., Cai et a. B., «Ionization gas sensing in a microelectrode system with carbon nanotubes,» Applied Physics Letters, vol. 89, no. 21, p. 213502, 2006.

[9] Knudsen et M., «The kinetic theory of gases,» Physical Review (1934) 40-13.

[10] Penza, M., Anisimkin et E. M. a. V. I., «Monitoring of NH3 gas by LB polypyrrole-based SAW sensor,» Sensors and Actuators B 47, 1998.

[11] Penza, M. et E. Milella, «SAW gas detection using Langmuir–Blodgett polypyrrole films,» Thin Solid Films 327-329, 1998.

[12] H. Hallil et al., «SH-SAW VOCs sensor based on ink-jet printed MWNTs / polymer nanocomposite films,» IEEE, 2017.

[13] «Capteurs de gaz optiques et chimiques,» https://nanopdf.com/download/capteurs-de-gaz-optiques-et-chimiques_pdf.

[14] Y. Cros, N. Jaffrezic et J. M. C. e. J. J. Fombon, «Study of PECVD Silicon Oxynitride Thin Layers as ISFET Sensitive Insulator Surface for pH Detection,» Journal of The Electrochemical Society 139 (1992) 507-511.

[15] Y. Ren, C. Zhu, W. Cai, H. Li, H. Ji, K. I. et R. S. ... & Ruoff, «Detection of sulfur dioxide gas with graphene field effect transistor,» Applied Physics Letters, 100(16), 163114, 2012.

[16] J. Ruellan, «Conception, fabrication et caractérisation d'un capteur,» 2015.

[17] M. Fleischer, E. Simon, E. Rumpel, H. Ulmer, M. Harbeck, M. Wandel et C. Fietzek, «Detection of volatile compounds correlated to human diseases through breath analysis with chemical sensors,» Sensors and Actuators B (83), 2002.

[18] T. Hamacher, J. Niess, P. Schulze et D. D. a. P. Boeker, «Online measurement of odorous gases close to the odour threshold with a QMB sensor system with an integrated preconcentration unit,» Sensors and Actuators B 95, 2003.

[19] T. Seiyama, N. Yamazoe et S. Yamauchi, «Chemical Sensor Technology,» Vol 1, 2, 3 et 4.Elsevier Science Ltd, 1988.

[20] F.Menil, «Modelisation des temps de reponse des capteurs chimiques,» Chemistry 2001, 4:899-905.

[21] I. Sumio, «Helical microtubules of graphitic carbon,» international journal of science Nature 354, 56 , 1991.

[22] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami et A. Zettl, «"Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes,» Science 2000,287(5459), 1801-1804.

[23] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho et H., «"Nanotube molecular wires as chemical sensors,» Science 2000 287(5453), 622-625, 2000.

[24] H. Chang, J. D. Lee, S. M. Lee et Y. H. Lee, «"Adsorption of NH3 and NO2 molecules on carbon nanotubes,» Appl. Phys. Lett. 79, 3863-3865, 2001.

[25] A. M. Cassell and J. Li, «"Carbon Nanotube Based Interconnect Technology: Opportunities and Challenges,",» 2007.

[26] P. Marcoux, «Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone mono-couches: fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en oeuvre comme agent structurant,» Ecole Doctorale d'Angers, 2002.

[27] H. Ajiki et T. and Ando, «Electronic States of Carbon Nanotubes,» Journal of the Physical Society of Japan, vol. 62, 1993, pp. 1255–1266.

[28] N. Hamada, «Electronic band structure of carbon nanotubes: toward the three-dimensional system,» Materials Science and Engineering: B, vol. 19, Apr. 1993, pp. 181–184.

[29] G. Gao, T. Çagin et W. A. G. and Iii, «Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes,» Nanotechnology, vol. 9, Sep. 1998, p. 184.

[30] G. Overney, W. Zhong et D. and Tománek, «Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules,» Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters, vol. 27 Mar. 1993, pp. 93–96.

[31] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen et J. M. and Gibson, «Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes,» Nature, vol. 381, Jun. 1996, pp. 678–680.

[32] O. Lourie et H. D. and Wagner, «Evaluation of Young's Modulus of Carbon Nanotubes by Micro-Raman Spectroscopy,» Journal of Materials Research, vol. 13, 1998, pp. 2418–2422.

[33] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos et M. M. J. and Treacy, «Young's modulus of single-walled nanotubes,» Physical Review B, vol. 58, Nov. 1998, pp. 14013–14019.

[34] P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte et W. A. d. and Heer, «Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes,» Science, vol. 283, May. 1999, pp. 1513–1516.

[35] S. Berber, Y. Kwon et D. Tomanek, «Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes,» Physical Review Letters. 84, pp.4613-4616,, 2000.

[36] J.Che, T.agin et W. A.Goddard, «Thermal conductivity of carbon nanotubes,» et al. Nanotechnology.11,pp.65-69, 2000.

[37] http://www.maxicours.com/se/fiche/6/9/417969.html.

[38] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess et D. C. e. R. Smalley, Chem. Phys. Lett., 243, 49–54(1995).

[39] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J.Robert, C. Xu, Y. Lee, S. Kim, A. Rinzler, D. Colbert, G. Scuseria, D. T. ´anek et J. F. e. R. Smalley, Science, 273, 483–487, 1996.

[40] https://perso.esiee.fr/~subramak/TPE/PRODUCTION.html.

[41] B. Wei, R. Vajtai et e. P. Ajayan, Appl. Phys. Lett., 79, 1172–1174, 2001.

[42] C. Cheung, A. Kurtz, H. Park et J. C.M. Lieber, Phys. Chem., B 106 (2002).

[43] Y. D. Lee, W.-S. Cho, S.-I. Moon, Y.-H. Lee, J. K. Kim, S. Nahm et a. B.-K. Ju, «Gas sensing properties of printed multiwalled carbon nanotubes using the field emission effect,» Chemical Physics Letters, vol. 433, no. 1–3, pp. 105–109, , Dec. 2006.

[44] J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han et a. M. Meyyappan, «Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection,» Nano Lett., vol. 3, no. 7, pp. 929–933, Jul. 2003.

[45] K. Yamamoto, S. Akita et a. Y. Nakayama, «Orientation and purification of carbon nanotubes using ac electrophoresis,» Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 31, no. 8, pp. L34–L36,

Aug. 1998.

[46] R. Krupke, F. Hennrich, H. B. Weber, D. Beckmann, O. Hampe, S. Malik, M. M. Kappes et a. H. v. Löhneysen, «Contacting single bundles of carbon nanotubes with alternating electric fields,» Appl Phys A, vol. 76, no. 3, pp. 397–400, Mar. 2003.

[47] J. Suehiro, G. Zhou et a. M. Hara, «Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its application for ammonia detection by impedance spectroscopy,,» J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 36, no. 21, p. L109,, Nov. 2003.

[48] C. S. Huang, B. R. Huang, Y. H. Jang, M. S. Tsai et a. C. Y. Yeh, «Three-terminal CNTs gas sensor for N2 detection,» Diamond and Related Materials, vol. 14, no. 11–12, pp. 1872–1875, Nov. 2005.

[49] j. G. Hester, M. M. Tentzeris et Y. Fang, «Inkjet-printed, flexible, high performance, carbon nanomaterial based sensors for ammonia and DMMP gas detection,» Proceedings of the 45th European Microwave Conference, 2015.

[50] T. a. a. Wang, «A Review on Graphene-Based Gas/Vapor Sensors with Unique Properties and Potential Applications,» Nano-Micro Lett., vol. 8, no. 2, pp. 95–119, Apr., 2016.

[51] P. Lorwongtragool, E. Sowade, N. Watthanawisuth, R. R. Baumann et a. T. Kerdcharoen, «"A Novel Wearable Electronic Nose for Healthcare Based on Flexible Printed Chemical Sensor Array,,» Sensors, vol. 14, no. 10, pp. 19700–19712, Oct. 2014.

[52] M. Asad, M. H. Sheikhi, M. Pourfath et a. M. Moradi, «"High sensitive and selective flexible H 2 S gas sensors based on Cu nanoparticle decorated SWCNTs,» Sens. Actuators B Chem., vol. 210, pp. 1–8, 2015.

[53] F. Mendoza, D. M. Hernández, V. Makarov, E. Febus, B. R. Weiner et a. G. Morell, «Room temperature gas sensor based on tin dioxide-carbon nanotubes composite films,» Sens. Actuators B Chem., vol. 190, pp. 227–233,, 2014.

[54] A. Abdelhalim, A. Falco, F. Loghin, P. Lugli, J. F. Salmerón et a. A. Rivadeneyra, «Flexible NH3 sensor based on spray deposition and inkjet printing,» IEEE SENSORS, pp. 1–3, 2016.

[55] M. Eising, C. E. Cava, R. V. Salvatierra, A. J. G. Zarbin et a. L. S. Roman, «Doping effect on self-assembled films of polyaniline and carbon nanotube applied as ammonia gas sensor,,» Sens. Actuators B Chem., vol. 245, no. Supplement C, pp. 25–33, Jun. 2017.

[56] M. Rana, D. S. Ibrahim, M. A. M. Razib, S. Jarin et a. A. N. M. Tomal, «A review on recent advances of CNTs as gas sensors,» vol. 37, 2017.

[57] S. Drewniak, R. Muzyka, A. Stolarczyk, T. Pustelny, M. Kotyczka-Morańska et a. M. Setkiewicz, «Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors,» Sensors, vol. 16, no. 1, p. 103,, Jan. 2016.

[58] L. Huang et a. al., «“Fully Printed, Rapid-Response Sensors Based on Chemically Modified Graphene for Detecting NO2 at Room Temperature,» ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 6, no. 10, pp. 7426–7433, May 2014.

[59] S.-W. Choi, J. Kim et a. Y. T. Byun, «Highly sensitive and selective NO2 detection by Pt nanoparticles-decorated single-walled carbon nanotubes and the underlying sensing mechanism,» Sens. Actuators B Chem., vol. 238, no. Supplement C, pp. 1032–1042, Jan. 2017.

[60] J. Li, H. N. Y. Lu, J. Han et a. M. Meyyappan, «Methane detection using palladium doped single-walled carbon nanotube sensors,» Chemical Sensors, 20 (2004) 710-711.gas response, Sensors and Actuators.

[61] Y. Park, K.-Y. Dong, J. Lee, J. Choi, G.-N. Bae et B.-K. Ju, «Development of an ozone gas sensor using single-walled carbon nanotubes,» Sensors and Actuators B, 140 (2009) 407-411, 2009.

[62] F. Villalpando-Paez, A. H. Romero, E. Munoz-Sandoval, L. M. Martinez, H. Terrones et a. M. Terrones, «Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CNx nanotubes,» Chemical Physics Letters 386, (2004) 137-143.

[63] Y. T. Jang, S. I. Moon, J. H. Ahn, Y. H. Lee et a. B. K. Ju, «A simple approach in fabricating chemical sensor using laterally grown multi-walled carbon nanotubes,» Sensors and Actuators, B99, (2004) 118-122.

[64] K. G. Ong, K. Zeng et a. C. A. Grimes, «A wireless, passive carbon nanotube-based gas sensor,» IEEE Sensors Journal, vol. 2, no. 2, pp. 82–88, Apr. 2002.

[65] R. Bacon, «Growth, structure, and properties of graphite whiskers,» Journal of Applied Physics, 31 (1960) 283-290.

[66] T. K. H. Starke et G. S. V. Coles, IEEE Sens. J.2002,2, 14.

[67] B. Matthews, J. Li, S. Sunshine, L. Lerner et J. W. Judy, IEEE Sens.J.2002,2, 160.

[68] H. Lee, K. Naishadham, M. M. Tentzeris et a. G. Shaker, «“A novel highly-sensitive antenna-based “smart skin” gas sensor utilizing carbon nanotubes and inkjet printing,» IEEE International Symposium on Antennas and Propagation (APSURSI), 2011, pp. 1593–1596, 2011.

[69] J. Suehiro, G. Zhou, H. Imakiire, W. Ding et M. Hara, «Controlled fabrication of carbon nanotube NO2 gas sensor using dielectrophoretic impedance measurement,» and Actuators,B 108 (2005) 398-403.

[70] J. Kong, M. G. Chapline et a. H. Dai, «Functionalized carbon nanotubes for molecular hydrogen sensors,» Advanced Materials 13, (2001) 1384-1386.

[71] K. An, S. Y. Jeong, H. R. H. Wang et a. Y. Lee, «Enhanced sensitivity of a gas sensor incorporating single-walled carbon nanotube-polypyrrole nanocomposites,» Advanced Materials,16 (2004) 1005-1009.

[72] N. Duya, N. V. Hieu, P. T. H. N. D. Chien, M. Thamilselvan et J. Yi, «Mixed SnO2/TiO2 included with carbon nanotubes for gas-sensing application,» Physica E, 41 (2008) 258-263, 2008.

[73] J. Kim, J. Hung et D. &. J. J. Lee, «Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents,» Synthetic Metals 126,, 2002.

[74] S. Meer, A. Kausar et a. T. Iqbal, «Trends in Conducting Polymer and Hybrids of Conducting Polymer/Carbon Nanotube: A Review,» Polym.-Plast. Technol. Eng., vol. 55, no. 13, pp. 1416–1440, Sep. 2016.

[75] D. Wang, C. Lu, J. Zhao, S. Han, M. Wu et a. W. Chen, «High energy conversion efficiency conducting polymer actuators based on PEDOT: PSS/MWCNTs composite electrode,» RSC Adv., vol. 7, no. 50, pp. 31264–31271, 2017.

[76] S. Li, S. Chen, B. Zhuo, Q. Li, W. Liu et a. X. Guo, «Flexible Ammonia Sensor Based on PEDOT:PSS/Silver Nanowire Composite Film for Meat Freshness Monitoring,» IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, VOL. 38, NO. 7,, JULY 2017.

[77] J. Jang, M. Chang et a. H. Yoon, «Chemical sensors based on highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanorods,» Adv.Mater., vol. 17, no. 13, pp. 1616–1620, Jul. 2005, doi: 10.1002/adma.200401909.

[78] O. S. Kwon, E. Park, O. Y. Kweon, S. J. Park et a. J. Jang, «Novel flexible chemical gas sensor based on poly(3,4-ethylene dioxythiophene) nanotube membrane,» Talanta, vol. 82, no. 4, pp. 1338–1343, Sep. 2010.

[79] N. J. Pinto, D. Rivera, A. Melendez, I. D. Ramos, J. H. Lim et a. A. C. Johnson, «Electrical response of electrospun PEDOT-PSSA nanofibers to organic and inorganic gases,» Sens. Actuators B, Chem vol. 156, no. 2, pp. 849–853, Aug. 2011,.

[80] J. Jian, X. Guo, Q. C. L. Lin, J. Cheng et a. J. Li, «gas-sensing characteristics of dielectrophoretically assembled composite film of oxygen plasma-treated SWCNTs and PEDOT/PSS polymer,» Sens. Actuators B, Chem., vol. 178, no. 1, pp. 279–288,, Mar. 2013.

[81] M. Hakimi, A. Salehi et a. F. A. Boroumand, «Fabrication and characterization of an ammonia gas sensor based on PEDOT-PSS with N doped graphene quantum dots dopant,» IEEE Sensors J., vol. 16, no. 16, pp. 6149–6154,, Aug. 2016,.

[82] H. P. Le, «Progress and Trends in Ink-jet Printing Technology,» Journal of Imaging Science and Technology, vol. 42, no. 1, pp. 49–62, Jan. 1998.

[83] Simonsson, C. H. Hertz et a. S.-I., «Ink jet recorder,» US3416153 A, 10-Dec-196.

[84] T. Bubbles, «Desktop printing was revolutionized by a misplaced soldering iron,» MIT Technology Review, Jan-Feb 2001.

[85] R. Beeson, «Desktop Inkjet Products Performance Study,» presented at the IS&T Non-impact Printing Conference vol. 18, San Diego, CA, 2002.

[86] D. Pede, G. Serra et a. D. D. Rossi, «Microfabrication of conducting polymer devices by ink-jet stereolithography,» Materials Science and Engineering: C, vol. 5, no. 3–4, pp. 289–291, Feb. 1998.

[87] P. Calvert, «Inkjet Printing for Materials and Devices,» Chem. Mater., vol. 13, no. 10, pp. 3299–3305, Oct. 2001.

[88] Jabbour, T. X. Sun et a. G. e., «Combinatorial Screening and Optimization of Luminescent Materials and Organic Light-Emitting Devices,» MRS Bulletin, vol. 27, no. 04, pp. 309–315, Apr. 2002.

[89] W. R. Small, F. Masdarolomoor, G. G. Wallace et a. M. i. h. Panhuis, «Inkjet deposition and characterization of transparent conducting electroactive polyaniline composite films with a high carbon nanotube loading fraction,» J. Mater. Chem., vol. 17, no. 41, pp. 4359–4361, Oct. 2007.

[90] Y.-Y. Noh, N. Zhao, M. Caironi et a. H. Sirringhaus, «Downscaling of self-aligned, all-printed polymer thin-film transistors,» Nature Nanotechnology, vol. 2, no. 12, pp. 784–789, Dec. 2007.

[91] W. J. Tseng, S.-Y. Lin et a. S.-R. Wang, «Particulate dispersion and freeform fabrication of BaTiO3 thick films via direct inkjet printing,» J Electroceram, vol. 16, no. 4, pp. 537–540, Jul. 2006.

[92] V. Marin, E. Holder, M. M. Wienk, E. Tekin, D. Kozodaev et a. U. S. Schubert, «Ink-Jet Printing of Electron Donor/Acceptor Blends: Towards Bulk Heterojunction Solar Cells,» Macromolecular Rapid Communications, vol. 26, no. 4, pp. 319–324, Feb. 2005.

[93] V. K. Kapur, M. Fisher et a. R. Roe, «Nanoparticle Oxides Precursor Inks for Thin film Copper Indium Gallium Selenide (CIGS) Solar Cells,» in Symposium H – II-IV Compound Semiconductor Photovoltaic Materials vol. 668, 2001.

[94] S. F. Jilani et A. Alomainy, «An inkjet-printed MMW frequency-reconfigurable antenna on a flexible PET substrate for 5G wireless systems,» Loughborough Antennas & Propagation Conference (LAPC 2017), 2017.

[95] R. Kamali-Sarvestani, B. Wright et K. Triyasakorn, «A Flexible Printed Radio Frequency Direction Finder Using Carbon Nanotube Field Effect Transistors,» 2018 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS), 2018.

[96] H. Debéda, L. Fadel, I. Favre, J.-L. Lachaud et J. Tomas, «Vers l'électronique imprimée à l'IMS Bordeaux -plateforme technologique TAMIS (Technologie Alternative aux Microsystèmes Silicium),» HAL Id: hal-01717704 https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01717704, 2018.

[97] LE HUE P., «progress and trends in ink-jet printing technology,» Journal of Imaging Science and Technology (1998).

[98] R. R. Allen, J. D. Meyer et a. W. Knight, «Thermodynamics and Hydrodynamics of Thermal Ink Jets,» Hewlett-Packard Journal, vol. 122, pp. 21–27, 1985.

[99] R. RAMMAL, «Conception de Composants Microondes Innovants basés sur de Nouveaux Procédés Technologiques de Fabrication,» Université de Limoges, http://www.theses.fr/2014LIMO4014, 2014.

[100] J. G. Korvink, P. J. Smith et a. D.-Y. Shin, «Inkjet-based Micromanufacturing,» John Wiley & Sons,, 2012.

[101] E. Drahi, «Impression de silicium par procédé jet d'encre : des nanoparticules aux couches minces fonctionnelles pour applications photovoltaïques,» HAL Id: tel-00849862, https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00849862, 2013.

[102] W. D. et C. WR., «Direct Write Using Inkjet Techniques, Direct Write Technologies for Rapid Prototyping Applications,» Sensors, Electronics, and Integrated Power Sources, 2002.

[103] T. Vidmar, M. Topiˇc, P. Dzik et e. U. O. Kraˇsovec, «Inkjet printing of sol–gel derived tungsten oxide inks,» Solar Energy Materials and Solar Cells 125 :87–95, June 2014.

[104] A. Chiolerio, M. Cotto, P. Pandolfi, P. Martino, V. Camarchia, M. Pirola et e. G. Ghione, «Ag nanoparticle-based inkjet printed planar transmission lines for RF and microwave applications : Considerations on ink composition, nanoparticle size distribution and sintering time,» Microelectronic Engineering, 97 :8–15, September 2012.

[105] DONGJO K. and al, «Ink-jet printing of silver conductive tracks on flexible substrates,» Mol. Cryst. Liq Cryst, vol.459, p. 45-55, 2006.

[106] D. a. a. RADULESCU, «3D Printing of Biological Materials for Drug Delivery and Tissue Engineering Applications,» the International Conference on Digital Fabrication Technologies, 2005.

[107] B. GANS, S. HOEPPENER et U. SCHUBERT, «Polymer-Relief Microstructures by Inkjet Etching,» Adv. Mater., 18: 910–914, 2006.

[108] Y.WANG, J.BOKOR et A.LEE, «Maskless Lithography Using Drop-On-Demand Inkjet Printing Method,» Emerging Lithographic Technologies VIII, Proceedings of SPIE, 5374, 2004.

[109] B.Alfeeli, M.Khorassani, L. T.Taylor et M.Agah, «MEMS-based multi-inlet/outlet preconcentrator coated by inkjet printing of polymer adsorbents,» Sensors and Actuators B:

Chemical Volume 133, Issue 1, 28 July 2008.

[110] S. Ahmed, F. A. Tahir, A. Shamim et a. H. M. Cheema, «A Compact Kapton-based Inkjet Printed Multiband Antenna for Flexible Wireless Devices,» IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters, vol. PP, no. 99, pp. 1–1, 2015.

[111] S. Jun, J. Heirons et a. B. Sanz-Izquierdo, «inkjet Printed Dual Band Antenna for Paper UAVs,» 11th European conference on Antennas and Propagation, 2017.

[112] E. Arabi, G. McKerricher et Shamim, «Comparison of filters: Inkjet printed on PEN substrate versus a laser-etched on LCP substrate,» Microwave Conference (EuMC), 2014 44th European pp. 1226–1229, 2014.

[113] L.Živanov, Č.Žlebič, M. Kisić, N.Blaž et M.Damnjanović, «Fully Inkjet Printed CPW Meander Inductors on PET Flexible Substrate,» 38th Int.Spring Seminar on Electronics Technology, 2015.

[114] www.dimatix.com.

[115] «User's,Guide Dimatix DMP 2800,» https://www.researchgate.net/publication/267495698_Dimatix_Materials_Printer_DMP-2800_Series_User_Manual.

[116] C. P. Wen, «Coplanar waveguide: a surface strip transmission line suitable for non reciprocal gyromagnetic device application,» IEEE Trans. Microwave Theory Tech.17, pp 1087-1090, 1969.

[117] M. Arin, P. Lommens, S. C. Hopkins, G. Pollefeyt et J. V. d. Eycken, «Deposition of photocatalytically active TiO 2 films by inkjet printing of TiO 2 nanoparticle,» Nanotechnology, 23(16) :165603,, April 2012.

[118] K. Eiroma, J. Forsman, E.-L. Hult, A. Auvinen, T. Sipil¨ainen-Malm et A. Alastalo, «Water-based carboncoated coated copper nanoparticle fluid-formation of conductive layers at low temperature by spin coating and inkjet deposition,» Journal of Imaging Science and Technology, 56(4) :40501–1, 2012.

[119] B. Derby, «Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements,Feature Stability, and Resolution,» Annu. Rev. Mater. Res. 40, 395–414, 2010.

[120] G. Ewers, «Digital inkjet ceramics – Where do we go from here,» at <http://www.xaar.com/en/MediaDocuments/Digital-inkjet-ceramics.pdf>, 2015.

[121] www.poly-ink.fr, [en ligne].

[122] C. Alberto PARAGUA MACURI, «Conception de capteurs de gaz radiofréquences à base de nanotubes de carbone et imprimés par jet d'encre,» Université de Limoges, 2016.

[123] M. Balde, F. Jacquemoud-Collet, B. Charlot, P. Combette et a. B. Sorli, «"Microelectronic technology on paper substrate,» Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP) pp. 140–143, 2012.

[124] P. Guillon et Y. Garault, «Complex Permittivity of MIC substrate,» AEU, Band 35,Heft 3, pp. 102-104, 1981.

[125] Garault, P. Guillon et a. Y., «Complex permittivity measurement of MIC substrate,",» Archiv Elektronik und Uebertragungstechnik, Mar. 1981.

[126] D. Thompson, O. Tantot, H. Jallageas, G. E. Ponchak, M. M. Tentzeris et a. J. Papapolymerou, «Characterization of liquid crystal polymer (LCP) material and transmission lines on LCP substrates from 30 to 110 GHz,» IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, vol. 52, no. 4, pp. 1343–1352, Apr. 2004..

[127] J. Rammal, O. Tantot, D. Passerieux, N. Delhote et a. S. Verdeyme, «Monitoring of electromagnetic characteristics of split cylinder resonator and dielectric material for temperature caraterization,» in Microwave Conference (EuMC), 2014 44th European, pp. 120–123, 2014.

[128] H. Alaaeddine, «"Contribution à la caractérisation de matériaux diélectriques par résonateurs submillimétriques en technologies planaire et LTCC,» Université de Limoges , Limoges, 2011.

[129] B.-J. james, J. M. D et D. a. D. C, «High-Frequency Dielectric Measurements,» IEEE Instrumentation & Measurement Magazine, 2010.

[130] Dat-Son. NGUYEN, «Développement de Capteurs sans fil basés sur les Tags RFID UHF passifs pour la détection de la Qualité des aliments,» UNIVERSITÉ DE GRENOBLE https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00951402, 2013.

[131] Maxime.Le Bail, «Synthèse et formulation d'encres conductrices imprimables par jet d'encre pour l'électronique organique,» université de Bordeaux https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01675982v2, 2015.

[132] K. Staszek, A. Rydosz, E. Maciak, K. Wincza et a. S. Gruszczynski, «Six-port microwave system for volatile organic compounds detection,» Sens. Actuators B Chem., vol. 245, no. Supplement C, pp. 882–894, Jun. 2017.

[133] H. Hallil, P. Menini et a. H. Aubert, «Novel millimeter-wave gas sensor using dielectric resonator with sensitive layer on TiO 2,» in Sensors, IEEE, pp. 226–228, 2009.

[134] H. Aubert et e. al., «"Wireless sensing and identification based on radar cross section variability measurement of passive electromagnetic sensors,» Ann. Telecommun.-Ann. Télécommunications, vol. 68, no. 7–8, pp. 425–435, 2013.

[135] A. Chahadih, P. Y. Cresson, Z. Hamouda, S. Gu, C. Mismer et a. T. Lasri, «"Microwave/microfluidic sensor fabricated on a flexible kapton substrate for complex permittivity characterization of liquids,» Sens. Actuators Phys., vol. 229, no. Supplement C, pp.

128–135, Jun. 2015.

[136] «Broadband Dielectrics,» [Online]. Available: http://www.msi-sensing.com/broadband_dielectrics.htm, [Accessed: 27-Aug-2017].

[137] A.Bahar, Zakaria.Z, Rashid et Alahnomi.A, «High-Efficiency Microwave Planar Resonator Sensor Based on Bridge Split Ring Topology;,» IEEE Microw. Wirel. Compon. Lett.,, 2017.

[138] http://leolyon1.free.fr/sciences/sciencesArticle001.htm.

[139] V. A. Vander et Vanhoenacker-Janvier.D, Bases de l'ingénierie micro-onde.

[140] Rehman .Ain, «Microstrip Design in a Silicon Technology using Closed Form Analytical Expressions,» High Frequency DesignHigh frequency electronics, April 2007.

[141] M.Lancaster et Hong.J, «Microstrip filters for RF/microwave applications,» vol. 167. John Wiley & Sons, 2004.

[142] BAHOUMINA.Prince Chancelvie Don de Dieu, «Développement d'une plateforme de détection de gaz, utilisant un capteur différentiel flexible imprimé à transducteurs micro-ondes et matériaux composites carbonés,» 2018.

[143] P. Bahoumina, H. Hallil, A. Abdelghani, K. Frigui, S. Bila, D. Baillargeat, J. Lachaud, D. Rebière, C. Dejous, Q. Zhang, P. Coquet, C. Paragua, E. Pichonat et H. Happy, «Chemical gas sensor based on a novel capacitive microwave flexible transducer and composite polymer carbon nanomaterials,» 2017.

[144] P.Bahoumina et H.Hallil, «VOCs monitoring using differential microwave capacitive resonant transducer and conductive PEDOT:PSS-MWCNTs nanocomposite film for environmental applications,» 2017.

[145] S.Wilson, T.Rohlfs et K.Hüttemeister, «Electromagnetic Wave Propagation Fundamentals,» in Tools of Radio Astronomy, Springer, pp. 25–39, 2013.

[146] H. Hallil, «Conception et réalisation dun nouveau capteur de gaz passif communicant à transduction RF,» https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00546243, 2010.

[147] P. Lorwongtragool, T. Seesaard, C. Tongta et S.Kerdcharoen, «Portable e-nose based on polymer/CNT sensor array for protein-based detection,» 7th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS), 2012, 2012.

[148] R. Mangu, S. Rajaputra et a. V. P. Singh, «MWCNT–polymer composites as highly sensitive and selective room temperature gas sensors,» Nanotechnology, vol. 22, no. 21, p. 215502, 2011, 2011.

[149] I. Nikolaou, «Novel SAW gas sensor based on graphene,» Proc.: Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), IEEE, 2015.

[150] BAHOUMINA. Prince Chancelvie Don de Dieu, «Développement d'une plateforme de détection de gaz, utilisant un capteur différentiel flexible imprimé à transducteurs micro-ondes et matériaux composites carbonés,» 2018.

[151] I. Nikolaou, H. Hallil, V. Conédéra, G. Deligeorgi, C. Dejous et D. Rebière, «Inkjet-printed graphene oxide thin layers on love wave devices for humidity and vapor detection,» IEEE Sens. J., vol. 16, no. 21, pp. 7620–7627, 2016.

[152] S. Chopra, K. McGuire, N. Gothar, A. M. Rao et A. Pham, «Selective gas detection using a carbon nanotube sensor,» Appl. Phys. Lett., vol. 83, no. 11, pp. 2280–2282, 2003.

[153] S. Öztürk, A. Kösemen, Z. A. Kösemen, N. Kılınç, Z. Z. Öztürk et M. Penza, «Electrochemically growth of Pd doped ZnO nanorods on QCM for room temperature VOC sensors,» Sensors and Actuators B: Chemical, 2016.

[154] R. D. Paolis, T. Le et F. Coccetti, «A Novel Circuit Model of Nanotechnology-Enabled Inkjet-Printed Gas Sensors Using Multi-Wall Carbon Nanotubes,» 978-1-4673-2141-9, 2013.

[155] j. G, D. Hester, M. M. Tenzeris et Y. F, «UHF lumped element model of a fully-inkjet-printed single-wall-carbon-nanotube-based inter-digitated electrodes breath sensor,» DOI: 10.1109/APS.2016.7696686, Conference: IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium (APSURSI), At Fajardo, Puerto Rico, 2016.

Productions scientifiques

Capacitive microwave resonator printed on a paper substrate for CNT based gas sensor International Microwave Symposium (IMS2017 Hawaii)

Abdelghani A, Bahoumina P, Hallil H, Bila S, Baillargeat D, Frigui K, Delhote N, Lachaud J.L, Coquet P, Ravichandran A. , Pichonat E, Paragua C,Happy H, Rebière D, Dejous C

In : Microwave Symposium (IMS), 2017 IEEE MTT-S International. IEEE, 2017. p. 513-516. DOI: 10.1109/MWSYM.2017.8058611

VOCs monitoring using differential microwave capacitive resonant transducer and conductive PEDOT: PSS-MWCNTs nanocomposite film for environmental applications.

IEEE Transactions on Nanotechnology, 2018, DOI: 10.1109/TNANO.2018.2828302

Prince Bahoumina ; Hamida Hallil-Abbas ; **Aymen Abdelghani** ; Dominique Rebiere ; Corinne Dejous ; et al

Chemical gas sensor based on a novel capacitive microwave flexible transducer and carbon materials (DTIP2017 Bordeaux)

P. Bahoumina, H. Hallil, J.L. Lachaud, **A. Abdelghani,** K. Frigui, S. Bila, D. Baillargeat, Q. Zhang, P. Coquet, C. Paragua, E. Pichonat, H. Happy, D. Rebière1, C. Dejous

In : Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP), 2017 Symposium on. IEEE, 2017. p. 1-4. DOI: 10.1109/DTIP.2017.7984509

Microwave flexible gas sensor based on polymer multi wall carbon nanotubes sensitive layer

P. Bahoumina, H. Hallil, J.L. Lachaud, **A. Abdelghani**, K. Frigui, S. Bila, D. Baillargeat, Q. Zhang, P. Coquet, C. Paragua, E. Pichonat, H. Happy, D. Rebière1, C. Dejous

Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, vol. 249, p. 708-714. DOI: https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.04.127

Evaluation of Metal Coating Techniques up to 66 GHz and their Application to Additively Manufactured Bandpass Filters

Feuray W., Delage A., **Abdelghani A**., Sence J., Tantot O., Bila S., Frigui K., Baillargeat D., Verdeyme S., Delhote N.,Staelens K

DOI: 10.23919/EuMC.2017.8230902, Conference: 2017 47th European Microwave Conference (EuMC)

Capteur chimique de gaz basé sur un nouveau transducteur micro-onde capacitif flexible et les matériaux carbonés (JNM2017 Saint-Malo)

P. Bahoumina, H. Hallil, J.L. Lachaud, **A. Abdelghani**, K. Frigui, S. Bila, D. Baillargeat, Q. Zhang, P. Coquet, C. Paragua, E. Pichonat, H. Happy, D. Rebière1, C. Dejous

In : XXèmes Journées Nationales Microondes (JNM 2017). 2017. Saint-Malo, France. (Communication orale; Jours de la conférence du 16 au 19 Mai 2017)

Evaluation de differentes types de metalisation appliquée à et par fabrication additive (JNM2017 Saint-Malo)

W. Feuray A. Delage, **A. Abdelghani**, J. Sence, O. Tantot, N. Delhote, K. Frigui, S. Verdeyme, S. Bila, D. Baillargeat

In : XXèmes Journées Nationales Microondes (JNM 2017). 2017. Saint-Malo, France

Annexes

Annexe 1. Les structures imprimées

Après avoir exposé le mécanisme de fonctionnement de l'imprimante en tenant compte des étapes vue précédemment, nous présentons quelques structures que nous avons fabriquées.

Sur le substrat papier, deux structures ont été imprimées : un résonateur à stub en forme de serpentin et un résonateur capacitif. Les structures ont une épaisseur de métallisation de 2 µm correspondant à un dépôt de deux couches. L'espacement entre les gouttes qui a été choisi est de 20 µm qui correspond à 1270 dpi. Avec cette résolution, nous avons pu obtenir une bonne qualité d'impression.

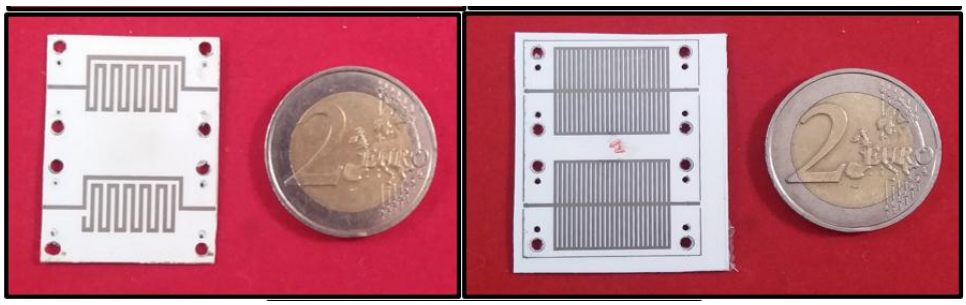


Figure A-1–fabrication d'une ligne de transmission avec un stub (gauche) et résonateur capacitive (droite)

La deuxième structure est un résonateur imprimé sur un substrat kapton. La résolution optimale utilisée pour imprimer sur kapton est de 25 µm c'est l'espacement entre les gouttes. Avec cette résolution, un traitement de surface est effectué également pour avoir une surface propre d'impression.

Figure A-2-structure fabriqué sur kapton

Le séchage des structures est effectué sur une plaque chauffante qui permet de porter l'échantillon immédiatement à la température souhaitée qui est comprise entre 50 et 500°C.

Le séchage sur la plaque chauffante se déroule sous air sans contrôle de la pression environnante. C'est néanmoins le séchage le plus rapide.

Sur un substrat d'Alumine, une structure d'un filtre passe bas imprimée a été fabriquée avec de l'encre d'argent. Après avoir effectué le nettoyage de surface, ce filtre a été métallisé avec deux couches d'argent en chauffant le plateau d'impression à 60°C.

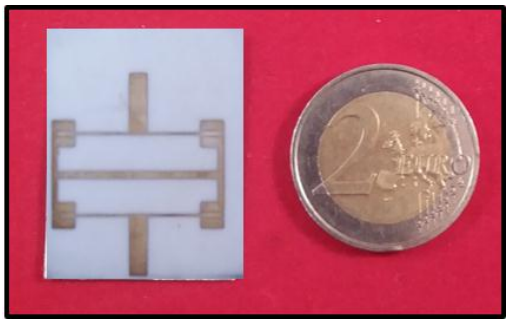


Figure A-3-structure fabriqué sur Alumine

Annexe 2. Les différents types et configurations des éléments résonants

Une ligne de transmission présente une capacité, une inductance et une résistance linéique par unité de longueur. Quand l'impédance caractéristique Z_0 est très grande devant l'impédance caractéristique des deux lignes d'accès on parle d'un comportement inductif présenté par une piste fine tandis que quand l'impédance caractéristique Z_0 est très petite devant l'impédance caractéristique des deux lignes d'accès on parle donc d'un comportement capacitif présenté par une piste large.

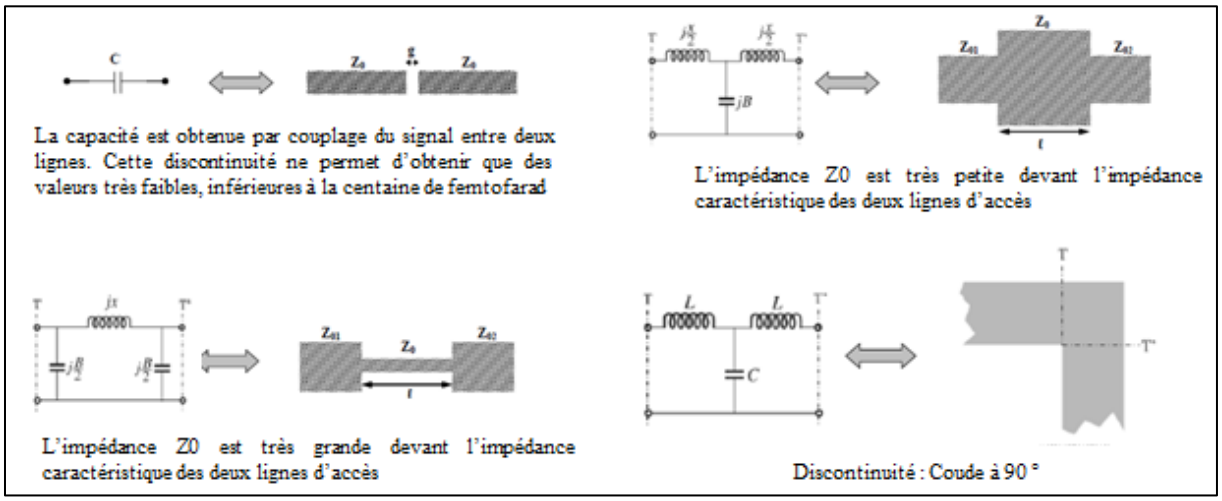


Figure A-4- Différents types de configuration

Les composants à micro-ruban souvent rencontrés dans la conception micro-onde, sont constitués d'inductances, de condensateurs et de résistances localisés ou quasi localisés constants. Le choix des composants dépend alors principalement des types d'applications (filtres, lignes de transmissions…), des techniques de fabrication et de la fréquence de fonctionnement.

Les lignes de transmission et particulièrement les structures planaires, peuvent être accompagnées d'un élément résonant comme illustré dans la Figure A-5. Il peut prendre des formes diverses telles que des méandres, des lignes, des interdigités (ou interdigits), etc. Cet élément résonant, soumis à un stimulus électromagnétique, va osciller à une ou plusieurs fréquences dépendant notamment de sa nature et sa géométrie. Ces éléments résonants sont associés à des fonctions analogiques de type filtres, résonateurs, etc.

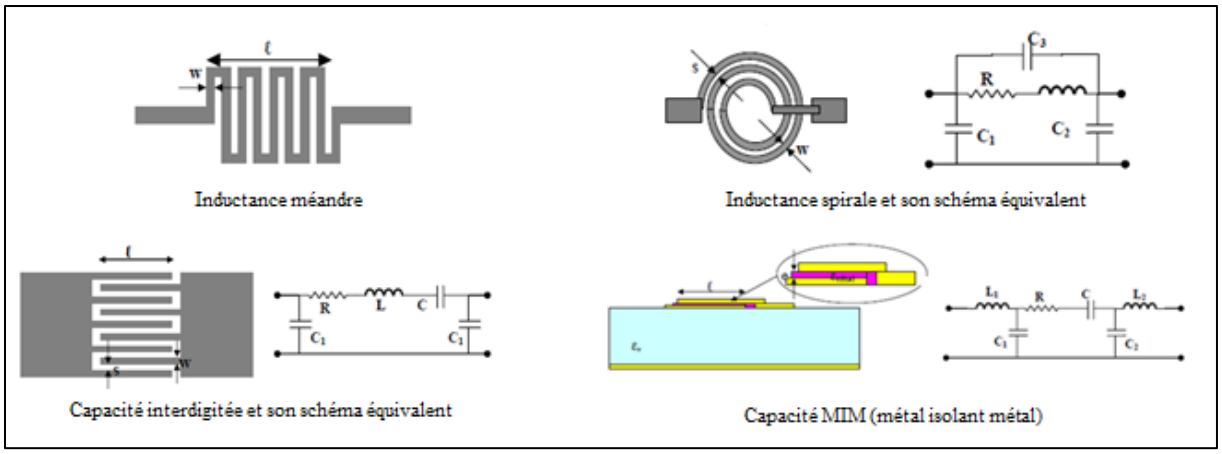


Figure A-5- différents types d'éléments résonants

De plus, une ligne quart d'onde est un élément de ligne de transmission dont la longueur est égale au quart de la longueur d'onde du signal transporté. Cette ligne peut être court-circuitée ou ouverte à une de ses extrémités. En effet, une ligne est dite fermée ou court-circuitée si sa longueur électrique est égale au quart de la longueur d'onde du signal, elle est équivalente à un circuit résonant parallèle avec une impédance infinie. Alors que le fonctionnement d'une ligne ouverte est l'inverse avec un circuit résonant série et une impédance très faible.

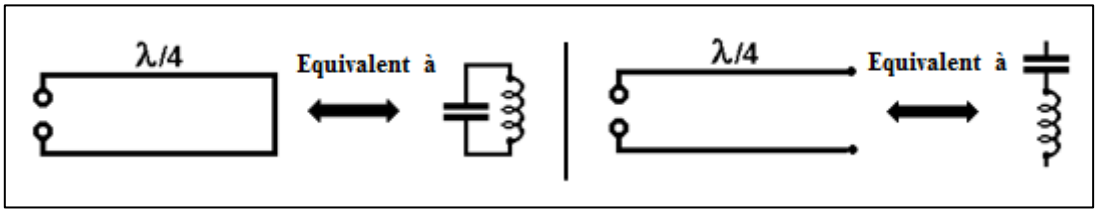


Figure A-6- ligne quart d'onde : (à gauche) ligne fermée (à droite) ligne ouverte

Annexe 3. Modèle équivalent

Dans cette partie nous cherchons à proposer un modèle équivalent de notre structure résonante ainsi qu'un modèle équivalent de la partie sensible qui sera intégré. L'objectif est de maitriser et de prévoir l'effet de la variation de l'élément sensible sur le transducteur et de pouvoir valider ces modèles à l'aide d'un processus d'optimisation avec les paramètres S avant et après détection sous gaz.

Le modèle équivalent représenté par la figure A-7 a été réalisé sur le logiciel de modélisation circuit ADS. Ce modèle est constitué d'un circuit RLC avec deux accès microstrip en tenant compte des effets du substrat. Les éléments localisés du circuit équivalent ont été optimisés pour obtenir le meilleur résultat d'ajustement entre les simulations effectuées sur HFSS et sur ADS, sur une plage de fréquence de 1 GHz à 6 GHz. Le travail effectué jusqu'à maintenant nous a permis de s'approcher de l'allure de notre résonateur avec ce modèle équivalent présenté ci-dessous mais il reste encore de l'optimisation à faire.

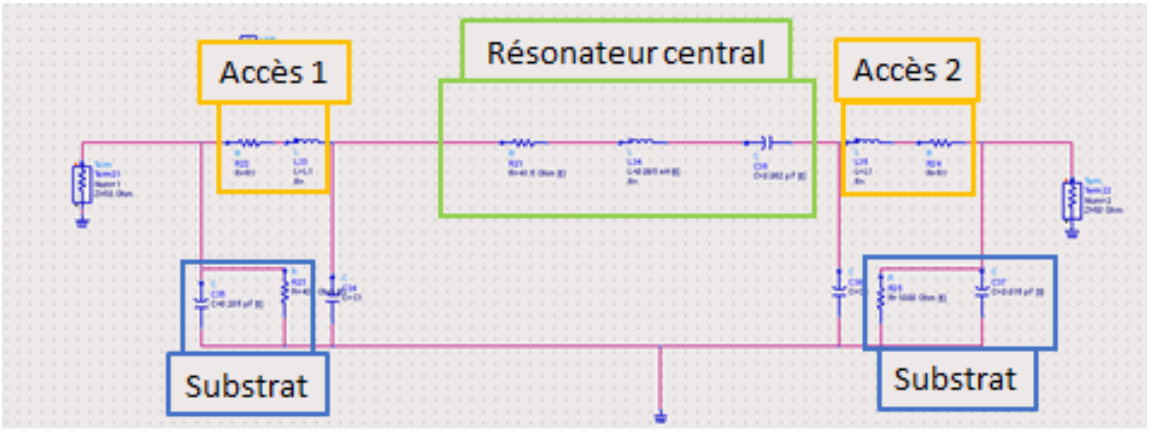


Figure A-7- Modèle équivalent sous ADS

La figure A-8 présente la simulation des paramètres S effectuée sur HFSS comparée à la simulation effectuée sur ADS.

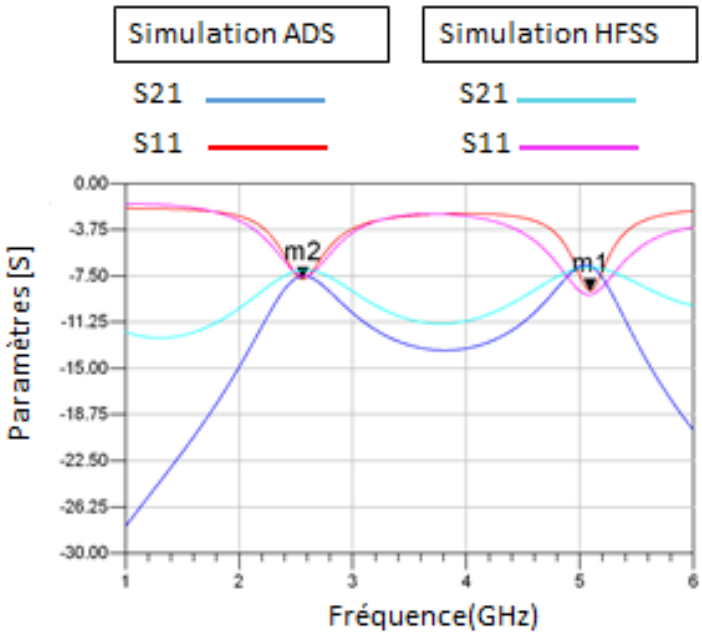


Figure A-8- comparaison entre la simulation sur ADS et sur HFSS

Parmi nos perspectives est de réussir à trouver un modèle équivalent de la partie sensible qui représente au mieux les effets produits sur notre résonateur également d'associer les paramètres de chaque élément du modèle à ceux du capteur.

Dans la littérature, Rosa et al. [154] ont conçu un modèle électrique de capteurs de gaz à base de nanotubes de carbone multi parois totalement imprimé par impression jet d'encre présenté dans la figure A-9. L'échantillon de test est un capteur de gaz hautement sensible imprimé sur un substrat en papier et exposé à différentes concentrations de dioxyde d'azote.

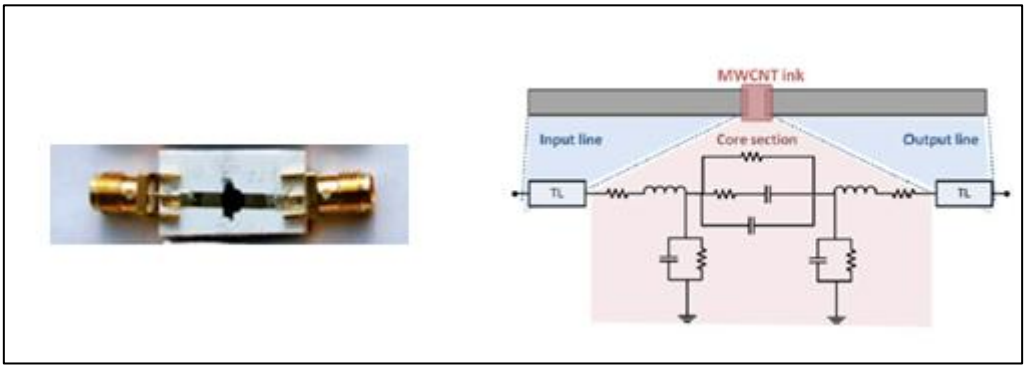


Figure A-9- échantillon de test : (a)ligne de transmission imprimé par jet d'encre avec de la MWCNTs déposé au milieu (b) Circuit équivalent de la structure de détection de gaz dans l'air

Des mesures d'impédance de 50 MHz à 3 GHz à température ambiante ont été effectuées afin de valider le circuit équivalent (A-10).

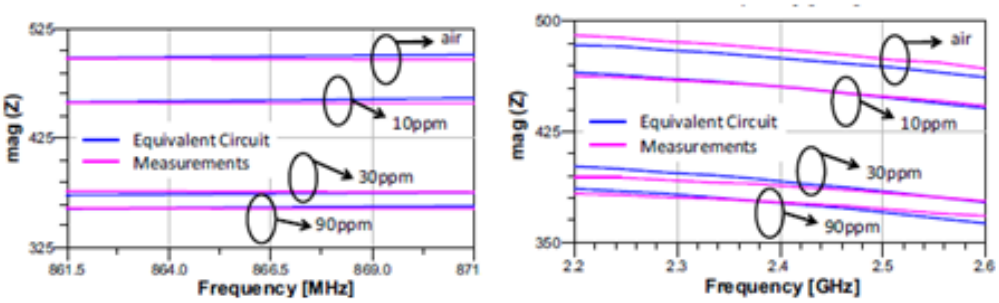


Figure A-10- Ajustement à bande étroite autour de 866,5 MHz et 2,4 GHz: comparaison entre la simulation sur le circuit équivalent proposé et les mesures d'impédance en NO2 à différentes concentrations

Les résultats montrent que les mécanismes de détection introduits par le gaz peuvent être principalement liés à une variation résistive du circuit équivalent (associée à la résistance de contact et à la résistance MWCNT figure A-11).

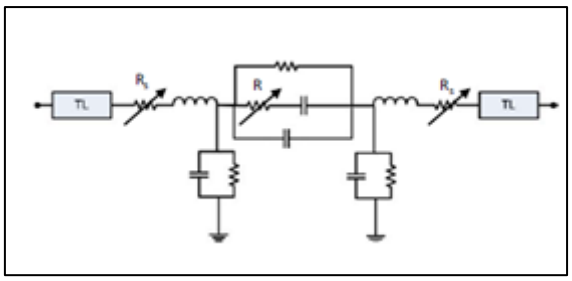


Figure A-11- Circuit équivalent et éléments variables sous exposition au gaz NO2

Les résultats rapportés confirment que l'encre MWCNT est un candidat très prometteur pour la détection de gaz et que le modèle équivalent proposé peut être exploité à grande échelle.

Jimmy et al. [155] ont présenté un modèle électrique d'un capteur constitué des électrodes interdigitées (IDE) à base de (SWCNT) entièrement imprimé par jet d'encre, dans la gamme de fréquences de 500 MHz à 2 GHz. Ce modelé est présenté dans la figure A-12 avec la structure réalisée.

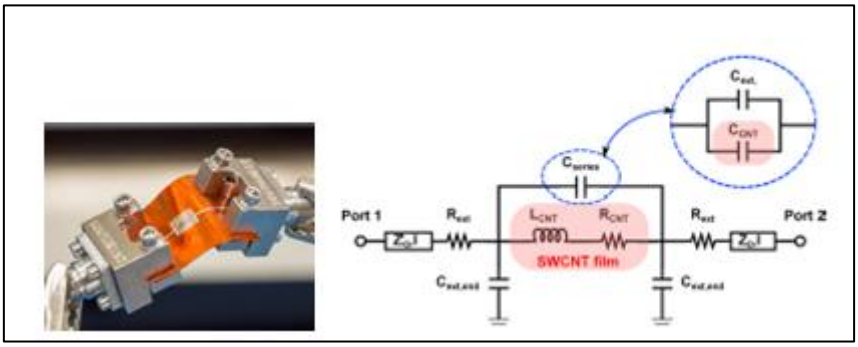


Figure A-12-(à gauche) Image de la structure flexible entièrement imprimée par jet d'encre, à base sur SWCNT (à droite) Circuit équivalent de la structure IDE de détection

Deux modèles sensibles, l'un intrinsèque au film SWCNT imprimé par jet d'encre, l’autre extrinsèque (pour les IDE) ont d'abord été conçu et superposés. Les modèles ont ensuite été vérifiés à l'aide d'un processus d'optimisation avec les paramètres S avant et après détection sous gaz. Seuls les paramètres intrinsèques montrent une sensibilité de détection significative. Le modèle proposé constitue un tremplin pour l’intégration de capteurs IDE à base de nanomatériaux pour la mise en œuvre de capteurs UHF imprimés à jet d’encre à faible coût.

Capteur de gaz à base de nanotubes de carbone, imprimé par technologie jet d'encre

Au cours de ces dernières années, le développement des capteurs de gaz a connu un essor grandissant pour des applications industrielles, militaires et environnementales afin d'assurer la sécurité et la protection contre les gaz nocifs et toxiques. Ces applications demandent des capteurs sensibles, sélectifs, à faible consommation d'énergie et à faible coût. Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit, s'inscrit dans ce contexte. Il a pour objectif la réalisation d'un capteur hyperfréquence à base de nanotubes de carbone et fabriqué par technologie jet d'encre. Le principe de fonctionnement du capteur repose sur la caractérisation en fréquence d'un résonateur RF, dont un élément est sensible grâce aux nanotubes de carbone, à la présence d'un gaz environnant. Le manuscrit aborde l'ensemble des étapes nécessaires à la réalisation du capteur, à savoir : la conception des dispositifs de test, s'appuyant sur une étude théorique de leur comportement, la caractérisation des matériaux utilisées, la fabrication sur un substrat flexible par une technique d'impression jet d'encre et enfin la caractérisation du capteur de gaz en termes de comportement en fréquence et de sensibilité en présence de gaz.

Mots-clés : Capteur de gaz, nanotube de carbone, impression jet d'encre, résonateur hyperfréquence

Gas sensor based on carbon nanotubes, printed by inkjet technology

In recent years, the development of gas sensors has grown rapidly for industrial, military and environmental applications to ensure safety and protection against harmful and toxic gases. These applications require sensitive, selective, low power and low cost sensors. The thesis work presented in this manuscript fits into this context. Its objective is the realization of a microwave sensor based on carbon nanotubes and manufactured by inkjet technology. The operating principle of the sensor is based on the frequency characterization of an RF resonator, one element of which is sensitive, thanks to the carbon nanotubes, to the presence of a surrounding gas. The manuscript addresses all the steps necessary for the realization of the sensor, namely: the design of the test devices, based on a theoretical study of their behavior, the characterization of the materials used, the fabrication on a flexible substrate by a inkjet printing technique and finally the characterization of the gas sensor in terms of frequency behavior and sensitivity in the presence of gas.

Keywords: Gas sensor, carbon nanotube, inkjet printing, microwave resonator