



**HAL**  
open science

# Contributions à l'intégration de capteurs radiofréquences de gaz imprimés sur substrats souples

Julien George

► **To cite this version:**

Julien George. Contributions à l'intégration de capteurs radiofréquences de gaz imprimés sur substrats souples. Electronique. Université de Limoges, 2021. Français. NNT : 2021LIMO0044 . tel-03340316

**HAL Id: tel-03340316**

**<https://theses.hal.science/tel-03340316v1>**

Submitted on 10 Sep 2021

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

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

**Université de Limoges**

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

**Institut de recherche XLIM, UMR CNRS 7252**

Thèse pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Université de Limoges**  
Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et systèmes

Présentée et soutenue par  
**Julien GEORGE**

Le 23 juin 2021

**Contributions à l'intégration de capteurs radiofréquences de gaz  
imprimés sur substrats souples**

Thèse dirigée par Dominique BAILLARGEAT et Stéphane BILA

**JURY :**

Président du jury

M. Eric Cloutet, Directeur de Recherche, LCPO, CNRS

Rapporteurs

Mme. Bérengère Lebental, Chercheur, IFFSTAR

M. Emmanuel Pistono, Maître de Conférences, RFIC Lab, Université Grenoble Alpes

Examineurs

M. Hervé Aubert, Professeur, LAAS, Institut National Polytechnique de Toulouse

M. Dominique Baillargeat, Professeur des Universités, XLIM, Université de Limoges

M. Stéphane Bila, Directeur de Recherche, XLIM, CNRS

Mme. Corinne Dejous, Professeur, IMS, Institut National Polytechnique de Bordeaux

Invité

M. Jean-Yves Gomez, Président-Directeur Général de la société ISORG





*Peu importe que vous ayez du style, une réputation, ou de l'argent, si vous n'avez pas bon cœur, vous ne valez rien.*  
**- Louis De Funès**



## Remerciements

---

Je tiens dans un premier temps à remercier mes directeurs de thèse M. Dominique Baillargeat et M. Stéphane Bila pour leur encadrement et leur aide au cours de cette thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance auprès des membres de l'équipe MACAO Olivier Tantot, Aurélien Périgaud, et Nicolas Delhote pour leur grande aide scientifique et leur soutien dans les moments les plus difficiles. Ces années passées à leurs côtés m'ont permis de m'éveiller sur le plan professionnel et personnel.

Il me paraît impossible d'oublier Marie-Claude, secrétaire et cœur de l'équipe MACAO, sans qui rien n'est rien ne serait possible. Son empathie et sa bienveillance ont été une vraie source de bonheur au quotidien. Il est à présent temps de mettre en application ses nombreux conseils.

Je remercie sincèrement l'équipe de doctorant, dont certains sont devenu des amis : Joseph pour sa bienveillance, son aide incommensurable, et son soutien indéfectible, Etienne pour son soutien permanent, la bonté dont il sait faire preuve, Anthony pour sa gentillesse et son humour de qualité, Andres pour sa positivité permanente, et Thibault pour ses nombreux conseils. Je remercie également tous les autres collègues Chaimaa, Ali, Dali, Oualid, et Aarefa avec qui j'ai pu partager de beaux moments. L'humanité et la cohésion de cette équipe m'a permis de dépasser les nombreuses difficultés qui se sont présentées à moi au cours de ces dernières années.

Je voudrais également remercier ma famille pour m'avoir inculqué tout ce dont j'avais besoin pour m'épanouir mais aussi pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de mes études.

Je remercie chaleureusement Morgane pour sa patience et son soutien dans cette aventure folle qu'a été la thèse. Cette page se termine enfin et une nouvelle vie nous attend.

Je tiens également à remercier tous les enseignants et maître de stage qui m'ont accordé leur confiance. Leur bienveillance a été un moteur lors de mes études et je n'oublierai pas de renvoyer l'ascenseur lorsque l'occasion se présentera.

## Droits d'auteurs

---

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



## Table des matières

---

Remerciements .....	3
Droits d'auteurs .....	4
Table des matières .....	5
Table des illustrations .....	7
Table des tableaux .....	13
Introduction .....	14
Chapitre I. Contexte et état de l'art sur les capteurs de gaz .....	16
I.1. La pollution de l'air .....	16
I.2. Les composés organiques volatils .....	16
I.2.1. Conséquences des COV sur la santé publique .....	17
I.2.2. Conséquences des COV sur l'environnement .....	18
I.3. Évolution de la législation concernant les émissions de polluants .....	19
I.4. Influence sur la santé .....	19
I.4.1. Effets du NO <sub>2</sub> sur la santé .....	19
I.4.2. Effets du SO <sub>2</sub> sur la santé .....	20
I.4.3. Effets de l'éthanol sur la santé .....	20
I.4.4. Effets du toluène sur la santé .....	21
I.4.5. Influence sur le code du travail .....	21
I.5. Les capteurs .....	22
I.5.1. Qu'est-ce qu'un capteur ? .....	22
I.5.2. Évolution du marché des capteurs .....	22
I.5.3. Caractéristiques d'un capteur .....	24
I.5.4. Les capteurs de gaz .....	26
I.6. Solutions techniques .....	36
I.7. Conclusion .....	40
Chapitre II. Caractérisation, modélisation et simulation des capteurs de gaz .....	42
II.1. Introduction .....	42
II.2. Description des matériaux utilisés et méthodes de fabrication des résonateurs .....	42
II.2.1. Méthode de fabrication des résonateurs .....	43
II.2.2. Caractérisation du polyimide (Kapton) .....	44
II.2.3. Propriétés de l'encre polymère conductrice PEDOT:PSS-MWCNT .....	48
II.3. Modélisation et simulation des capteurs à base de PEDOT:PSS-MWCNT .....	53
II.3.1. Travaux précédents .....	54
II.3.2. Capteur en anneau .....	59
II.3.3. Capteur à résonateur demi-onde .....	68
II.4. Modélisation et simulation des capteurs à base de EB-PEI .....	88
II.4.1. Caractérisation de l'EB-PEI .....	89
II.4.2. Capteur capacitif .....	94
II.4.3. Capteur en anneau .....	95
II.4.4. Capteur à résonateur interdigité .....	97
II.4.5. Conclusion sur la conception de circuits sensibilisés à l'EB-PEI .....	101
II.5. Conclusion .....	101



Chapitre III. Caractérisation sous gaz des capteurs.....	103
III.1. Introduction .....	103
III.2. Méthode de mesures .....	103
III.2.1. Cellule de caractérisation sous gaz .....	104
III.2.2. Générateur de gaz et COV .....	105
III.2.3. Analyseur de réseau vectoriel.....	105
III.2.4. Acquisition automatique des données .....	105
III.3. Traitement des données de mesures .....	106
III.3.1. Principe de prédiction .....	107
III.3.2. Erreur sur la prédiction .....	108
III.3.3. Méthode basée sur la phase .....	108
III.3.4. Méthode basée sur l'amplitude .....	111
III.3.5. Analyse différentielle .....	113
III.4. Fabrication et caractérisation du capteur en anneau.....	114
III.4.1. Fabrication.....	114
III.4.2. Caractérisation sous gaz et sous humidité.....	118
III.5. Fabrication et caractérisation du capteur demi-onde en U .....	124
III.5.1. Fabrication.....	124
III.5.2. Caractérisation sous gaz et sous humidité.....	136
III.6. Fabrication et caractérisation du capteur interdigité .....	148
III.6.1. Fabrication.....	148
III.6.2. Caractérisation sous gaz et sous humidité.....	150
III.7. Conclusion .....	156
Conclusion générale et perspectives proches .....	157
Publications.....	161
Références bibliographiques .....	162
Rubrique 1 .....	162
Annexe 1. Conversion d'une concentration d'humidité relative en particule par million ...	175

## Table des illustrations

---

Figure 1 : Émission des COVNM en France en kilotonne .....	17
Figure 2 : Cycle de Chapman [12] .....	18
Figure 3 : Modification du cycle de Chapman .....	18
Figure 4 : Évolution du marché des capteurs entre 2018 et 2023 [22] .....	23
Figure 5 : Scénario optimiste de l'évolution du marché des capteurs de gaz .....	24
Figure 6 : Marchés les plus importants dans le domaine des capteurs de gaz .....	26
Figure 7 : Fonctionnement d'un capteur NDIR.....	30
Figure 8 : Principe de fonctionnement du capteur par spectroscopie de masse [114].....	31
Figure 9 : Méthode de fonctionnement d'un capteur catalytique [104] .....	32
Figure 10 : Fonctionnement d'un capteur à onde acoustique de surface [124] .....	33
Figure 11 : Fonctionnement d'une impression jet d'encre DOD [147] .....	39
Figure 12 : Dépôt d'une résine photosensible.....	43
Figure 13 :Suppression de la couche photosensible dans les zones à nettoyer.....	43
Figure 14 : Cuivre retiré par l'étape de développement .....	44
Figure 15 : Suppression de la résine photosensible restante et accroissement de l'épaisseur du cuivre par électrolyse.....	44
Figure 16 : Étape de flash nickel-or .....	44
Figure 17 : Champ électrique d'une cavité de caractérisation pour le mode $TE_{013}$ .....	46
Figure 18 : Cavités résonantes utilisées dans la caractérisation du kapton .....	47
Figure 19 : Caractérisation diélectrique du kapton en condition ambiante .....	48
Figure 20 : Méthode de fabrication par jet d'encre.....	49
Figure 21 : Estimation de la conductivité du PEDOT:PSS-MWCNT à 3 GHz en fonction de l'épaisseur .....	51
Figure 22 : Ligne (vue de dessus) de PEDOT:PSS-MWCNT imprimée par jet d'encre (imprimante CERADROP) .....	52
Figure 23 : Mesures du PEDOT:PSS-MWCNT au profilomètre .....	53
Figure 24 : Dimensions et géométrie du capteur à stub résonant .....	55
Figure 25 : Disposition du champ électrique dans le résonateur capacitif .....	56
Figure 26 : Géométrie du capteur basé sur le principe de résonateur capacitif.....	57
Figure 27 : Antenne patch avec stub PABS-SWCNT [44].....	58
Figure 28 : Dimension de l'anneau résonant sans PEDOT:PSS-MWCNT en couplage direct (a), indirect (b), et avec PEDOT:PSS-MWCNT en couplage direct (c).....	60
Figure 29 : Champ électrique du mode fondamental quasi-TEM du résonateur en anneau en couplage direct (gauche) et indirect (droite).....	61

Figure 30 : Simulation en amplitude du paramètre S de réflexion des résonateurs en anneaux .....	61
Figure 31 : Influence de la longueur du stub en PEDOT :PSS-MWCNT sur la réponse en amplitude (a) et sur le couplage (b) .....	62
Figure 32 : Simulations de l'impédance des résonateurs en anneaux sur l'abaque de Smith .....	63
Figure 33 : Amélioration de la variation de la fréquence de résonance pour une variation de +10% de la conductivité du PEDOT:PSS-MWCNT : (a) variation de la longueur de PEDOT:PSS-MWCNT pour une largeur fixée à 2,5 mm ; (b) variation de la largeur de PEDOT:PSS-MWCNT pour une longueur fixée à 4,5 mm .....	64
Figure 34 : Dimensions en millimètre du capteur en anneau complet .....	65
Figure 35 : Champ électrique des voies sensibles (gauche) et de référence (droite) du capteur en anneau .....	66
Figure 36 : Résultats de simulations en amplitude et en phase du capteur en anneau miniaturisé pour les voies sensibles et de référence .....	66
Figure 37 : Champ électrique du mode fondamental d'un résonateur demi-onde .....	68
Figure 38 : Schéma non-optimisé du résonateur en U avec des stubs de PEDOT:PSS-MWCNT placés dans les maximums de champ électrique .....	69
Figure 39 : Changement de plan lors de la simulation sur Ansys .....	70
Figure 40 : Importation des simulations Ansys dans ADS – .....	71
Figure 41 : Dimensions (mm) et géométrie de la voie sensible du résonateur en U .....	72
Figure 42 : Comparaison des simulations hybrides et Ansys .....	72
Figure 43 : Comparaison entre la méthode hybride et une simulation Ansys lors de la variation de longueur du PEDOT:PSS-MWCNT avec une largeur de cuivre égale à celle des stubs sensibles .....	74
Figure 44 : Comparaison entre la méthode hybride et une simulation Ansys pour des variations de largeur du PEDOT:PSS-MWCNT avec une largeur de cuivre égale de celle des stubs sensibles .....	75
Figure 45 : Comparaison entre la méthode hybride et une simulation Ansys pour des variations de largeur du PEDOT:PSS-MWCNT avec une largeur de cuivre différente de celle des stubs sensibles .....	76
Figure 46 : Résonateurs en U avec et sans transition par saut d'impédance .....	77
Figure 47 : Comparaison des simulations hybride et Ansys avec et sans transition .....	77
Figure 48 : Résultats de simulation en réflexion par la méthode hybride de la voie sensible du résonateur en U pour des épaisseurs de 1 et 2,5 $\mu\text{m}$ .....	79
Figure 49 : Comparaison de l'amplitude et de la phase entre les trois configurations optimisées .....	81
Figure 50 : Géométrie de la voie sensible du résonateur en U .....	82

Figure 51 : Simulations de l'amplitude des voies de référence et sensibles selon différentes épaisseurs de PEDOT:PSS-MWCNT .....	82
Figure 52 : Géométrie finale de la voie sensible .....	83
Figure 53 : Modèle de la référence (gauche), de sa réponse en amplitude (centre), et de sa phase (droite) .....	85
Figure 54 : Abaque de Smith de la simulation de la voie de référence classique du résonateur en U.....	85
Figure 55 : Géométrie finale du capteur de gaz à base de PEDOT:PSS-MWCNT.....	86
Figure 56 : Simulations du résonateur en U miniaturisé pour les différentes épaisseurs de PEDOT:PSS-MWCNT .....	87
Figure 57 : Résultat de simulation sous abaque de smith des voies de références et sensibles selon différentes épaisseurs de PEDOT:PSS-MWCNT .....	87
Figure 58 : Anneau de caractérisation en RO4360G2 .....	89
Figure 59 : Schéma de répartition de l'EB-PEI.....	90
Figure 60 : Mesure de l'épaisseur de la couche d'EB-PEI par MEB.....	91
Figure 61 : Mesure de l'anneau de caractérisation avant et après avoir été recouvert d'EB-PEI par spin coating .....	91
Figure 62 : Mesure par microscope de l'EB-PEI avec le marquage .....	93
Figure 63 : Mesure des hauteurs obtenues du substrat et de marquage par microscope .....	93
Figure 64 : Rétro-simulations du résonateur avec et sans EB-PEI .....	94
Figure 65 : Variation de fréquence de résonance lors d'une diminution de 10% de la permittivité relative de l'EB-PEI en fonction de son épaisseur et dans le cas d'un capteur capacitif.....	95
Figure 66 : Variation de fréquence de résonance lors d'une diminution de 10% de la permittivité relative de l'EB-PEI en fonction de son épaisseur dans le cas d'un capteur en anneau avec PEDOT:PSS-MWCNT.....	96
Figure 67 : Variation de fréquence de résonance lors d'une diminution de 10% de la permittivité relative de l'EB-PEI en fonction de son épaisseur dans le cas d'un capteur en anneau sans PEDOT:PSS-MWCNT.....	97
Figure 68 : Schéma du résonateur interdigité .....	98
Figure 69 : Simulation en amplitude d'un résonateur interdigité.....	98
Figure 70 : Schéma du capteur interdigité miniaturisé .....	99
Figure 71 : Simulation des amplitude et phase du résonateur interdigité miniaturisé .....	99
Figure 72 : Variation de fréquence du résonateur interdigité lors d'une diminution de la permittivité relative de l'EB-PEI de 10% .....	100
Figure 73 : Setup complet d'une mesure sous gaz .....	104
Figure 74 : Photo de la cellule de caractérisation sous gaz : (a) Complète ; (b) Démontée	104
Figure 75 : Mesure en amplitude d'un résonateur sans post-traitement.....	106

Figure 76 : Variation de la fréquence de résonance sans post-traitement des données .....	107
Figure 77 : Méthode de vérification de la prédiction.....	108
Figure 78 : Mauvaise reconstruction de la mesure à cause d'une fenêtre de traitement trop étroite à gauche et trop large à droite .....	109
Figure 79 : Méthode de prédiction basée sur la phase dont la fenêtre de données a été adaptée .....	109
Figure 80 : Variation de la fréquence de résonance avant et après post-traitement basé sur la phase .....	110
Figure 81 : Bruit de mesure .....	111
Figure 82 : Méthode de post-traitement basée sur l'amplitude.....	112
Figure 83 : Variation de la fréquence de résonance avant et après post-traitement basé sur l'amplitude .....	112
Figure 84 : Comparaison entre la méthode de post-traitement basée sur la phase et l'amplitude .....	113
Figure 85 : Capteur en anneau fabriqué .....	114
Figure 86 : Image MEB d'une cavité creusée par FIB sur le capteur en anneau.....	115
Figure 87 : Mesure de l'épaisseur de PEDOT:PSS-MWCNT déposé sur les capteurs en anneau .....	116
Figure 88 : Image microscope des stubs de PEDOT:PSS-MWCNT et mise en avant des défauts de fabrication .....	117
Figure 89 : Mesure profilométrique d'un stub de PEDOT:PSS-MWCNT avec des défauts de fabrication.....	117
Figure 90 : Simulation de l'anneau pour une longueur de PEDOT:PSS-MWCNT de 0,5 mm .....	118
Figure 91 : Mesure statique du capteur en anneau sous diazote.....	119
Figure 92 : Caractérisation sous éthanol du capteur en anneau .....	120
Figure 93 : Sensibilité du capteur en anneau lors de mesures sous éthanol.....	121
Figure 94 : Caractérisation sous toluène du capteur en anneau .....	122
Figure 95 : Caractérisation sous humidité du capteur en anneau .....	123
Figure 96 : Résultat de fabrication du capteur en U complet.....	124
Figure 97 : Contact supposé « faible » du PEDOT:PSS-MWCNT avec le cuivre du résonateur en U.....	125
Figure 98 : Contact supposé « fort » du PEDOT:PSS-MWCNT avec le cuivre du résonateur en U .....	126
Figure 99 : Mesure MEB de la jonction entre le PEDOT:PSS-MWCNT et le cuivre d'un résonateur demi-onde .....	127
Figure 100 : Mesure MEB de la jonction entre le PEDOT:PSS-MWCNT et le cuivre d'un résonateur en U après découpe au FIB.....	127

Figure 101 : Mesure MEB du contact entre le PEDOT :PSS-MWCNT et le cuivre du résonateur en U dans le cas où le contact semble « fort » .....	128
Figure 102 : Mesure MEB de la jonction entre le PEDOT :PSS-MWCNT et du cuivre du capteur en U lors d'un contact « fort » .....	129
Figure 103 : Dépôt de laque argent entre le cuivre et le PEDOT:PSS-MWCNT.....	130
Figure 104 : Mesure des paramètres S de voies sensibles avant et après renfort des contacts entre le cuivre et le PEDOT :PSS-MWCNT .....	130
Figure 105 : Réponse du résonateur demi-onde sans PEDOT :PSS-MWCNT (gauche) et champ électrique du mode fondamental.....	131
Figure 106 : Simulation de la voie sensible du capteur demi-onde avec des résistance discrètes entre le cuivre et le PEDOT:PSS-MWCNT .....	132
Figure 107 : Simulation sous Ansys de la voie sensible du capteur demi-onde selon différentes résistances.....	133
Figure 108 : Mesures d'épaisseur de plusieurs motifs en PEDOT:PSS-MWCNT .....	134
Figure 109 : Mesure d'épaisseur des motifs en PEDOT:PSS-MWCNT à l'aide du MEB.....	135
Figure 110 : Simulation du capteur demi-onde replié en U pour des épaisseurs de 0,5 $\mu\text{m}$ et 1,5 $\mu\text{m}$ .....	135
Figure 111 : Mesure d'épaisseur au MEB des halos autour des motifs en PEDOT:PSS-MWCNT .....	136
Figure 112 : Réponse statique en amplitude et en phase du résonateur U#1 .....	137
Figure 113 : Réponse dynamique de la résonance parasite sur les voies sensibles du capteur U#1 sous éthanol.....	138
Figure 114 : Réponse dynamique des voies sensibles du capteur U#1 sous éthanol .....	139
Figure 115 : Réponse dynamique de la référence adaptée du capteur U#1 sous éthanol ..	140
Figure 116 : Variation de la fréquence de résonance du capteur U#1_S1 à l'éthanol selon différentes concentrations .....	141
Figure 117 : Réponse statique en amplitude et en phase du résonateur U#2.....	142
Figure 118 : Réponse dynamique des voies sensibles du capteur U#2 sous éthanol .....	143
Figure 119 : Variation de la fréquence de résonance du capteur U#2_S1 et U#2_S2 au toluène selon différentes concentrations .....	144
Figure 120 : Réponse statique en amplitude et en phase du résonateur U#3.....	145
Figure 121 : Réponse dynamique des voies sensibles du capteur U#2 sous humidité .....	146
Figure 122 : Variation de la fréquence de résonance du capteur U#3_S1 et U#3_S2 à l'humidité selon différentes concentrations .....	147
Figure 123 : Résultat de fabrication du capteur interdigité complet.....	148
Figure 124 : Mesure au microscope numérique KEYENCE VHX-5000 de l'EB-PEI recouvert de platine.....	149

Figure 125 : Mesure au microscope numérique KEYENCE VHX-5000 de l'épaisseur de l'EB-PEI recouvert de platine .....	149
Figure 126 : Réponse statique en amplitude et en phase du résonateur Interdigité#1 .....	150
Figure 127 : Réponse dynamique des voies sensibles du capteur Interdigité#1 sous éthanol .....	151
Figure 128 : Variation de la fréquence de résonance de la voie sensible et de référence du capteur Interdigité#1 à l'éthanol selon différentes concentrations .....	152
Figure 129 : Réponse statique en amplitude et en phase du résonateur Interdigité#1 .....	153
Figure 130 : Réponse dynamique des voies sensibles du capteur Interdigité#2 sous humidité .....	154
Figure 131 : Variation de la fréquence de résonance de la voie sensible et de référence du capteur Interdigité#2 à l'humidité selon différentes concentrations .....	155

## Table des tableaux

---

Tableau 1 : Description des effets de l'éthanol sur la santé [17] .....	20
Tableau 2 : Description des effets du toluène sur la santé [18].....	21
Tableau 3 : VLEP des particules toxiques ciblées dans cette thèse selon le Code du travail Français .....	22
Tableau 4 : Capteurs de gaz à base de CNT [23].....	27
Tableau 5 : Généralités sur les capteurs de gaz.....	34
Tableau 6 : Exemples dans la littérature.....	35
Tableau 7 : Caractéristiques de l'encre Poly-ink HC [173].....	49
Tableau 8 : Estimation expérimentale de la conductivité du PEDOT:PSS-MWCNT en fonction du nombre de couches à 3 GHz.....	51
Tableau 9 : Mesures différentielles des capteurs à stub résonant et capacitifs en présence d'éthanol et de toluène .....	57
Tableau 10 : Comparaison entre la simulation du capteur en anneau (Fig. 35) et les mesures du résonateur capacitif (Fig. 26) développé dans le projet ANR CAMUS.....	67
Tableau 11 : Comparaison des variations de fréquence ( $\Delta F_0$ ) et du décalage entre les simulations hybrides et Ansys .....	73
Tableau 12 : Configurations avec des variations supérieures ou égales à 60 MHz.....	80
Tableau 13 : Augmentation de la sensibilité par repliement du résonateur .....	84
Tableau 14 : Synthèse des résultats de simulations du capteur en U comparés aux résultats du projet ANR CAMUS .....	88
Tableau 15 : Résultats de simulation du capteur demi-onde selon différentes résistances.	133
Tableau 16 : Mesure sous diazote du capteur U#1.....	137
Tableau 17 : Récapitulatif des résultats expérimentaux sous éthanol.....	158
Tableau 18 : Récapitulatif des résultats expérimentaux sous toluène.....	159
Tableau 19 : Récapitulatif des résultats expérimentaux sous humidité .....	159





## Introduction

---

La réduction de la pollution de l'air est devenue un enjeu international depuis quelques années du fait de son impact économique, écologique, et sanitaire avec près de 6,5 millions de décès prématurés chaque année [1]. Être capable de discriminer et quantifier avec précision les différents éléments constituant notre environnement est devenu une problématique essentielle dans cette lutte contre la pollution.

Un large choix de solutions technologiques de degrés de maturités variables, permet aujourd'hui de répondre à des besoins spécifiques comme effectuer des mesures à très faible concentration. Par exemple, les capteurs basés sur le principe de combustion catalytique sont capables de mesurer des concentrations de l'ordre de la particule par milliard (ppb) mais ne peuvent cibler que des gaz ou composés organiques volatils (COV) combustibles. Ainsi, chaque technologie présente un catalogue d'avantages et de défauts à prendre en compte selon le contexte de mesure.

Le développement de l'internet des objets ou *Internet Of Things* (IoT) transforme notre environnement en ajoutant des fonctionnalités aux différents éléments qui nous entourent. Le domaine des capteurs est pleinement impacté par cette révolution numérique puisque de nombreuses applications nécessitent la mesure de la température, l'humidité, la pression ou encore de gaz. Cependant, le développement des capteurs au sein de l'IoT nécessite des dispositifs à faible coût, conformables, intégrables, et à très faible consommation d'énergie. Les technologies matures ne peuvent répondre à ces critères par leurs principes de fonctionnement intrinsèque.

Dans ce contexte, notre solution est ainsi de développer une technologie émergente : les capteurs passifs radiofréquences (RF) imprimés.

Cette thèse s'inscrit dans le projet CARGESE (Capteurs Radiofréquences de Gaz imprimés sur Substrats souples) s'inscrivant dans la continuité du projet ANR CAMUS (CARbon & Microwaves-based Ultrasensitive gas Sensors) et le début du projet ANR CARDIF (CAPteur RaDioFréquence imprimés). Son financement est partagé entre l'entreprise ISORG et la région nouvelle aquitaine. Les partenaires de ce projet sont le laboratoire XLIM en charge de la modélisation et de la caractérisation des circuits électriques, le laboratoire IMS responsable des mesures sous gaz, le laboratoire LCPO chargé de fabriquer des polymères sensibles à différentes espèces chimiques, ainsi que l'entreprise ISORG en charge de la fabrication des dispositifs.

Débuté en 2019, le projet ANR CARDIF vise la détection sélective des gaz liés à la pollution de l'air due aux gaz d'échappements (véhicules et industriels) rentrant dans l'indice ATMO [2] : dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>), dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), et l'ozone (O<sub>3</sub>). Le premier objectif est de démontrer que le polyéthylèneimine (PEI) est un polymère adapté à la détection de ces éléments.

De surcroît, cette thèse fait suite aux travaux du projet ANR CAMUS associant déjà les laboratoires XLIM et IMS et qui ont démontré la faisabilité d'un résonateur RF imprimé sur substrat souple (papier, kapton) pour la détection d'éthanol et de toluène [3], [4], que l'on peut par exemple trouver dans les émissions industrielles provenant des industries chimiques et pétrochimiques [5]. Ces études ont permis de confirmer la sensibilité du polymère composite poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS) avec nanotubes de carbones multi-parois (MWCNT), dans la détection des composés

organiques volatils (COV) ciblés modifiant ainsi ses propriétés électriques. Le résultat de ces travaux a alors permis de concevoir un capteur radiofréquence (RF) à 3,1 GHz mesurant des concentrations allant de 500 à 1300 ppm avec des sensibilités de 2,63 kHz.ppm<sup>-1</sup> en présence d'éthanol et 1,90 kHz.ppm<sup>-1</sup> en présence de toluène. L'objectif de notre étude est d'améliorer ces résultats, dans la même gamme de fréquence, et la compréhension des phénomènes physiques contribuant au fonctionnement des capteurs de gaz proposés.

Pour ce faire, nos travaux sont présentés en 3 parties. Le premier chapitre introduit les problématiques sanitaires et écologiques liées à la pollution de l'air. Afin de détecter et mesurer cette pollution, différentes technologies de capteurs de gaz ont été développés. Ainsi, la seconde partie de ce premier chapitre présente ces technologies et sont comparées aux capteurs de gaz radiofréquence passifs. Le deuxième chapitre est dédié à la caractérisation des matériaux utilisés. Trois nouvelles structures sont proposées dont deux sensibilisées au PEDOT:PSS-MWCNT et une à l'1,2-epoxybutane polyéthylèneimine (EB-PEI). Enfin, le dernier chapitre est séparé en trois parties dont la première présente l'environnement ayant permis de réaliser les caractérisations sous gaz. Dans une deuxième partie est décrite la méthode de traitement des données ayant permis d'étudier les résultats de mesures. Ce chapitre se termine sur la mesure ainsi que sur les caractérisations sous gaz et humidité des capteurs conçus au cours de cette thèse.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale reprenant l'ensemble des travaux effectués au cours de cette thèse et présente des pistes concernant les perspectives liées au développement des capteurs de gaz radiofréquence passifs.

## Chapitre I. Contexte et état de l'art sur les capteurs de gaz

---

### I.1. La pollution de l'air

La pollution de l'air trouve son origine à partir d'éléments naturels ou anthropiques engendrant des problèmes sanitaires et environnementaux. Notamment, les particules polluantes peuvent provoquer des irritations et des problèmes respiratoires entraînant une augmentation de la mortalité (maladies cardiovasculaires, cancers, ...). Ainsi, à partir d'études conduites notamment par l'OMS, le droit européen définit des limites de concentrations pour chaque polluant [5]. En pratique, ces limites ne sont pas toujours respectées. C'est le cas, par exemple, du dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) dont l'origine provient de la combustion thermique de véhicules. Dans une vingtaine d'agglomérations [6], en France, les relevés réalisés sont supérieurs aux seuils légaux.

On distingue les particules polluantes en trois catégories. La première regroupe les particules dites « primaires » regroupant majoritairement les combustions incomplètes liées aux activités industrielles ou domestiques, aux transports, ainsi qu'à l'agriculture (épandage, travail du sol, etc.) [6]. On parle de « particules secondaires » lors de réactions chimiques ou photochimiques à partir de polluants primaires sous l'effet du rayonnement solaire, de l'humidité, et de la chaleur comme c'est le cas pour l'ozone ( $\text{O}_3$ ). Enfin, les particules sont aussi classées en fonction de leur taille. Celles d'un diamètre inférieur à  $10\ \mu\text{m}$ , nommées  $\text{PM}_{10}$ , sont généralement bloquées au niveau du nez et des voies aériennes supérieures. Plus nocives, les  $\text{PM}_{2,5}$  sont capables de pénétrer profondément au sein de l'appareil respiratoire pour atteindre les alvéoles pulmonaires voire la circulation sanguine.

Afin de contrôler la qualité de l'air, il existe des indices tel que l'indice Atmo permettant de noter au quotidien sur une échelle de 1 à 10 la qualité globale de l'air à travers 4 polluants qui sont le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), le  $\text{NO}_2$ , l' $\text{O}_3$ , et les  $\text{PM}_{10}$ . Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés, à travers le projet ANR CARDIF, au dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), et au dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ).

Dans une seconde partie, nous décrivons les éléments liés à sur la détection de COV pouvant aussi avoir un impact sur la santé et l'environnement. En l'occurrence, nos travaux se sont portés sur la détection d'éthanol et de toluène dont la concentration est réglementée.

### I.2. Les composés organiques volatils

La directive 1999/13/CE du conseil européen daté du 11 mars 1999 [7] définit les composés organiques comme étant : « tout composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogène, oxygène, soufre, phosphore, silicium, ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques ». Les composés organiques volatils (COV) sont quant à eux définis par : « tout composé organique ayant une pression de vapeur de  $0,01\ \text{kPa}$  ou plus à une température de  $293,15\ \text{K}$  ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières ». À chaque instant, nous nous retrouvons tous en contact avec des COV du fait de leur présence dans les produits ménagers, solvants, diluants, dégraissants, conservateurs, ainsi que dans les produits venant de l'industrie.

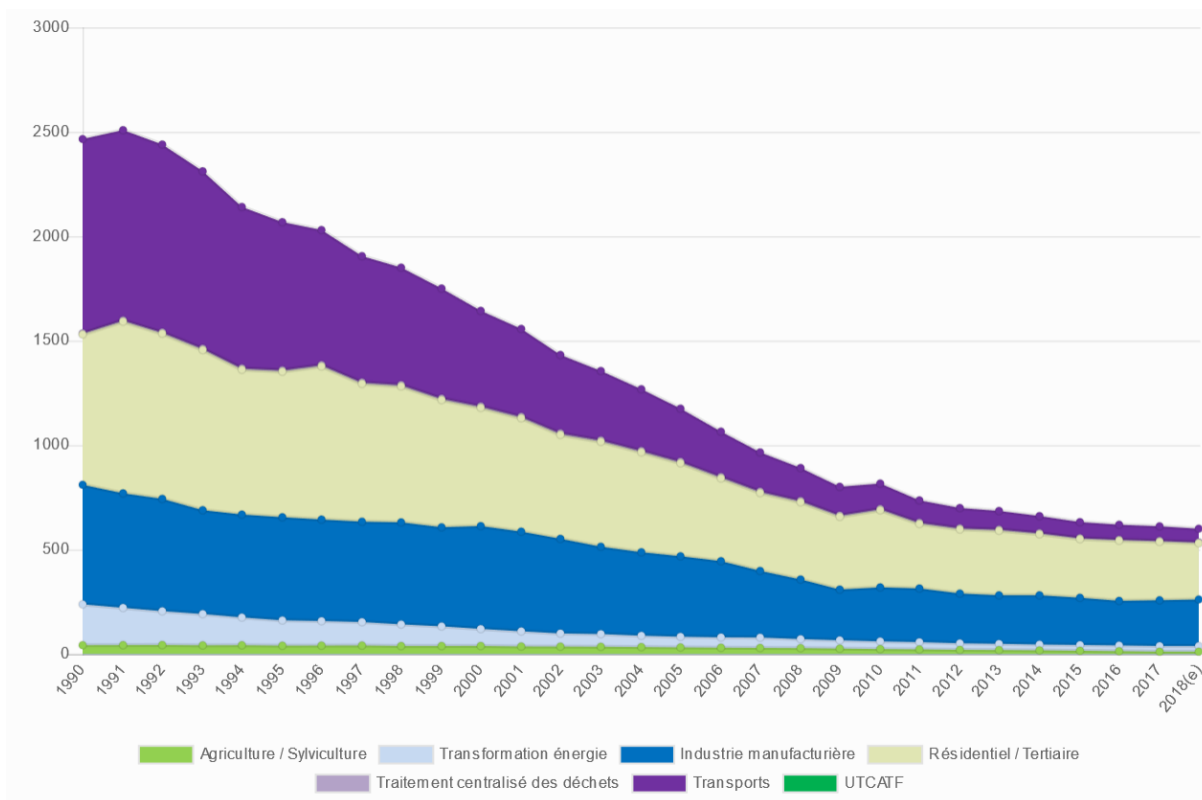


Figure 1 : Émission des COVNM en France en kilotonne

Le centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique (CITEPA) présente les résultats de mesure des COVNM (COV Non Méthanique) en France de 1990 jusqu'à 2017 (Fig.1) [8]. Ces données montrent ainsi que les COVNM ont diminué de 75% en près de 30 ans passant de 2500kt (kilotonne) à 612kt. Les secteurs les plus polluants sont le résidentiel/tertiaire, l'industrie manufacturière, le transport. Ce dernier s'est vu réduire ses émissions de COVNM de 94% en mettant en place de nouveaux équipements comme les filtres à particules pour moteurs diesels et essences.

Une étude publiée le 19 octobre 2017 par « The Lancet Commission on pollution and health » estime ainsi à 6,5 millions le nombre de décès prématurés par an dans le monde dû à la pollution de l'air [1]. La volonté de la plupart des états de réduire les émissions de COV découle en particulier des impacts des COV sur la santé publique et l'environnement.

### I.2.1. Conséquences des COV sur la santé publique

A forte concentration ou en contact régulier, l'exposition aux COV peut avoir de sérieuses conséquences sur la santé et touche principalement les yeux, la gorge, les voies respiratoires, ou bien encore le système nerveux central.

Le rapport de l'OMS de 2010 décrit les effets des polluants que l'on retrouve à l'intérieur des bâtiments [9]. Parmi eux, on retrouve de nombreux COV tels que le benzène et le formaldéhyde qui sont classés comme « cancérigènes avérés » par le CIRC (Centre International de Recherches sur le Cancer), l'acétaldéhyde et le dichlorométhane classés comme « cancérigènes possibles ».



Le nombre toujours croissant des publications mettant en évidence les effets néfastes des COV sur la santé publique et sur l'environnement a permis de mobiliser de nombreux pays vers un objectif international pour endiguer le phénomène.

### **I.3. Évolution de la législation concernant les émissions de polluants**

Le protocole de Genève signé en 1991 est le premier protocole international concernant la pollution atmosphérique prenant en compte et visant à réduire les COV [14]. En 1996, la directive européenne IPPC (Integrated Pollution Prevention and control) a pour objectif de prévenir et réduire la pollution émise par les 50.000 installations européennes les plus polluantes. La réglementation internationale évoluera ensuite en 1999 avec le protocole de Göteborg qui vise entre autres à réduire les émissions de polluants comme les NOx responsables de la dégradation du cycle de Chapman. La même année, une nouvelle directive européenne se concentre sur la réduction des COV émanant des solvants organiques dans certaines activités et installations. La première directive NEC (National Emission Ceilings) rentrée en vigueur en 2001 durcit certaines limites fixées par le protocole de Göteborg de 1999 au niveau européen. Le 13 décembre 2013 est présenté le programme « Clean Air for Europe » par la commission européenne. Son objectif est de soutenir l'élaboration de la stratégie thématique concernant la pollution atmosphérique. La directive NEC est adoptée le 14 décembre 2016 et concerne la réduction des émissions nationales de certains polluants atmosphériques. Les pays membres se doivent ainsi de réduire les émissions des polluants SO<sub>2</sub>, NOx, COVNM, PM<sub>2.5</sub> et NH<sub>3</sub> d'ici 2020. L'année de référence étant celle de 2005, la France s'était fixée l'objectif de réduire ses émissions de COVNM de 43% d'ici 2020 et souhaite atteindre celui de 52% d'ici 2030.

L'évolution de la législation découle directement de l'influence de ce type de pollution sur la santé qui a représenté en Europe un coût de 1431 milliards de USD [15].

### **I.4. Influence sur la santé**

Les vapeurs d'éthanol, de toluène, de dioxyde d'azote et de soufre qui sont étudiés au cours de cette thèse peuvent avoir des effets délétères sur la santé selon les concentrations inhalées et les durées d'expositions.

#### **I.4.1. Effets du NO<sub>2</sub> sur la santé**

Le dioxyde d'azote est un polluant issu des activités de transports, de combustion et de chauffage. L'OMS recommande de ne pas dépasser une concentration de 200 µg.m<sup>-3</sup> de NO<sub>2</sub> sur une période continue de 1h. En effet, les personnes présentant des troubles respiratoires comme les asthmatiques peuvent voir des effets sur leurs fonctions pulmonaires. En moyenne, un foyer présente une concentration de NO<sub>2</sub> de 40 µg.m<sup>-3</sup>. L'augmentation de 28 µg.m<sup>-3</sup> (correspondant à un foyer avec cuisinière à gaz comparé à une électrique) augmente le risque de maladie respiratoire de 20% chez les enfants.

#### I.4.2. Effets du SO<sub>2</sub> sur la santé

Le dioxyde de soufre est utilisé dans la fabrication de différents produits industriels tels que l'acide sulfurique, le blanchiment de la pâte à papier ou comme agent de réduction pour les sucreries, féculeries, tanneries, teintureries, etc. [16]. Des pratiques industrielles sont aussi susceptibles de dégager du dioxyde de soufre tels que l'oxydation du soufre, la réduction à chaud des sulfates métalliques, la combustion des fuels, charbons ou hydrogène sulfuré, ou bien la décomposition des thiosulfates et des thionates.

Une inhalation de courte durée au SO<sub>2</sub> pour des concentrations comprises entre 5 et 10 ppm peuvent provoquer une bronchoconstriction (induisant une contraction de muscles au niveau des poumons). Pour des personnes souffrant de problèmes respiratoires tels que l'asthme, l'effet décrit peut se produire dès 0,1 ppm lors d'efforts physiques.

#### I.4.3. Effets de l'éthanol sur la santé

L'éthanol est un solvant se trouvant dans des peintures, vernis encres, matières plastiques, adhésifs, explosifs, parfums, produits cosmétiques ou pharmaceutiques, carburants, etc. Ses effets sur la santé sont décrits dans le tableau 1.

Tableau 1 : Description des effets de l'éthanol sur la santé [17]

Durée	Concentration (ppm)	Effets
30 min	1380	<ul style="list-style-type: none"><li>• Maux de têtes</li></ul>
100 min	3340	<ul style="list-style-type: none"><li>• Sensation de chaud et froid</li><li>• Irritation nasale</li></ul>
Immédiat	5000	<ul style="list-style-type: none"><li>• Irritation des yeux</li><li>• Irritation des voies aériennes supérieures</li><li>• Tension intra-oculaire</li><li>• Sensation de chaleur</li></ul>
1h	5000	<ul style="list-style-type: none"><li>• Engourdissement marqué</li></ul>
30 min	9000	<ul style="list-style-type: none"><li>• Fatigue somnolence</li></ul>
Très courte période	20000	<ul style="list-style-type: none"><li>• Larmolement permanent</li><li>• Toux irrépressible</li><li>• Suffocation</li></ul>



#### I.4.4. Effets du toluène sur la santé

Le toluène est un solvant principalement utilisé dans les peintures, vernis, encres d'imprimerie, colles, cires ainsi que dans les industries cosmétiques et pharmaceutiques. Ses effets sur la santé sont décrits dans le tableau 2.

Tableau 2 : Description des effets du toluène sur la santé [18]

Durée	Concentration (ppm)	Effets
8h	100	<ul style="list-style-type: none"><li>• Fatigue</li><li>• Maux de tête</li><li>• Vertige</li><li>• Endormissement</li></ul>
	200	<ul style="list-style-type: none"><li>• Faiblesse musculaire</li><li>• Altération des fonctions cognitives (paresthésies, ...)</li></ul>
	300	<ul style="list-style-type: none"><li>• Insomnie</li></ul>
	400	<ul style="list-style-type: none"><li>• Confusion mentale</li><li>• Troubles de coordination</li></ul>
	500	<ul style="list-style-type: none"><li>• Nausées</li></ul>
	600	<ul style="list-style-type: none"><li>• Vertige</li></ul>
Quelques minutes	10000	<ul style="list-style-type: none"><li>• Euphorie</li><li>• Hallucination</li><li>• Trouble de la conscience</li><li>• Coma</li></ul>

#### I.4.5. Influence sur le code du travail

Des réponses législatives ont été mises en place afin de limiter l'utilisation des produits utilisant des particules toxiques [19]. La Valeur Limite d'Exposition Professionnelle (VLEP) correspond à la concentration maximale d'un composé chimique dans l'air sans impact sur la santé d'un individu. Ces concentrations sont déterminées en particules par million (ppm),  $\text{mg.m}^{-3}$ , ou en fibre par unité de volume ( $\text{f.m}^{-3}$ ) selon l'article R. 4412-4 du Code du travail. Le tableau 3 indique les VLEP des particules toxiques ciblées dans cette thèse :

Tableau 3 : VLEP des particules toxiques ciblées dans cette thèse selon le Code du travail Français

Espèces chimiques	VLEP (8h)	VLEP (15min)
Éthanol	1000 ppm	5000 ppm
Toluène	20 ppm	100 ppm
SO <sub>2</sub>	0,5 ppm	1 ppm
NO <sub>2</sub>	0,5 ppm	1 ppm

L'évolution de la législation a un impact direct sur le marché des capteurs. En effet, les entreprises et les institutions ont besoin de dispositifs en plus grande quantité pouvant répondre à des spécifications telles que la sensibilité, l'encombrement, la consommation d'énergie, la connectivité, etc. régulièrement réévaluées.

## I.5. Les capteurs

### I.5.1. Qu'est-ce qu'un capteur ?

Les êtres humains sont équipés de nombreux capteurs nous permettant d'utiliser les cinq sens qui sont la vue, le goût, le toucher, l'odorat et l'ouïe. Ces capteurs convertissent différentes notions physiques en signaux électrochimiques pouvant alors être utilisés pour informer ou contrôler l'organisme. De la même manière, dans les appareils fabriqués par l'homme, des capteurs sont également utilisés pour mesurer une information relative à notre environnement. De manière générale, on détermine un capteur comme étant un système capable de convertir une grandeur physique en un signal généralement électrique [20].

### I.5.2. Évolution du marché des capteurs

Le développement technologique de ces dernières années a permis au marché des capteurs de connaître un nouvel essor avec un taux de croissance annuel estimé à 7,3% en 2021. En effet, les domaines de la construction, de l'industrie médicale, des applications grand public, et des smartphones entraînent celui des capteurs par leurs besoins en dispositifs toujours plus petits, à faible coût et faible consommation d'énergie. Le simple marché des capteurs portables est aujourd'hui estimé à 3 milliards de dollars d'ici 2025 dont plus de 30% viennent des capteurs communiquant émergents comme les capteurs chimiques, en croissance exponentielle pour les 10 prochaines années [21], [22].

La qualité de l'air devient une préoccupation majeure à travers le monde, et les capteurs de gaz suscitent un intérêt croissant. De nombreuses technologies, portant sur l'analyse de l'air, existent déjà mais l'importance et les besoins sont en constante évolution et rendent ainsi ce domaine industriellement et scientifiquement très attractif.

Une étude du cabinet Yole, a montré que le marché des capteurs de gaz est actuellement en plein essor sous l'impulsion des applications CVC (chauffage, ventilation et climatisation), et

grand public (Fig. 4). Cette étude prévoit ainsi un marché de 920 millions de dollars d'ici 2021 avec une croissance annuelle moyenne de 7,3% entre 2014 et 2021.

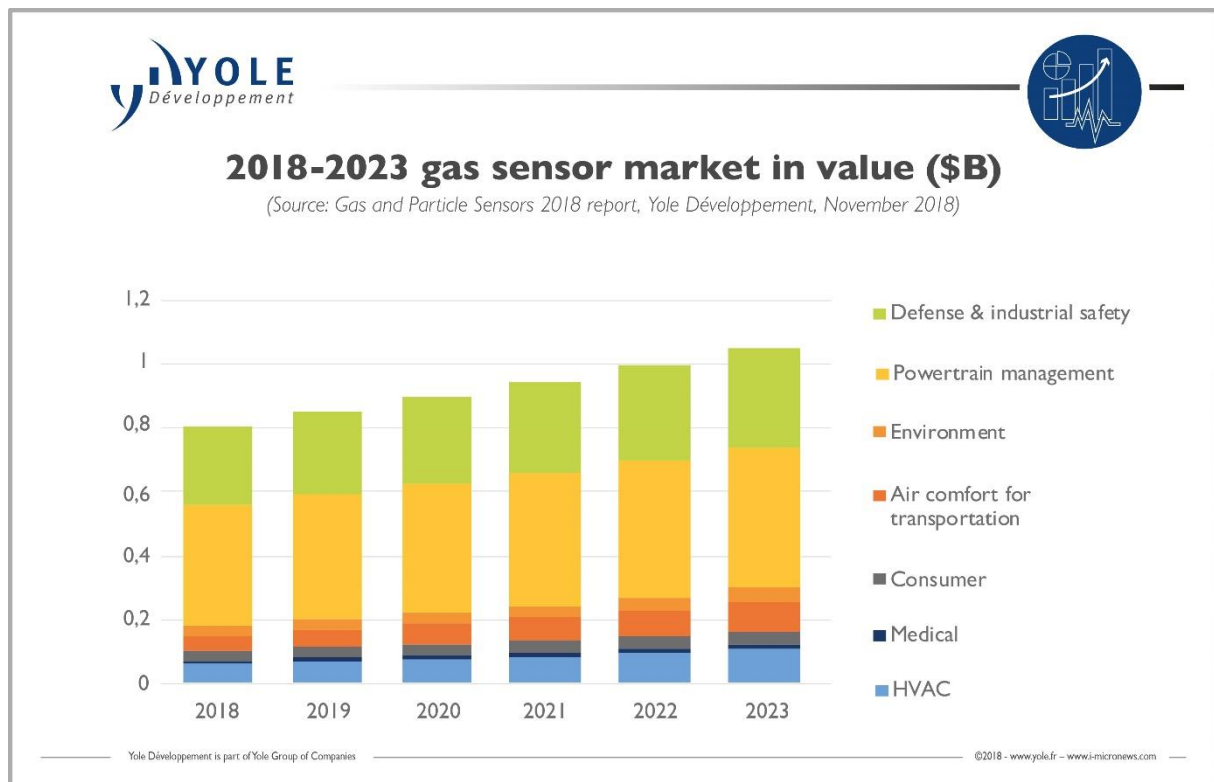


Figure 4 : Évolution du marché des capteurs entre 2018 et 2023 [22]

Le besoin de nouveaux capteurs plus performants, répondant à des critères toujours plus évolués, est en croissance exponentielle. L'industrie médicale a besoin de capteurs très sensibles pour anticiper des crises d'asthme ou des capteurs d'oxygène pour le contrôle de la respiration. Les applications grand public, telles que les vêtements et les smartphones, stimulent le développement de nouveaux capteurs de gaz pour en réduire le coût, la consommation d'énergie et la taille. Le marché de l'environnement, poussé par le désir d'améliorer le contrôle de la qualité de l'air, connaît un taux de croissance annuel moyen de près de 19 %, tandis que le marché des transports est stimulé par les capteurs d'oxygène et les futures applications de dépollution.

La consommation d'énergie reste une problématique importante de par le contexte historique dans lequel nous nous trouvons mais aussi par l'extraordinaire explosion du marché des capteurs. Sa gestion devient ainsi essentielle pour que ce développement perdure et certains domaines tel que celui du bâtiment y sont très sensibles. Le rapport de Yole indique qu'une meilleure gestion de l'énergie permettra au marché du bâtiment de connaître une croissance annuelle moyenne de 13,6% d'ici 2021 ce qui représente un marché total estimé à 237 millions de dollars.

## Gas sensors for consumer market: Optimistic scenario - In million units

(Source: Gas Sensor Technology and Market Report, February 2016, Yole Développement)

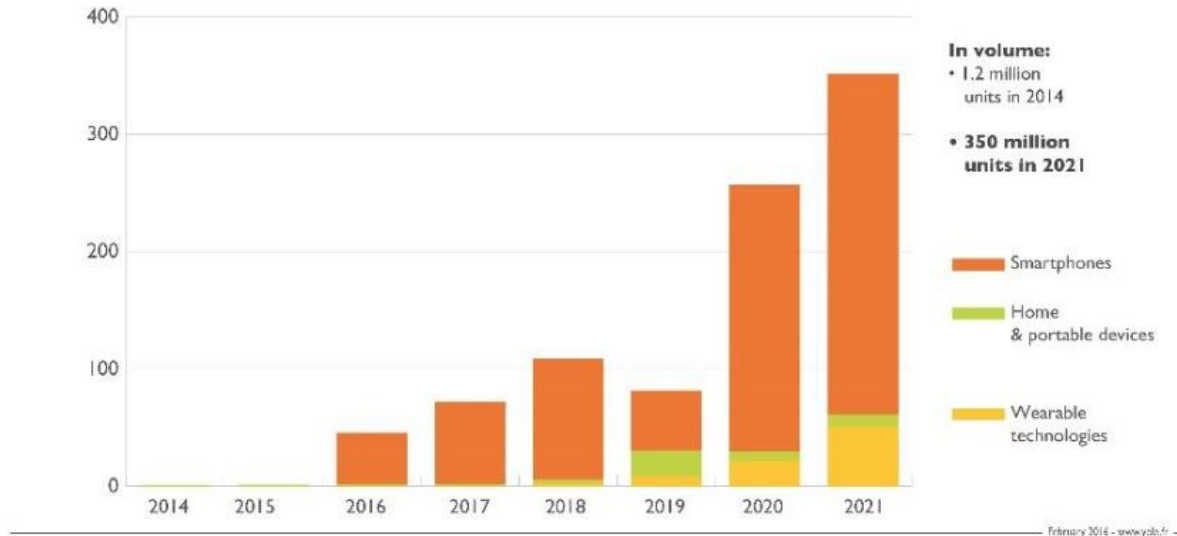


Figure 5 : Scénario optimiste de l'évolution du marché des capteurs de gaz

L'industrie des smartphones a révolutionné l'industrie des capteurs de par l'évolution massive des applications mobiles (Fig. 5). Les capteurs de gaz pourraient être les prochains à être intégrés dans les smartphones et/ou les produits portables.

### I.5.3. Caractéristiques d'un capteur

Un capteur peut se caractériser selon plusieurs critères décrits ci-dessous [20], [23]–[25] :

**Étendue de mesure** : Taille de la zone de mesure où l'erreur mesurée est inférieure à l'erreur acceptable. Elle se calcule en soustrayant les deux extremums tolérés.

**Portée** : Distance à partir de laquelle les mesures ne sont plus fiables.

**Zéro** : Point de référence correspondant à des conditions bien définies.

**Sensibilité** : Rapport différentiel entre les grandeurs physiques mesurées et les signaux de sorties obtenus.

**Réversibilité** : Aptitude d'un capteur à indiquer une même valeur lors d'une variation croissante continue ou décroissante continue du mesurande.

**Erreur de réversibilité** : Différence obtenue entre deux mesures identiques et ce, après avoir effectué des mesures éloignées.

**Finesse** : Faculté d'un capteur à ne pas perturber le mesurande.

**Rapidité** : Capacité du capteur à suivre les variations de la grandeur physique dans le temps.

Classe de précision : Valeur correspondant au rapport entre la plus grande erreur acceptable et l'étendue de mesure.

$$CdP = 100 * \frac{Erreur\ maximum\ acceptable}{Etendue\ de\ mesure} \quad (1)$$

### **I.5.3.1. Définitions des termes utilisés**

Le domaine des capteurs utilise un lexique précis décrit ci-dessous :

Mesurande : Grandeur que l'on souhaite mesurer.

Dérive : Altération de la mesure au cours du temps pouvant influencer la justesse du capteur.

Courbe d'étalonnage : Relation obtenue entre les valeurs de la grandeur physique mesurée et les valeurs relevées.

Reproductibilité : Mesure d'un même échantillon suivant le même protocole et dans des conditions similaires mais réalisée par de nouvelles personnes avec un autre banc d'expérimentation.

Répétabilité : Variation observée lors de la répétition d'une même mesure.

Erreur de répétabilité : Erreur de répétabilité liée aux incertitudes des conditions de mesures.

### **I.5.3.2. Conversion physique**

Il existe deux types de conversion possibles. La première constitue ce que l'on appelle une conversion, ou transformation directe et correspond à la traduction d'une grandeur physique en signal électrique comme dans le cas de certains thermomètres, ou bien des technologies à base de matériaux piézoélectriques.

Le second type de transformation est appelé indirect du fait d'un processus de conversion en deux temps. Ces capteurs sont généralement équipés de deux éléments sensibles nommés éléments primaires et secondaires. Par exemple, les variables mécaniques peuvent avoir besoin d'une transformation préalable avant d'être convertie en électricité.

### **I.5.3.3. Alimentation des capteurs**

On peut distinguer deux principes de fonctionnement permettant aux capteurs de fonctionner.

Il existe tout d'abord les capteurs ne nécessitant pour fonctionner aucune forme d'alimentation extérieure ou embarquée. Ces capteurs, appelés « passifs » ou « autonomes », peuvent être classés en deux catégories. La première s'auto-alimente par la transduction d'une grandeur physique en énergie électrique comme dans le cas de technologies à base de matériaux piézoélectriques. La seconde fonctionne sans aucune alimentation. Le signal est traité comme une information et le résultat en sortie du capteur ne dépend que de ses caractéristiques intrinsèques, comme dans le cas du capteur radiofréquence passif.

La deuxième catégorie correspond aux capteurs actifs nécessitant d'être alimenté pour fonctionner, comme le thermocouple.

#### I.5.4. Les capteurs de gaz

Dans cette thèse, nous nous intéressons à développer la technologie des capteurs de gaz radiofréquence passifs. Pour comprendre les avantages de cette dernière par rapport à celles déjà existantes, nous avons listé et décrit de manière non-exhaustive les technologies que l'on retrouve majoritairement dans la littérature et dans le commerce. La figure 6 présente la part de marché des plus importantes technologies de capteur de gaz.

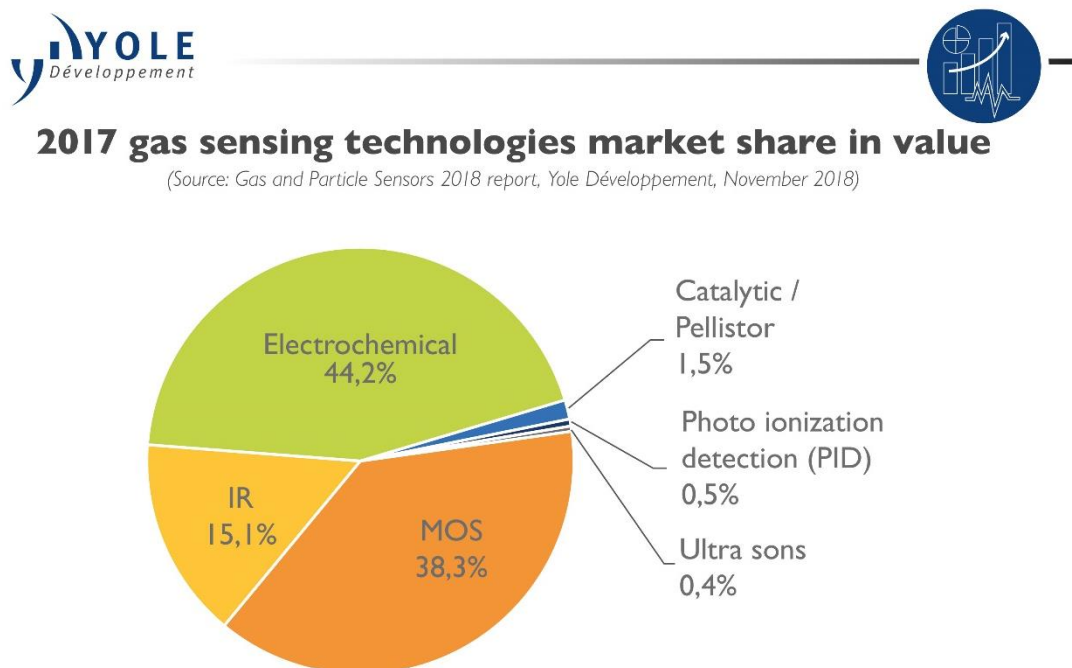


Figure 6 : Marchés les plus importants dans le domaine des capteurs de gaz

Pour fonctionner, certaines technologies de capteurs de gaz utilisent des matériaux sensibles tels que des nanomatériaux, des oxydes métalliques ou bien encore des polymères dans le but de sensibiliser ou d'améliorer leurs caractéristiques.

##### I.5.4.1. Matériaux sensibles

###### I.5.4.1.1. Les nanomatériaux

Les nanomatériaux comme le graphène et sa forme repliée, les nanotubes de carbone sont utilisés dans diverses applications comme les capteurs mécaniques [26], ou les capteurs de gaz. La très forte sensibilité du graphène et des nanotubes de carbones à la présence de particules comme l'éthanol et le toluène [27]–[29] ont largement été démontrées au cours de ces dernières années. Les nanomatériaux sont ainsi intéressants à étudier dans le cadre d'études sur la conception d'un nouveau capteur de gaz.

#### I.5.4.1.1.1. Le graphène

Le graphène fait partie de la famille des allotropes du carbone (fullerènes, nanotubes, diamant, graphite, etc.). C'est un matériau bidimensionnel, une couche unique d'atomes de carbone arrangés en mailles hexagonales.

Les liaisons entre atomes de carbone dans cette matrice sont de deux types : sigma (provenant de l'hybridation  $sp^2$ ) et pi (pour l'orbitale  $2p$ ). Pour un atome de carbone, elles sont au nombre de trois pour les liaisons sigma et unique pour la liaison pi. Pour le graphène, les électrons de ces liaisons pi sont dits délocalisés. En effet, les orbitales pi se combinent entre elles partout sur la matrice. Ces électrons délocalisés ainsi que la forme bidimensionnelle du graphène, qui permettent une excellente adsorption de nombreux analytes et une sensibilité accrue, en font un candidat idéal pour les capteurs de gaz.

On trouve de nombreuses technologies de capteurs utilisant le graphène comme les SAW [30], [31], les capteurs électrochimiques [32], [33], à FET [34], [35], ou encore RF [36], [37].

#### I.5.4.1.1.2. Les nanotubes de carbone

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études ont porté sur l'utilisation de nanomatériaux (matériaux 2D, 1D) dont les nanotubes de carbone. Ce matériau découvert par le japonais S. Iijima en 1991 [38] se trouve sous forme simple paroi (SWCNT) ou multi-paroi (MWCNT). Depuis, de nombreux travaux ont vu le jour mettant en avant l'intérêt des CNT dans la réalisation de capteurs de gaz [39]–[41].

Le tableau ci-dessous issu de la thèse de Aymen Abdelghani [23] décrit les résultats de travaux de recherche portant sur le développement de capteurs de gaz à nanotubes de carbone :

Tableau 4 : Capteurs de gaz à base de CNT [23]

Type de CNT	Gaz détecté	Limite de détection	Temps de réponse (s)	Réversibilité	Référence
MWCNT	$NH_3$	-	0,1 – 0,5	Oui	Villalpando-Paez et al. [42]
SWCNT	$NO_2$	44 ppb	Quelques secondes	Oui	Li et al. [43]
SWCNT	$NH_3$	25 ppm	-	-	Lee et al [44]
SWCNT	$NH_3$	50 ppm	-	-	Lee et al [44]

L'utilisation des CNT présente par ailleurs plusieurs intérêts. Les CNT sont « fonctionnalisables », c'est-à-dire qu'ils peuvent être combinés à des additifs métalliques, des polymères ou des oxydes [45]–[47]. Cette manipulation permet ainsi de créer des zones facilitant les interactions avec les espèces cibles pour accroître leur capacité d'adsorption. De

surcroît, ces composites peuvent d'être déposés de différentes manières comme par sérigraphie [48], par aérosol [49] ou impression jet d'encre [50].

L'intégration directe de ces nanomatériaux au sein des dispositifs RF est difficile et demande des méthodes de dépôt développées tel que l'évaporation. Une solution alternative, moins coûteuse, est d'associer ces éléments dans des matériaux polymères sensibles.

#### **I.5.4.1.2. Les oxydes métalliques**

Les oxydes métalliques sont des semi-conducteurs très utilisés comme matériaux sensibles dans la détection de gaz [51]. Ces matériaux sont intéressants pour leurs réactions d'oxydoréductions avec les molécules des gaz cibles [52]. Cette interaction modifie la structure électronique en surface du semi-conducteur ce qui entraîne une modification de sa résistivité [53]. Une grande partie de ces semi-conducteurs sont dopés de type n ; quelques-uns comme le  $\text{NiO}_x$  sont dopés de type p. Dans ce cas, ces oxydes métalliques sont associés à d'autres semi-conducteurs de type n comme le  $\text{TiO}_2$  [54]. Les oxydes métalliques comme le  $\text{SnO}_2$  [55],  $\text{CuO}$  [56], [57],  $\text{WO}_3$  [58] et  $\text{TiO}_2$  [59]–[62] sont utilisés dans la détection de combustibles, réducteurs ou oxydants [63], [64].

Ces matériaux peuvent également être associés à des matériaux organiques tels que le graphène ou les nanotubes de carbone [65], [66] dans le but d'améliorer leurs caractéristiques en terme de détection.

Cependant, pour obtenir une forte sensibilité à la présence de certains gaz, les oxydes métalliques nécessitent d'être placés à haute température, ce qui limite les applications. En cela, les polymères sont une alternative intéressante.

#### **I.5.4.1.3. Les polymères**

Les polymères sont utilisés dans la conception de capteurs de gaz du fait de leurs fortes sensibilités avec un temps de réponse faible et ce, à température ambiante. De plus, ils sont faciles à synthétiser par des procédés chimiques ou électrochimiques, et leur structure de chaîne moléculaire peut être modifiée de manière pratique par copolymérisation ou par des dérivés structurels. Enfin, les polymères ont de bonnes propriétés mécaniques, ce qui leur permet d'être des candidats parfaitement adaptés à la fabrication de capteurs souples. D'un point de vue concepteur, nous pouvons distinguer deux catégories de polymères : les conducteurs et diélectriques.

En présence de certaines espèces chimiques (ou analytes) avec lesquels les polymères conducteurs interagissent, ces derniers ont la particularité de voir leur conductivité être modifiée. Ce phénomène peut s'expliquer de deux manières :

- Une majorité des polymères conducteurs étant dopés de type-p, leurs interactions avec des gaz toxiques ou des COV engendrent, par phénomène d'oxydoréduction, une modification du taux de dopage du polymère.
- L'interaction de ces éléments chimiques peut, par effet de diffusion dans la matrice polymère, modifier les interactions (et par conséquent la possibilité d'effectuer des transferts de charges) inter-chaines.



Parmi les polymères conducteurs, nous pouvons trouver le polypyrrole (PPy) utilisé dans la détection de  $\text{NH}_3$  et  $\text{CO}_2$  [67], [68], de  $\text{H}_2\text{O}$  [69], ou bien encore de  $\text{NO}_2$  [70]. La littérature propose aussi des travaux avec le polyaniline (PANI) dans le but de détecter du benzène, toluène, et du xylène [71], ou encore du  $\text{NH}_3$  [72]. Le polythiophène (PTH) est quant à lui sensible au  $\text{NH}_3$  [73], n-hexane, toluène, tétrahydrofuran, chloroforme, dichlorométhane, méthanol [74]. Il est également possible de combiner des polymères pour former des composites à l'image du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS). Ce dernier est aussi un matériau conducteur réagissant à la présence de gaz comme le  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , et  $\text{CO}$  [75] ainsi qu'à certains alcools [76], [77].

En ce qui concerne les polymères isolants, les interactions avec des analytes engendrent une modification des propriétés diélectriques ou des changements de polarisation de la matrice polymère par un effet de diffusion. Bien souvent, le changement des propriétés résulte d'une modification de la cristallinité du polymère (taille et forme des cristaux).

Il est par exemple possible de trouver dans la littérature le poly(2-hydroxy éthyl méthacrylate) (PHEMA) utilisé dans la détection d'éthanol, humidité, chloract (un pesticide), et méthanol [78]–[80]. Également, le poly(isobutyl méthacrylate) (PIBMA), le Poly(éthyl méthacrylate) (PEMA), et le poly(butyl méthacrylate) (PBMA) sont sensibles à l'humidité et au chloract. Parmi les polymères sensibles à l'éthanol, au méthanol et à l'humidité figurent le poly(hydroxystyrène) (PHS), et le poly(méthyl méthacrylate) (PMMA) [80]. Le polymère polyéthylèneimine (PEI) est quant à lui un matériau diélectrique sensible aux  $\text{NO}_x$  et  $\text{SO}_x$  [81]–[84], pouvant être fonctionnalisé afin d'accroître sa sensibilité et sélectivité et reste accessible à bas prix.

Les polymères sont souvent associés à des nanomatériaux ou des oxydes métalliques pour accroître leurs performances comme la sensibilité ou le temps de réaction. Par exemple, les travaux menés par S.R.P Silva [85] permettent l'amélioration de la sensibilité d'un facteur 2,5 à 6,7 en associant l'acide carboxylique ( $\text{COOH}$ ) à du PEDOT:PSS. Ainsi, des nanoparticules de platine sont associées au PHEMA pour la détection d'éthanol et d'humidité [86] ou encore au PBMA, PEMA, PHEMA, et PIBMA pour la détection de chlorpyrifos (un pesticide) [87]. Le polypyrrole, associé à l'oxyde de fer, permet de mesure des concentrations de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , et  $\text{CH}_4$  [88]. Concernant les nanotubes de carbone, on trouve des travaux les associant par exemple avec le PMMA pour détecter de l'acétone et de l'éthanol [89], [90].

#### **I.5.4.2. Capteurs électrochimiques**

Les capteurs électrochimiques sont basés sur le principe d'oxydo-réductions [91]. Cette technologie est constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte, c'est-à-dire une substance contenant des ions mobiles et par conséquent conductrice. La présence d'un gaz cible engendre des réactions d'oxydo-réductions. Ainsi, les ions positifs sont attirés par la cathode tandis que les ions négatifs partent en direction de l'anode, ce qui traduit le comportement d'un courant [92].

Il existe plusieurs types de capteurs électrochimiques se basant sur différents phénomènes physiques induits par la présence du gaz cible :

- le capteur potentiométrique se base sur la variation de potentiel entre les électrodes [93], [94]
- le capteur conductimétrique se base sur la variation de conductivité de l'électrolyte [95]

- le capteur ampérométrique se base sur la variation de courant dans le circuit [96]–[98]

Les capteurs électrochimiques possèdent une faible sélectivité mais sont compacts et à faible coût.

#### I.5.4.3. Capteurs infrarouges

Le capteur Non-Dispersive Infrared Absorption (NDIR) [99] vise principalement la mesure de CO<sub>2</sub> avec grande précision (0 à 5000 ppm avec une précision de  $\pm 30$  ppm [100]). Le principe de fonctionnement repose sur l'absorption d'une longueur d'onde par un gaz [101].

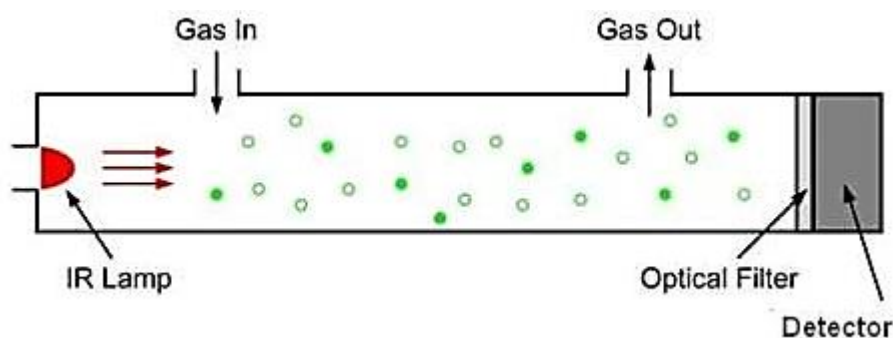


Figure 7 : Fonctionnement d'un capteur NDIR

Un émetteur infrarouge (IR) et un détecteur sont disposés de part et d'autre d'une cavité ouverte pour laisser circuler les gaz. Un filtre optique est disposé devant le détecteur ne laissant passer que la longueur d'onde correspondante à la raie d'absorption du composé à mesurer (Fig. 7). La composition et la concentration des gaz circulant à l'intérieur de la cavité absorbent plus ou moins le spectre émis. La puissance reçue par le détecteur peut être ainsi directement corrélée avec la concentration du gaz cible. Le NDIR est majoritairement utilisé pour mesurer la concentration du CO<sub>2</sub>, avec une mesure à la longueur d'onde IR de 4,26  $\mu\text{m}$ .

Les capteurs infrarouges possèdent une taille de l'ordre de quelques millimètres avec une consommation énergétique de l'ordre de la centaine de mW [102]. Ces capteurs sont très sélectifs au CO<sub>2</sub> à l'inverse de gaz comme ceux issus des hydrocarbures.

#### I.5.4.4. Capteurs semi-conducteurs

Le principe de fonctionnement d'un capteur semi-conducteur repose sur l'interaction d'une couche semi-conductrice, placée entre deux électrodes, avec son environnement. En présence d'un gaz cible, le matériau sensible est affecté par une réaction d'oxydo-réduction modifiant son nombre de porteurs de charge, et par conséquent sa conductivité. Ainsi, la concentration d'un gaz est déterminé en fonction de la variation de résistance de la couche sensible [103], [104]. Cette technologie possède de nombreux avantages [105], [106] avec par exemple une forte capacité d'intégration et un faible coût de fabrication. Les matériaux réagissant à la présence de certaines particules permettent d'obtenir de fortes sensibilités pour

un temps de réponse relativement court. En revanche, en raison d'une interaction importante avec un large spectre de particules, cette technologie est peu sélective. Les matériaux utilisés sont souvent des oxydes métalliques (la technologie est alors appelée MOX pour « OXYdes Métalliques) comme le ZnO, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ... [107]–[109], des polymères semi-conducteurs, ou bien d'autres composites.

#### I.5.4.5. Capteurs à photo-ionisation

La méthode consiste à utiliser une lampe ultraviolette dans une cavité ionisante. Les molécules avec un potentiel d'ionisation inférieur à l'énergie de la lampe sont alors ionisées [104], [110], [111]. Ces ions sont attirés par une cathode ce qui génère un courant proportionnel à la concentration du gaz ionisé. Ces capteurs ne sont pas sélectifs puisque la lampe ionise sans discrimination. La précision de cette méthode est de l'ordre du ppm (particule par million) mais sa sélectivité est très mauvaise du fait d'une discrimination possible uniquement via l'énergie de la lampe.

#### I.5.4.6. Capteurs par spectrométrie de masse

Cette méthode de mesure est basée sur l'ionisation d'un échantillon par un bombardement d'électrons, d'ions ou de protons (Fig. 8) [112], [113]. Ces ions, plongés dans le vide, sont soumis à un important champ magnétique ou électrique. Leurs trajectoires sont dépendantes de leur masse et de leur charge.

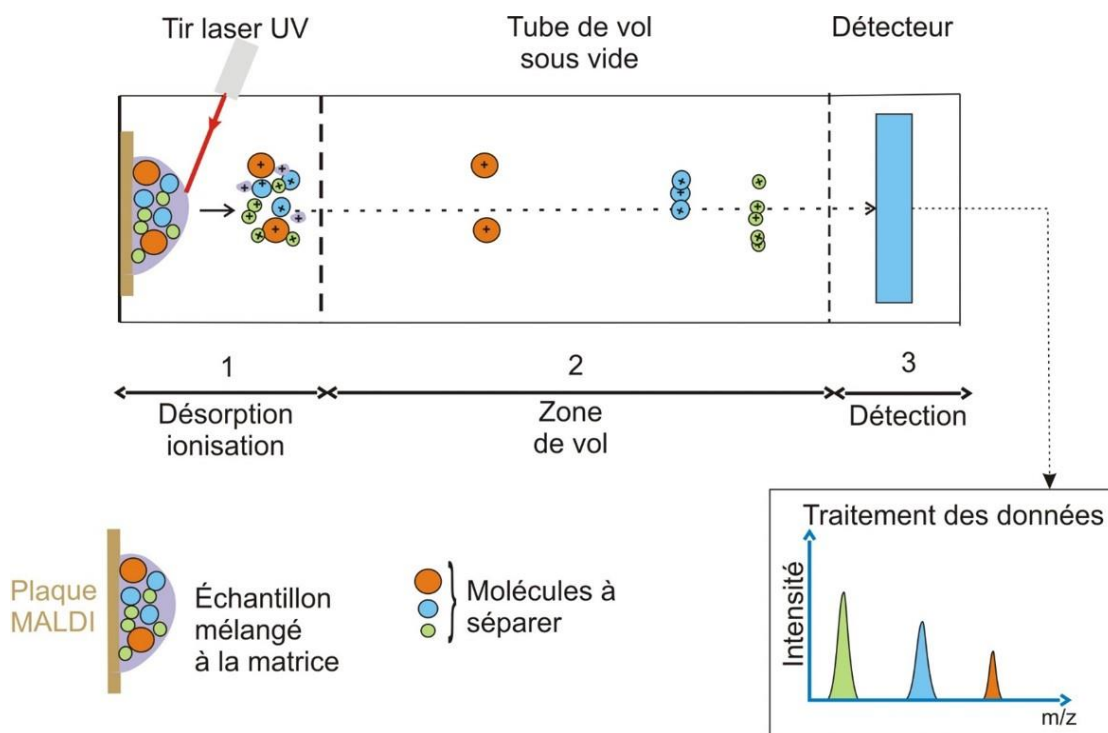


Figure 8 : Principe de fonctionnement du capteur par spectroscopie de masse [114]

Tous les types de gaz ou COV sont détectables avec cette méthode en dehors des gaz réactifs et instables [115].

#### I.5.4.7. Capteurs thermiques

Il existe deux grandes familles de capteurs de gaz thermiques qui sont les capteurs catharométriques et les capteurs catalytiques.

La méthode de fonctionnement des capteurs catharométriques est basée sur l'équilibre thermique entre un filament ou une résistance thermique et son milieu, bien souvent de l'air [112]. Cet équilibre est dépendant des deux paramètres que sont la puissance électrique injectée dans le filament et le milieu. Plus les propriétés thermiques des gaz à détecter et de référence sont éloignées, plus le capteur sera sensible.

La méthode de mesure des capteurs catalytiques repose sur la mesure de la température de combustion des gaz à mesurer se trouvant autour d'un catalyseur métallique, d'un filament ou d'une résistance thermique (Fig. 9) [104]. Le gaz chauffé par ces résistances rentre en combustion, augmente la température du détecteur et modifie sa résistance. Cette variation de résistivité permet ainsi de mesurer la concentration du gaz ciblé. Différentes versions existent comme celle utilisant un pont de Wheatstone où la mesure de la concentration du gaz se détermine à l'aide du déséquilibre entre les résistances [110]. Cette technologie a l'avantage d'être faible coût mais nécessite une présence d'oxygène pour alimenter la réaction.

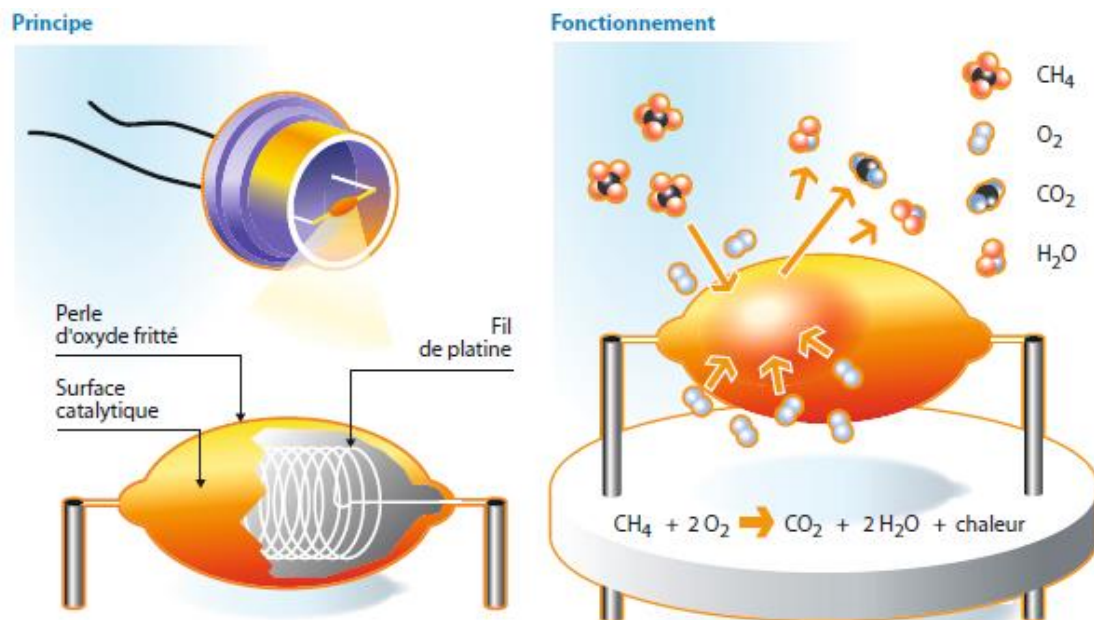


Figure 9 : Méthode de fonctionnement d'un capteur catalytique [104]

Toutes les méthodes thermiques sont excessivement consommatrices d'énergie de par leur nature.

#### I.5.4.8. Transistor FET

Les capteurs de gaz MOSTFET ou transistor à effet de champ ont une membrane sensible à un gaz donné en lieu de « grille ». La présence de ce gaz donne ou arrache des électrons à la membrane ce qui crée une variation du potentiel de surface en relation avec la concentration du gaz [103], [116]–[118]. La grille est l'élément central de ce type de capteur et son choix est déterminant dans la sélectivité des gaz ou COV à mesurer. Par exemple, une grille de palladium réagit en présence d'ammoniac, d'hydrogène sulfuré ou bien encore avec certaines espèces chimiques contenant de l'hydrogène.

Ce type de capteur possède une forte sensibilité et est parfaitement intégrable.

#### I.5.4.9. Capteurs piézoélectriques

Le principe physique repose sur l'évolution des propriétés d'une onde acoustique générée par un matériau piézoélectrique [91]. Typiquement, un résonateur électrique est recouvert d'un matériau piézo-électrique sensible à la présence de certain gaz. En présence d'une espèce cible, les molécules à détecter sont adsorbées par le matériau sensible ce qui contribue à modifier sa masse. En conséquence, la vitesse de propagation de l'onde est modifiée ce qui entraîne une variation de la fréquence de résonance permettant de remonter à la concentration du gaz cible.

La technologie de capteur piézoélectrique la plus étudiée est le Surface Acoustic Wave (SAW) [119]–[124]. Cette dernière est composée classiquement de deux résonateurs interdigités, ou plus, séparés par une couche sensible (fig. 10).

Les capteurs piézoélectriques possèdent une très bonne sensibilité ainsi qu'une bonne précision. En revanche, ces dispositifs sont peu sélectifs, ont un prix de production supérieur à d'autres technologie comme les capteurs semi-conducteurs.

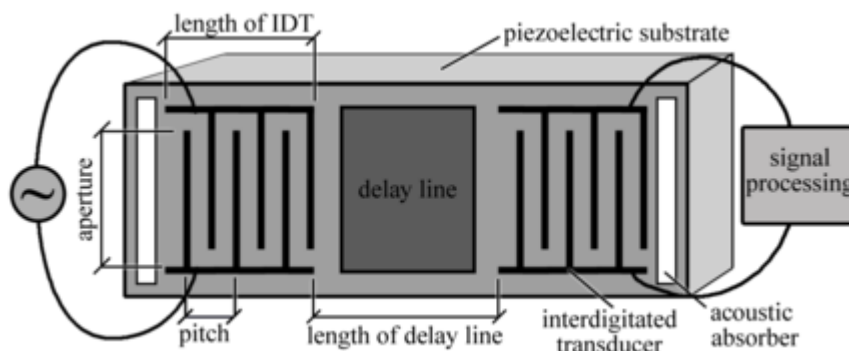


Figure 10 : Fonctionnement d'un capteur à onde acoustique de surface [124]

### I.5.4.10. Conclusion sur les capteurs

La famille des capteurs de gaz est composée de nombreuses technologies utilisant différents principes physiques et possédant leurs propres caractéristiques. Le tableau ci-dessous compare et résume les avantages et inconvénients des technologies les plus répandues décrites dans les références [91]-[124] dont principalement [106]. Ce tableau n'est pas exhaustif mais il a pour objectif de donner les grandes tendances, dans le but notamment, de placer par la suite, notre travail dans ce contexte.

Tableau 5 : Généralités sur les capteurs de gaz

Caractéristiques	Familles de capteurs de gaz								
	Semi-conducteurs	Combustion catalytique	Piézoélectrique	Électrochimique	Conduction thermique	Absorption infrarouge	Photo-ionisation	Spectroscopie de masse	Radiofréquence
Sensibilité	++	+	+++	+	--	+++	++	+++	+
Précision	+	+	++	+	+	+++	++	+	--
Sélectivité	-	--	-	+	--	++	-	+++	--
Temps de réponse	++	+	+	-	+	-	+	--	++
Stabilité	-	-	+	--	-	+	+	+	--
Robustesse	+	+	-	--	+	++	+	-	++
Consommation énergétique	++	-	-	+++	-	--	--	--	+++
Faible coût	++	++	-	+++	+	--	-	--	+++
Intégrabilité	+++	+	+	-	+	--	++	--	+++
Durée de vie	--	--	-	--	--	+	+	-	--

Le tableau ci-dessous présente des exemples de capteurs de gaz que l'on peut trouver dans la littérature académique.

Tableau 6 : Exemples dans la littérature

Caractéristiques	Familles de capteurs de gaz				
	Semi-conducteurs	Combustion catalytique	Électrochimique	Photo-ionisation	Piézoélectrique
Toluène					
Gamme de mesure	50 - 500 ppm	50 ppb	100 ppm	10 – 100 ppm	9 – 800 ppm
Sensibilité / Réponse	42%@RT	/	/	0,32 mA.U.ppm <sup>-1</sup>	5,88 Hz.ppm <sup>-1</sup>
Temps de réponse	60 s	≈ min	20 à 100 s	2 min	60 – 75 s
Source	[28]	[125]	[12]	[126]	[127]
Éthanol					
Range	10 – 300 ppm	80 ppb	100 ppm	50 ppm	10 – 100 ppm
Sensibilité	/	/	/	19 mV.ppm <sup>-1</sup>	12 Hz.ppm <sup>-1</sup>
Temps de réponse	112s	≈ min	20 à 100 s	10 s	15 min
Source	[128]	[125]	[12]	[129]	[130]
NO2 / SO2					
Range	0,2 - 10 ppm	40 ppb	50 ppb - 5 ppm	0 – 100 ppm	0 – 3 ppm
Sensibilité	/	/	-13 mV.Decade <sup>-1</sup>	/	25 Hz.ppm <sup>-1</sup>
Temps de réponse	11 s – 15 min	≈ min	37 s	/	35 s
Source	[131]	[125]	[132]	[133]	[134]

Toutes ces technologies présentent des forces et des faiblesses. Par exemple, le capteur infrarouge possède une excellente sensibilité et précision ainsi qu'une forte sélectivité et robustesse par rapport aux autres technologies. En revanche, son coût, sa consommation énergétique, et sa taille ne lui permettent pas d'être facilement intégré au sein de circuits embarqués. Le capteur électrochimique est intéressant pour son faible coût et sa faible consommation d'énergie. Cependant, ses autres caractéristiques ne sont pas compétitives avec d'autres technologies. La technologie de capteur de gaz basée sur les semi-conducteurs est très intéressante car ses caractéristiques sont, dans l'ensemble, supérieures à celles des autres technologies. Toutes ces technologies nécessitent cependant un apport énergétique non négligeable pour fonctionner correctement.

Pour rappel, cette thèse vise le développement d'une technologie à très faible consommation pouvant s'intégrer dans le déploiement de l'internet des objets. Dans ce contexte, le capteur de gaz radiofréquence est pertinent car il propose une solution passive et donc sans besoin d'alimentation, à très faible coût et parfaitement intégrable.

Cette nouvelle technologie reste cependant en cours de développement et dans ce cadre, l'objectif de ma thèse est d'améliorer la sensibilité des capteurs de gaz radiofréquences passifs par la conception de nouvelles structures. Nous étalonnerons les performances des structures développées dans ce travail de thèse par rapport à celles figurant dans les tableaux 5 et 6.

Ainsi, la suite de ce premier chapitre décrit les choix techniques de cette thèse.

## **I.6. Solutions techniques**

La notion énergétique est au cœur du développement de l'internet des objets. Avec l'explosion du nombre de dispositifs électroniques connectés se pose la question de leur autonomie. En effet, il semble difficilement imaginable que la révolution technologique qu'est l'IoT puisse s'effectuer à travers des dispositifs dont la consommation énergétique implique une surveillance et une recharge régulière. Par conséquent, le capteur de gaz radiofréquence passif est parfaitement adapté pour s'inscrire dans le développement de l'IoT. En effet, son principe de fonctionnement basé sur la communication à distance avec un dispositif passif permet d'obtenir une technologie à très faible consommation énergétique, voire sans consommation énergétique ajoutée dans le cas où celui-ci serait alimenté par une source déjà existante comme par exemple le wifi.

Pour augmenter la sensibilité et la sélectivité des dispositifs, et fonctionner à température ambiante (voir I.5.4.1.3), des polymères sont déposés sur les structures RF. Dans la détection de l'éthanol et le toluène, le PEDOT:PSS-MWCNT semble un bon candidat puisque sa sensibilité a été démontrée dans la littérature, il est imprimable par jet d'encre, et s'achète à faible coût dans le commerce. En ce qui concerne le NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>, nous avons décidé de sensibiliser nos structures avec de l'EB-PEI fabriqué par notre partenaire, le laboratoire LCPO. Sa sensibilité aux gaz cibles a également été démontrée dans la littérature mais n'a jamais, à notre connaissance, été utilisée avec la technologie des capteurs de gaz radiofréquence passifs.

Également, nous souhaitons qu'à terme, les capteurs puissent être disposés quelle que soit la surface d'accueil. Pour cela, les circuits sont fabriqués sur substrat souple. Enfin, nous favorisons dans un premier temps le dépôt de matériau sensible par jet d'encre afin de respecter l'objectif de concevoir des dispositifs à faible coût de fabrication.



### I.6.1.1. Les capteurs de gaz radiofréquences passifs

Les capteurs de gaz radiofréquences (RF) passifs étudiés par la recherche académique, sont généralement des dispositifs électroniques planaires, résonants dans la bande de fréquence 3 kHz – 300 GHz. Ces dispositifs sont composés d'un conducteur électrique caractérisé par sa conductivité et d'un substrat diélectrique défini par sa permittivité relative  $\epsilon_r$  et sa tangente de perte  $\tan(\delta)$ . La mesure de ces dispositifs passifs s'effectue à l'aide des paramètres de répartition S (Scattering parameters) représentant les différentes transmissions et réflexions au sein de la structure.

Un résonateur est un dispositif spécifique au domaine des hyperfréquences. Ce composant présente un comportement particulier à ses fréquences de résonance (fondamentale et harmoniques) qui dépendent de ses propriétés physiques et géométriques. Placé dans des conditions particulières d'excitation avec son environnement, ce résonateur peut présenter un comportement en fréquence de type passe bande ou coupe bande.

Pour augmenter leur sensibilité à l'interaction avec des gaz ou des COV, les capteurs RF sont composés ou recouverts de polymères spécifiques. Ces polymères, choisis selon l'élément gazeux à détecter, voient leurs propriétés électriques changer en interagissant avec les gaz. Ce changement modifie le comportement électrique global de la structure RF qui se traduit par un changement de fréquence de résonance du résonateur. C'est cette variation de fréquence qui permet ensuite de détecter le gaz et d'en mesurer sa concentration.

Ce principe vaut pour les structures intégrées dans le substrat (SIW pour substrate-integrated waveguide en anglais) dont le principe consiste à intégrer une structure de type guide d'onde (guides, jonctions, cavités...) dans un substrat diélectrique, permettant de jouer sur le compromis dimensions vs pertes, en comparaison de structures en guides métalliques (fort encombrement, très faibles pertes) et de structures imprimées (faible encombrement, fortes pertes). Les guides dans le substrat peuvent être formés, en introduisant des trous métallisés ou non. Pour réaliser un capteur de gaz, les trous peuvent être remplis par le milieu environnant. Ainsi, le changement de permittivité du milieu affecte directement les champs majoritairement localisés dans le substrat et engendre une variation de la fréquence de résonance du dispositif. On retrouve par exemple dans la littérature des travaux de capteurs d'humidité [135]. À notre connaissance, la plus grande sensibilité, avec cette technologie SIW, sous humidité est un résonateur microonde passif sensibilisé par du phosphore noir fonctionnant à 3,64 GHz. Entre 11 et 97 %RH, la sensibilité a été mesurée à  $197,67 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  soit  $5,430.10^{-3}\%.\text{RH}\%^{-1}$  [136]. Par ailleurs, cette méthode souffre d'un problème de sélectivité puisque n'importe quelle modification d'environnement entraîne une modification de la fréquence de résonance du capteur.

Les capteurs radiofréquences passifs peuvent également être conçu à partir de résonateurs coplanaires. À la différence d'un circuit micro-ruban, le plan de masse n'est pas positionné sous la structure mais sur le même plan. Ainsi, le champ électrique est principalement concentré en surface, là où les particules à détecter seront adsorbées. Dans les travaux menés par l'université de Waterloo [137], un résonateur coplanaire est sensibilisé au méthanol, éthanol, et benzène à l'aide des polymères OV225, OV275, et SXFA. L'expérimentation a ainsi pu mettre en évidence que le polymère présente une plus grande sensibilité à l'éthanol que ses concurrents avec une variation en fréquence de 40 MHz à 3,67 GHz sous 5000 ppm d'éthanol, soit une sensibilité de  $8 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  ou  $2,18.10^{-4}\%.\text{ppm}^{-1}$ . En ce qui concerne la

mesure d'humidité, la plus grande sensibilité mesurée, à notre connaissance, est de  $2,82 \text{ MHz} \cdot \%RH^{-1}$  [138] soit  $6,07 \cdot 10^{-2} \% \cdot \%RH^{-1}$  pour un résonateur opérant à 4,642 GHz entre 55 et 100 %RH. Les structures coplanaires sont très intéressantes pour accueillir des polymères sensibles diélectriques mais ne peuvent être exploitées au cours de cette thèse. En effet, nos mesures sous gaz sont réalisées à l'aide d'une cellule spécifique conçue pour accueillir exclusivement des dispositifs microruban.

Le PEDOT:PSS est souvent utilisé pour sensibiliser les capteurs RF à l'humidité comme c'est le cas dans l'étude [139]. Au cours de ces travaux, un capteur à double résonateur en anneau fendu (Double Split Ring Resonator ou DSRR), généralement utilisé avec des métamatériaux, fonctionnant à 2,40 GHz est étudié. Le matériau sensible est déposé dans des maximums de champ électrique, par-dessus du matériau conducteur, dans le but d'accroître son influence sur la fréquence de résonance du capteur. Ainsi, entre 10 et 80 %RH, la fréquence de résonance du capteur est décalée de 42 MHz. De plus, ces travaux ont mis en évidence la répétabilité de l'opération pour une variation d'humidité relative comprise entre 40 et 60 RH%. La sensibilité de ce capteur est ainsi de  $0,877 \text{ MHz} \cdot RH\%^{-1}$  soit  $3,653 \cdot 10^{-2} \% \cdot RH\%^{-1}$ . Ce type de structure a également été étudié sous éthanol en utilisant du PEDOT:PSS [140]. La principale différence réside dans la position du matériau sensible. En effet, tandis que la première publication [139] dispose le PEDOT:PSS dans le maximum de champ électrique de l'anneau extérieur, celle-ci a fait le choix de remplir l'anneau intérieur du matériau sensible. De la sorte, le résultat obtenu est une variation de 220 MHz à 14,86 GHz sous 100 ppm d'éthanol. La sensibilité mesurée est ainsi de  $2,2 \text{ MHz} \cdot \text{ppm}^{-1}$  soit  $1,480 \cdot 10^{-2} \% \cdot \text{ppm}^{-1}$ . Cette sensibilité est très importante au regard des autres structures présentées. Cependant, l'expérience réalisée ne permet pas de déterminer si cette sensibilité est maintenue à plus haute concentration.

### **I.6.1.2. Fabrication**

Le développement de systèmes flexibles de détection de gaz suscite un grand intérêt au sein de la communauté scientifique en raison de leurs applications potentielles dans les produits électroniques portables, dans les étiquettes RFID [141]–[143] et dans les emballages intelligents pour le contrôle des denrées périssables [144], [145]. De plus, les techniques utilisées dans l'industrie des systèmes flexibles de détection de gaz, telles que la sérigraphie et l'impression par jet d'encre, permettent la fabrication à grande échelle de systèmes à faible coût en comparaison avec d'autres méthodes telles que la gravure, qui peuvent produire des déchets chimiques dangereux devant être traités par la suite [146].

#### **I.6.1.2.1. Impression par jet d'encre**

L'impression par jet d'encre est une technique d'impression sans contact utilisant des solutions composées de particules ou nanoparticules conductrices (souvent de l'argent), ou des polymères, plongés dans un solvant. Le principe d'éjection des imprimantes à jet d'encre repose sur des systèmes thermiques ou piézoélectriques. Ces systèmes appliquent une impulsion qui permettent d'éjecter de fines gouttes d'encre (Fig. 11) et sont appelés "goutte à la demande" (DOD pour Drop On Demand).

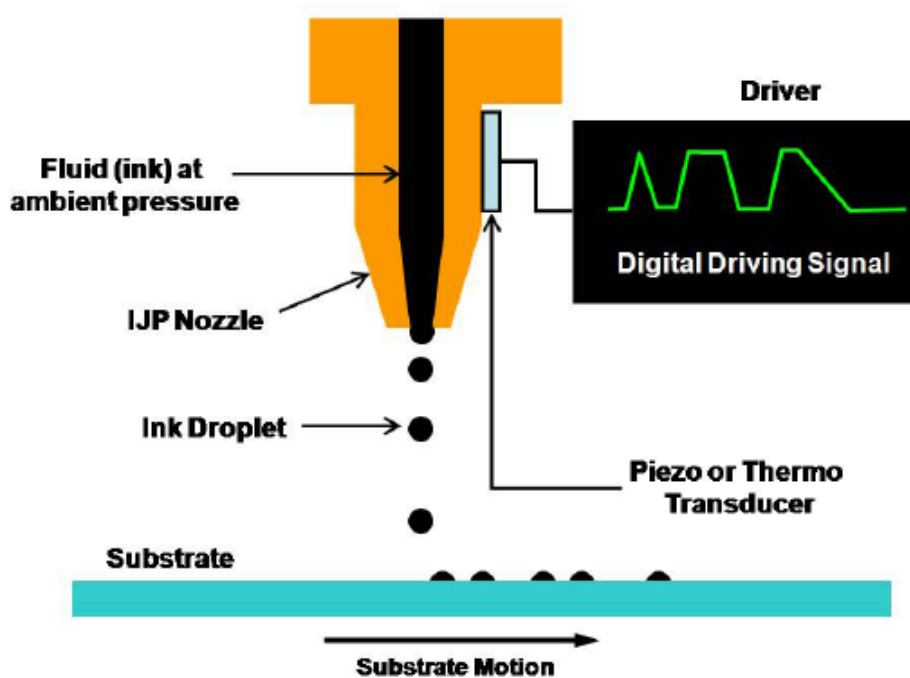


Figure 11 : Fonctionnement d'une impression jet d'encre DOD [147]

L'impression par jet d'encre s'inscrit parfaitement dans le développement des capteurs de gaz imprimés car elle permet de produire, par une mise en œuvre relativement simple, des dispositifs à faible coût et reproductibles. Ainsi, cette méthode de dépôt a été utilisée pour sensibiliser les dispositifs à l'aide de l'encre commerciale de PEDOT:PSS-MWCNT.

#### I.6.1.2.2. Spin coating

La méthode de dépôt par spin-coating est largement répandue dans le domaine des microtechnologies de par sa simplicité et une certaine reproductibilité. Elle consiste à utiliser la force centrifuge pour répartir de manière uniforme un matériau liquide ou visqueux sur l'ensemble d'une surface. Ce dernier point est très utile dans le dépôt de couches non conductrices comme le PEI mais ne peut répondre aux besoins de matériaux conducteurs comme le PEDOT:PSS sans court-circuiter l'ensemble de la structure.

L'EB-PEI nouvellement conçu par notre partenaire, le LCPO, n'est pour le moment pas adapté à l'impression par jet d'encre. Nous souhaitons, dans un premier temps, étudier le comportement de ce polymère en présence des gaz cibles ( $\text{NO}_2$  et  $\text{SO}_2$ ) pour vérifier de son efficacité. Ainsi, la méthode de dépôt par spin coating semble la plus adaptée dans des conditions de laboratoire pour recouvrir un dispositif.

#### I.6.1.2.3. Impression sur substrat support souple

De nombreuses publications portent sur la fabrication de dispositifs RF sur substrat souple. Parmi les substrats souples récurrents [148], [149], on trouve notamment le papier [4]. Ce matériau est intéressant du fait de son faible coût ainsi que de son faible impact sur l'environnement. En revanche, ses pertes diélectriques, de l'ordre de  $10^{-1}$  à 3 GHz sont

importantes pour une application RF ce qui réduit la précision de mesure d'un dispositif comme un capteur. Le PET est également utilisé dans la fabrication de circuits imprimés [150] car il présente des pertes, de l'ordre de  $10^{-3}$  à 3 GHz, bien meilleures que celles du papier. Ce matériau est un plastique très bien recyclé ce qui le rend également, relativement respectueux de l'environnement. Cependant, l'impression par jet d'encre est difficile sur PET, c'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser un troisième substrat : le kapton (ou polyimide). Le kapton [3], [151]–[153] est un matériau possédant des pertes diélectriques semblables au PET, une excellente résistance thermique, et peut être plus facilement utilisé lors de dépôts par jet d'encre. Pour ces raisons, nous avons privilégié la fabrication de nos dispositifs sur substrat kapton.

Ces dernières décennies, les substrats souples ont été utilisés dans le domaine des capteurs pour développer les méthodes de mesure à l'aide de transistors à effet de champ recouverts de films sensibles par spin-coating et photolithographie [154]. Depuis le début des années 2010, les substrats souples se sont parfaitement adaptés au développement de nouvelles technologies, par exemple pour des capteurs RF d'humidité ou d'ammoniaque [155], [156].

## **I.7. Conclusion**

L'intérêt porté à la détection de polluants n'a cessé de croître ces dernières décennies du fait d'une meilleure compréhension de leurs effets sur la santé publique et l'environnement. La législation internationale a ainsi évolué poussant nos modes de production et de consommation à réduire leurs émissions de gaz polluants. Ce besoin d'utiliser des capteurs toujours plus performants pousse les industries et la recherche à développer des technologies plus efficaces, performantes et respectueuses de l'environnement.

Les technologies les plus utilisées sont les capteurs électrochimiques, infrarouge, semi-conducteurs, etc. Toutes ces technologies ont des niveaux de maturité leur permettant d'atteindre des objectifs en termes de sensibilité, de précision, ou de temps de réponse avec lesquels il est difficile de rivaliser. Cependant, pour fonctionner, ces technologies nécessitent des niveaux de consommation difficilement compatibles avec les normes de l'IoT et des problèmes environnementaux.

Pour ces raisons, nos travaux portent sur le développement d'une technologie émergente à très faible consommation et à faible coût : les capteurs de gaz à résonateurs radiofréquences passifs. Dans l'objectif de fonctionner à température ambiante, le choix d'une sensibilisation des dispositifs s'est tourné vers les polymères et polymères composites. Également, nous avons choisi de réaliser des dispositifs sur substrat souple afin de rendre les capteurs conformables. En effet, à terme, le projet souhaite développer la technologie à plus grande échelle, en milieu urbain, où une structure flexible pourra plus facilement s'adapter aux différents supports d'accueil. Le kapton semble être une bonne solution de matériau pour substrat car il présente de bonnes propriétés électriques en comparaison avec les autres substrats souples, possède une bonne résistance thermique et est souvent utilisé dans la fabrication de dispositifs imprimés par jet d'encre.

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans une démarche d'amélioration des circuits conçus au sein du projet ANR CAMUS. Le choix s'était tourné vers une sensibilisation des dispositifs RF au toluène et à l'éthanol à l'aide de PEDOT:PSS-MWCNT. En effet, ce polymère présente

de bons résultats dans la littérature avec des capteurs RF passifs, est commercialisé (et donc facilement accessible), à faible coût et peut être déposé par jet d'encre.

Également, cette thèse s'intéresse à l'EB-PEI dans le cadre d'une détection des gaz NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> rentrant dans l'indice ATMO. L'étude de ce matériau, nouvellement fabriqué au sein du projet ANR CARDIF dans lequel s'inscrit cette thèse, porte sur sa pertinence lors d'une utilisation dans le domaine des capteurs RF passifs.

Nos travaux ont exclusivement porté sur des études en laboratoire et non dans un contexte pratique de l'IoT.

## Chapitre II. Caractérisation, modélisation et simulation des capteurs de gaz

---

### II.1. Introduction

Le développement d'un capteur de gaz radiofréquence passif requiert une technologie ambitieuse à très faible consommation d'énergie ce qui, potentiellement permettra d'intégrer le capteur dans le déploiement de l'IoT. Dans le cas considéré, le capteur de gaz est constitué d'un résonateur sensibilisé par le dépôt ou l'intégration d'un matériau sensible à la présence de gaz ou de COV.

Deux matériaux sensibles ont été considérés au cours de ce travail de thèse :

- Le PEDOT:PSS-MWCNT est un polymère conducteur sensible à de nombreux éléments comme l'éthanol ou le toluène. Son faible coût, son élasticité ainsi que les résultats obtenus lors du projet ANR CAMUS nous incitent à poursuivre avec ce matériau. L'objectif principal dans le cadre de cette thèse repose sur la validation des conclusions émises dans les travaux précédents ainsi que de l'amélioration de la sensibilité des capteurs.
- Le second polymère, l'EB-PEI, est quant à lui un polymère diélectrique nécessitant une approche différente de celle adoptée avec le PEDOT:PSS-MWCNT. Ce polymère est intéressant car il réagit avec le NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, correspondant aux composés rentrant dans l'indice de qualité de l'air ATMO.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les différents matériaux utilisés dans la conception des capteurs de gaz hyperfréquences passifs. Leurs propriétés sont déterminées à partir de caractérisations réalisées au cours de cette thèse ainsi que dans le projet ANR CAMUS.

La deuxième partie présente le développement de nouveaux capteurs radiofréquences sensibilisés par le dépôt de PEDOT:PSS-MWCNT. Ces études théoriques sont basées sur les résultats de travaux académiques dont ceux du projet ANR CAMUS. Une description de ces travaux est ainsi proposée. L'optimisation a été réalisée à l'aide d'une nouvelle méthode de simulation hybride permettant d'obtenir rapidement des résultats précis.

La troisième partie décrit le développement de capteurs radiofréquences passifs sensibilisés à l'aide d'EB-PEI. Le matériau étant diélectrique, l'étude réalisée nécessite une approche différente de celle employée jusqu'alors. Différentes structures sont ainsi étudiées afin de déterminer la meilleure pour ce type de matériau.

Enfin, ce chapitre se conclut par la comparaison des résultats de simulations des structures étudiées.

### II.2. Description des matériaux utilisés et méthodes de fabrication des résonateurs

L'objectif final du projet est de concevoir un capteur radiofréquence passif conformable et à faible coût. Pour y arriver, le choix s'est porté sur une fabrication entièrement réalisée par jet d'encre sur substrat souple. En effet, le jet d'encre permet une fabrication à la chaîne avec un coût de production relativement faible. En l'état, notre niveau de maturité technologique est encore faible et l'énergie déployée dans nos recherches est entièrement concentrée vers l'étude des matériaux sensibles. Par conséquent, nous avons fait le choix de simplifier nos travaux en sous-traitant la fabrication des circuits auprès de l'entreprise Beta LAYOUT. Celle-

ci propose la réalisation de circuits en cuivre, avec flash nickel-or (pour empêcher l'oxydation provoquée par l'humidité), sur un substrat souple en kapton. Nos deux matériaux sensibles sont ensuite déposés.

Le PEDOT:PSS-MWCNT est acheté dans le commerce et peut être imprimé par jet d'encre. L'EB-PEI, conçu par le laboratoire LCPO (Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques), n'a pour le moment pas été formulé pour être imprimé. Par conséquent, celui-ci a été déposé par spin coating (méthode décrite en partie II.4.1.1).

Cette partie traite des méthodes de fabrication des dispositifs et de la caractérisation des matériaux utilisés.

### II.2.1. Méthode de fabrication des résonateurs

Les résonateurs ont été fabriqués par l'entreprise Beta LAYOUT [157] suivant la procédure décrite ci-après :

- une première étape consiste à déposer une fine couche de cuivre, puis de résine photosensible, répartie uniformément sur un substrat flexible polyimide de 100  $\mu\text{m}$ .

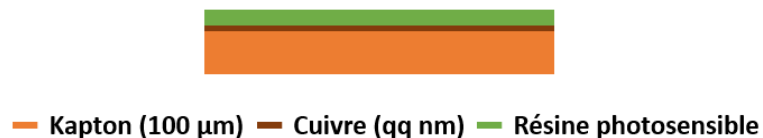


Figure 12 : Dépôt d'une résine photosensible

- un traitement par LASER est appliqué afin de retirer la résine des zones à nettoyer permettant ainsi de ne conserver que les motifs qui serviront ensuite de circuits.

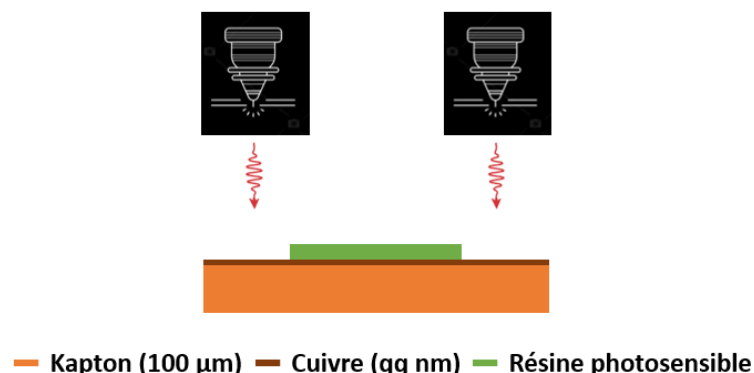


Figure 13 : Suppression de la couche photosensible dans les zones à nettoyer

- l'étape de développement qui suit permet de mettre en contact un produit chimique avec le cuivre exposé dont le LASER a localement retiré la couche photosensible. Le cuivre est alors retiré laissant place aux circuits désirés.

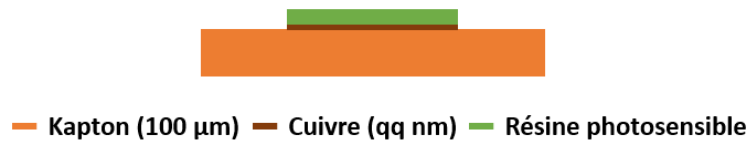


Figure 14 : Cuivre retiré par l'étape de développement

- après avoir retiré entièrement la couche sensible, une nouvelle étape nommée électrolyse permet de faire croître l'épaisseur du cuivre jusqu'à atteindre une épaisseur, normalisée par la procédure de fabrication, d'environ 20 µm.

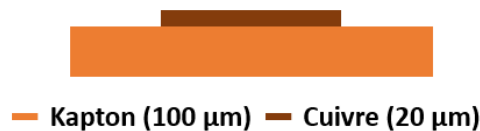


Figure 15 : Suppression de la résine photosensible restante et accroissement de l'épaisseur du cuivre par électrolyse

- enfin, un flash nickel-or est effectué afin de protéger le cuivre de l'oxydation.

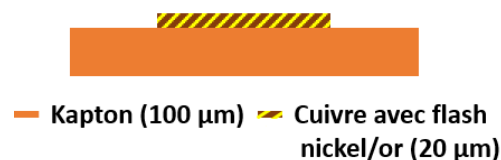


Figure 16 : Étape de flash nickel-or

## II.2.2. Caractérisation du polyimide (Kapton)

Les propriétés des matériaux sont implémentées dans les logiciels de simulations des structures. Par conséquent, la caractérisation des matériaux est essentielle pour étudier et concevoir avec précision les circuits radiofréquences.

Au cours des dernières décennies, de nombreuses méthodes de caractérisation ont été développées afin de déterminer les propriétés complexes des matériaux diélectriques aux fréquences radios. Il existe par exemple les méthodes en espace libre focalisé, à capacité parallèle, guidées, en sonde coaxiale, et en cavité résonante [158].

Les méthodes dites « en espace libre focalisé » consistent à mesurer les coefficients de transmissions et de réflexion au sein d'un système composé de deux antennes émettrice et



réceptrice. Cette méthode permet de réaliser des caractérisation entre 50 MHz et 30 GHz [159]–[161], sans contact, et non-destructive. La méthode en capacité parallèle consiste à plaquer le matériau à caractériser entre deux électrodes connectées entre elles par un RLC mètre. La permittivité relative est alors mesurée à partir de la capacité mesurée tandis que les pertes diélectriques influent sur la conductance. La précision de cette méthode dépend cependant de la qualité de contact entre les électrodes et le matériau à caractériser [162]. Le principe des méthodes guidées [163], [164] consiste à mesurer les paramètres S en transmission et réflexion d'une cellule contenant le matériau à caractériser. Celui-ci doit pour cela être adapté en dimension à la cellule de mesure ce qui rend la méthode destructive. L'avantage de cette méthode réside dans sa capacité à remonter à la permittivité et la perméabilité du matériau testé. Cependant, cette méthode est peu précise à cause des effets d'espace d'air. La méthode de mesure en sonde coaxiale est généralement utilisée dans la mesure de matériaux à fortes pertes, et notamment pour des matériaux liquides ou des tissus biologiques [165]. La caractérisation est réalisée à l'aide d'une ligne coaxiale pourvue d'une sonde plaquée contre l'échantillon. Le mode TEM installé dans la ligne est perturbé par la présence du matériau à caractériser ce qui modifie le coefficient de réflexion relevé par la sonde. Il est alors possible de remonter aux propriétés du matériau à caractériser. Cette méthode ne nécessite aucune préparation de l'échantillon, est non-destructive. Cependant, la mesure est, comme pour la méthode à capacité parallèle, sensible au contact entre l'échantillon et la structure [166], [167].

Dans notre étude, et afin de déterminer les propriétés diélectriques du substrat polyimide, nous avons utilisé une méthode par cavité résonante. Celle-ci permet de réaliser des caractérisations non-destructives et sans préparation de l'échantillon. Basée sur une méthode dite de résonance, les cavités possèdent un fort facteur de qualité ce qui permet d'obtenir sur la permittivité relative et les pertes diélectriques des précisions comprises entre 5 et 10%. Cette méthode est plus précise que les méthodes basées sur la réflexion/transmission qui sont également utilisées à l'ordre du GHz [168].

Au cours de ces vingt dernières années, le laboratoire XLIM a développé un savoir-faire reconnu dans le domaine de la caractérisation de matériaux, avec notamment un banc de mesure composé de différentes cavités résonantes à des fréquences comprises entre 2,45 et 130 GHz. Le fonctionnement est basé sur l'utilisation d'une cavité cylindrique vide divisée en deux sections de guides d'ondes cylindriques court-circuitées, où est placé l'échantillon à caractériser. Les dimensions des cavités (rayon de la cavité, hauteur de la cavité et épaisseur maximale de la fente) dépendent de la fréquence de caractérisation souhaitée. Enfin, l'échantillon doit couvrir toute la section cylindrique de la cavité, comme le montre la figure 17.

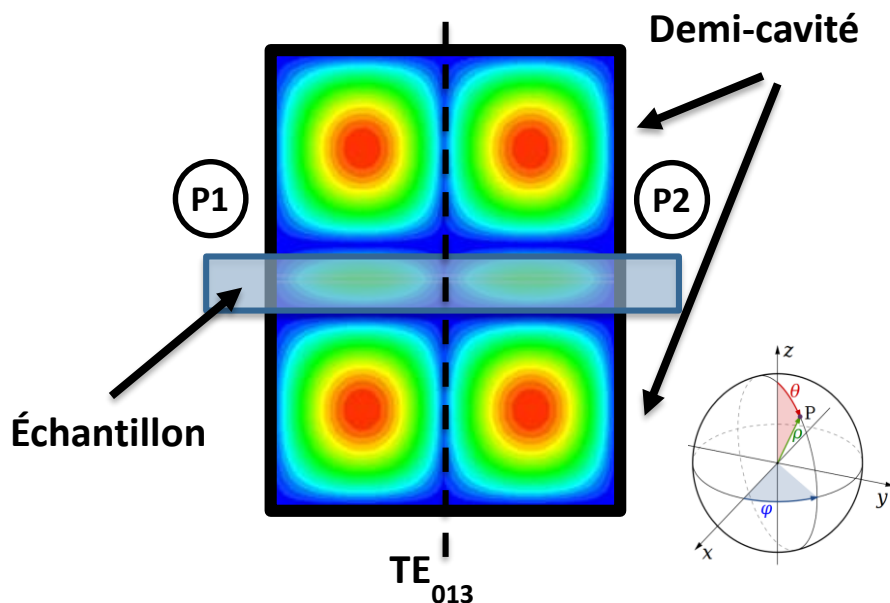


Figure 17 : Champ électrique d'une cavité de caractérisation pour le mode  $TE_{013}$

En considérant les deux modes  $TE_{011}$  et  $TE_{013}$ , le champ électrique, qui n'a qu'une seule composante azimutale  $E(\varphi)$ , est parallèle au plan de l'échantillon diélectrique et nul sur chaque surface métallique de la cavité. Le champ est concentré au milieu de la hauteur de la cavité qui, si l'épaisseur de la fente est inférieure à 7 mm à 2,45 GHz, empêche les fuites.

Le principe de caractérisation consiste dans un premier temps à mesurer les fréquences de résonance, le facteur de qualité et le paramètre de transmission  $S_{21}$  pour les modes  $TE_{011}$  et  $TE_{013}$  à vide. L'objectif de cette première étape consiste à déterminer avec précision les dimensions et la conductivité de la cavité, qui dépendent de sa température et par conséquent, des conditions ambiantes.

Enfin, la mesure de ces mêmes paramètres sur l'un des deux modes de résonances, après avoir inséré l'échantillon diélectrique à caractériser dans la fente, permet d'extraire ses propriétés électriques par la résolution d'équations analytiques. Cette méthode de caractérisation est présentée en détail dans [169]–[171].

Les cavités utilisées dans cette étude et présentées dans la figure 18 ont été conçues par notre équipe au sein du laboratoire XLIM, lors de travaux précédents.



Figure 18 : Cavités résonantes utilisées dans la caractérisation du kapton

Cette méthode de caractérisation n'a pu être effectuée sur le kapton de la société Beta LAYOUT car la présence de cuivre sur le substrat modifie le comportement électromagnétique des champs et par conséquent rend impossible l'extraction des propriétés électriques de l'échantillon. Cependant, pour pouvoir mener nos simulations de conception il nous est indispensable de caractériser le kapton. Une caractérisation a été réalisée à partir de feuilles A4 vierges préalablement commandée auprès de ADDEV Materials [172]. Nos caractérisations ont été réalisées avec des cavités résonantes à 2,45 et 4,3 GHz. Pour nous assurer que le kapton de chez ADDEV Materials est électriquement semblable à celui de BetaLAYOUT, nous avons aussi tenu compte des propriétés indiquées sur la fiche technique à 1,1 GHz.

Les résultats de caractérisation sont présentés sur la figure 19 pour les fréquences 1,1, 2,4, et 4,3 GHz :

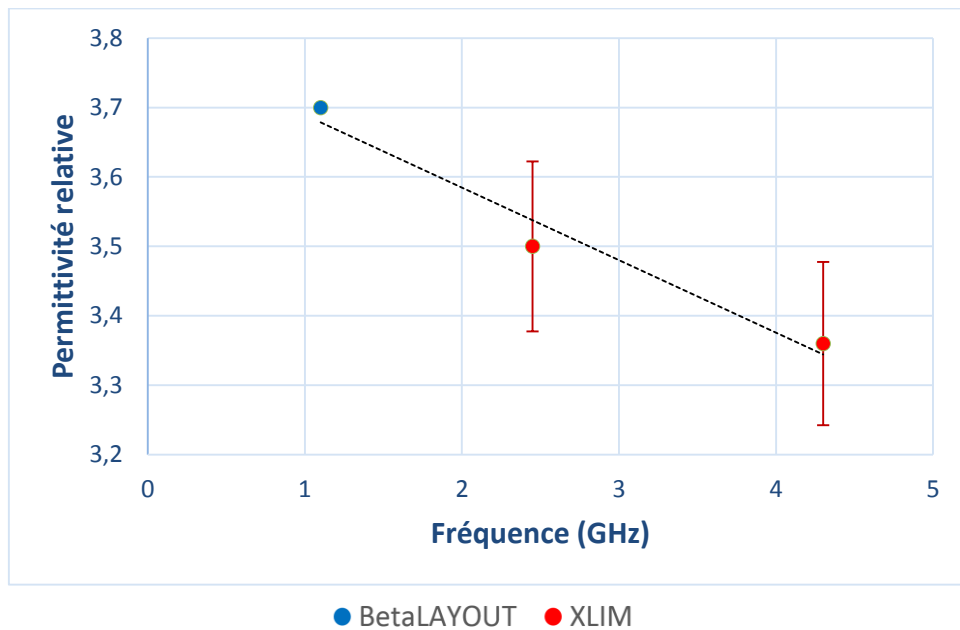


Figure 19 : Caractérisation diélectrique du kapton en condition ambiante

La permittivité relative indiquée par Beta LAYOUT à 1,1 GHz semble correspondre aux caractérisations effectuées à 2,45 GHz et 4,3 GHz. Ainsi, puisque nous cherchons à concevoir des capteurs autour de 3 GHz, nous considérons la permittivité relative du kapton comme étant de 3,5.

### II.2.3. Propriétés de l'encre polymère conductrice PEDOT:PSS-MWCNT

Le PEDOT:PSS-MWCNT vendu par PolyInk est déposé par jet d'encre par le Centre de transfert de technologies Céramique (CTTC) avec une imprimante F-série de la société Ceradrop. La méthode d'impression utilisée, nommée goutte à la demande, consiste à déposer des gouttes dont le passage à travers des buses et contrôlé piézoélectriquement de manière pilotée par logiciel. Les gouttes sont alors déposées sur un substrat formant les motifs souhaités et le contrôle de l'épaisseur est maîtrisé par l'accumulation de couches.

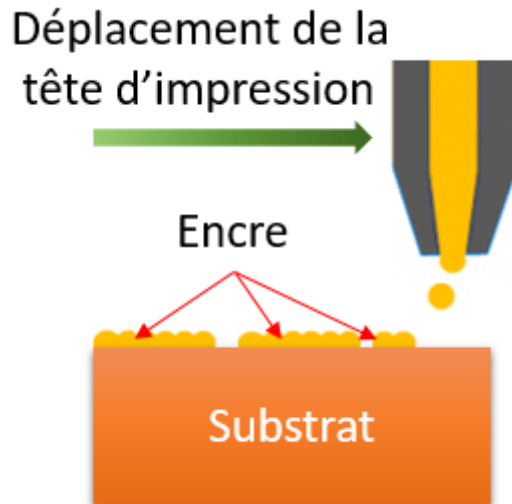


Figure 20 : Méthode de fabrication par jet d'encre

Les caractéristiques de l'encre PEDOT:PSS-MWCNT, nommée « Poly-ink HC », sont décrites par le fabricant dans le tableau 7 telles que fournies par le fabricant :

Tableau 7 : Caractéristiques de l'encre Poly-ink HC [173]

Poly-ink HC	Données
Diamètres des MWCNT	10-25 Nm
Concentration de PEDOT :PSS	1-1,2 %.Wt <sup>-1</sup>
Concentration de MWCNT	0,01%.Wt <sup>-1</sup>
Densité (20°C)	0,985 g.cm <sup>-1</sup>
Tension superficielle (20°C)	38-42 mN.m <sup>1</sup>
Viscosité (20°C)	3-8 mPa.s

La concentration exprimée en « %.Wt<sup>-1</sup> » (signifiant « Weight percent » ou « pourcentage massique » en français) correspond au pourcentage massique d'un élément par rapport à la masse totale du composé.

### II.2.3.1. Caractérisation expérimentale à 3 GHz de la conductivité

La simulation et l'optimisation des circuits nécessitent la connaissance des propriétés électriques des matériaux. Comme nous l'avons présenté dans le Chapitre 1, le PEDOT:PSS est un matériau présentant une conductivité bien souvent caractérisée en courant continu (DC). Dans les études menées par Carlos Paragua et Aymen Abdelghani [23], [174], la

conductivité de notre encre de PEDOT:PSS-MWCNT a aussi été, dans un premier temps, caractérisée en DC à l'aide de la « méthode des 4 pointes ». Cette méthode consiste à placer 4 pointes alignées sur une couche mince du matériau à caractériser en DC [175], [176]. Les deux pointes externes imposent un courant fixé par un générateur de courant ( $I$ ) tandis que les deux pointes internes mesurent la tension ( $V$ ) qui en résulte. En tenant compte des données électriques et des dimensions entre les pointes, il est possible de remonter analytiquement à la résistance par carré ( $R$ ), à la résistivité ( $\rho$ ) puis à la conductivité ( $\sigma$ ). Pour y arriver, des hypothèses sont définies [177]. Les résistances de contact entre les pointes et le matériau à caractériser sont supposées négligeables, le diamètre de contact entre les pointes et l'échantillon est faible en comparaison à la distance entre les pointes, la conductivité du matériau est supposée isotrope et homogène. Enfin, on suppose le courant envoyé dans l'échantillon comme uniformément réparti à travers la section de l'échantillon.

Si l'épaisseur ( $t$ ) du matériau est négligeable devant les autres dimensions, la conductivité peut être déterminée à partir des équations suivantes :

$$\frac{V}{I} = K * R \quad (1)$$

$$\rho = R * t \quad (2)$$

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

Avec  $K$ , un coefficient sans dimension dépendant des dimensions entre les pointes et  $t$  l'épaisseur de la couche à caractériser. Dans le cas particulier où les 4 pointes sont alignées et équidistantes sur une couche supposée sans limites,  $K$  peut être déterminé à partir de la formule (4) :

$$K = \frac{\log(2)}{\pi} \quad (4)$$

La caractérisation électrique a ensuite été réalisée à 3 GHz par rétro-simulation à partir de trois structures RF (ligne coplanaire, ligne microruban, résonateur demi-onde). Cette méthode consiste à retrouver par simulation électromagnétique, les résultats de mesures en tenant compte des propriétés électriques de tous les matériaux à l'exception de celui à caractériser ainsi que de l'ensemble des dimensions mesurées.

Les essais ont été menés au sein du laboratoire XLIM, dans le cadre du projet ANR CAMUS, en imprimant le PEDOT:PSS-MWCNT à l'aide d'une imprimante DIMATIX DMP-2800. Les résultats de caractérisation convergent et sont présentés selon le nombre de couches déposées.

Tableau 8 : Estimation expérimentale de la conductivité du PEDOT:PSS-MWCNT en fonction du nombre de couches à 3 GHz

Nombre de couches	Conductivité (S.m <sup>-1</sup> )
5	50.10 <sup>3</sup>
10	66.10 <sup>3</sup>
50	100.10 <sup>3</sup>

À l'aide de ces résultats, la conductivité du PEDOT:PSS-MWCNT a été déterminé à 3 GHz à en fonction du nombre de couches déposées à l'aide de l'imprimante DIMATIX. Cependant, au cours de ma thèse, le dépôt de ce matériau a été réalisé par le CTTC à l'aide de l'imprimante F-série de CERADROP. Ainsi, nous ne pouvons garantir que le dépôt réalisé par la F-série soit identique à la DIMATIX. Pour être en mesure d'exploiter au mieux cette étude lors de la conception des résonateurs, deux hypothèses ont été émises dans le but de lier la conductivité à l'épaisseur de dépôt. Celles-ci se résument à une couche de PEDOT:PSS-MWCNT équivaut à une épaisseur de 0,12 µm, la relation entre le nombre de couche et l'épaisseur est proportionnelle et linéaire.

L'application de ces hypothèses nous permet d'en déduire les résultats présentés sur la figure 21.

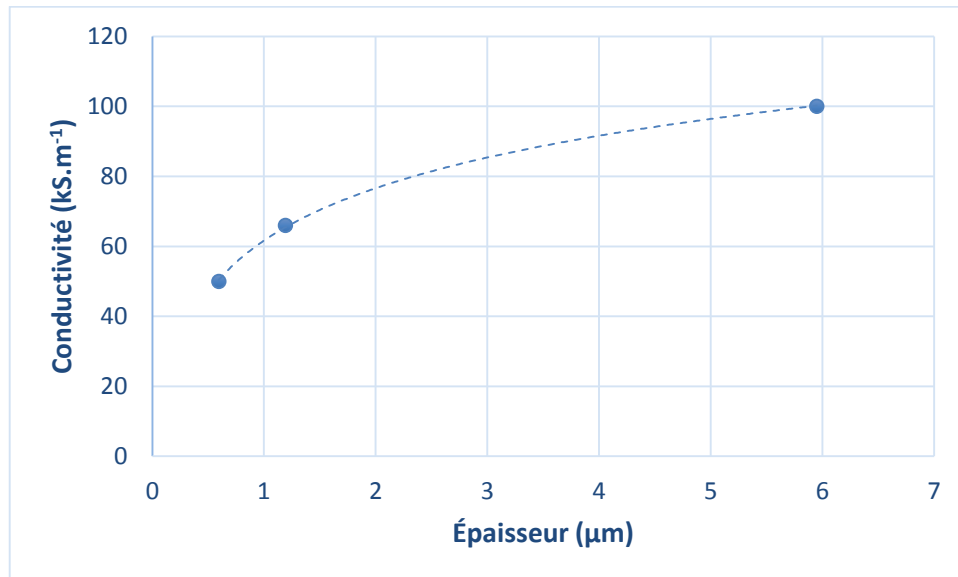


Figure 21 : Estimation de la conductivité du PEDOT:PSS-MWCNT à 3 GHz en fonction de l'épaisseur

La conductivité mesurée en fréquence est en réalité une conductivité « équivalente » tenant compte de la profondeur de peau et de la rugosité. Lors d'une montée en fréquence, les électrons ont tendance à se concentrer vers les extrémités du conducteur réduisant la surface de conduction et ainsi la conductivité [178]. Ainsi, la conductivité d'un matériau est dépendante

de son épaisseur. Conformément à nos attentes, la conductivité observée sur la figure 21 augmente en fonction de l'épaisseur de conducteur.

Ces résultats nous servent de référence dans ces travaux et peuvent être transposés à d'autres imprimantes. Ainsi, il nous est possible d'estimer la conductivité du PEDOT:PSS-MWCNT à partir des profils mesurés par profilomètre.

### II.2.3.2. Caractérisation expérimentale du PEDOT:PSS-MWCNT imprimé par la F-série de la société CERADROP

Les premiers essais d'une simple ligne, présentée sur la figure 22, réalisée au cours de ma thèse sur le kapton de Beta LAYOUT ont permis de caractériser la forme et l'épaisseur des dépôts.

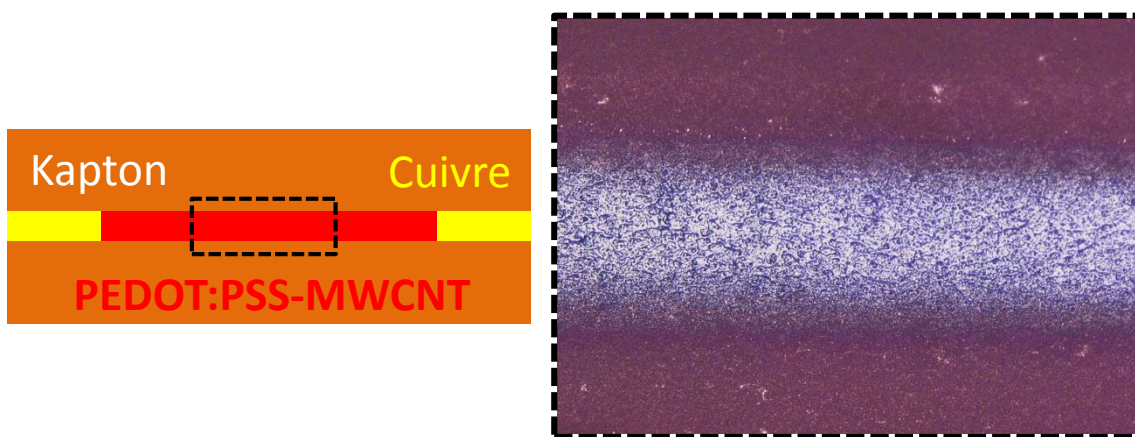


Figure 22 : Ligne (vue de dessus) de PEDOT:PSS-MWCNT imprimée par jet d'encre (imprimante CERADROP)

La largeur des impressions initialement prévue à 215  $\mu\text{m}$ , et permettant d'obtenir une impédance caractéristique de 50 ohms, a été mesurée à 250  $\mu\text{m}$ , soit une augmentation de 35  $\mu\text{m}$ . La raison de cette différence vient de l'empilement de 18 couches, nécessaire à la montée en épaisseur, provoquant un étalement de l'encre. La caractérisation électrique nécessitant de connaître l'épaisseur de dépôt, des mesures ont été réalisées à l'aide d'un profilomètre mécanique comme le présente la figure 23.



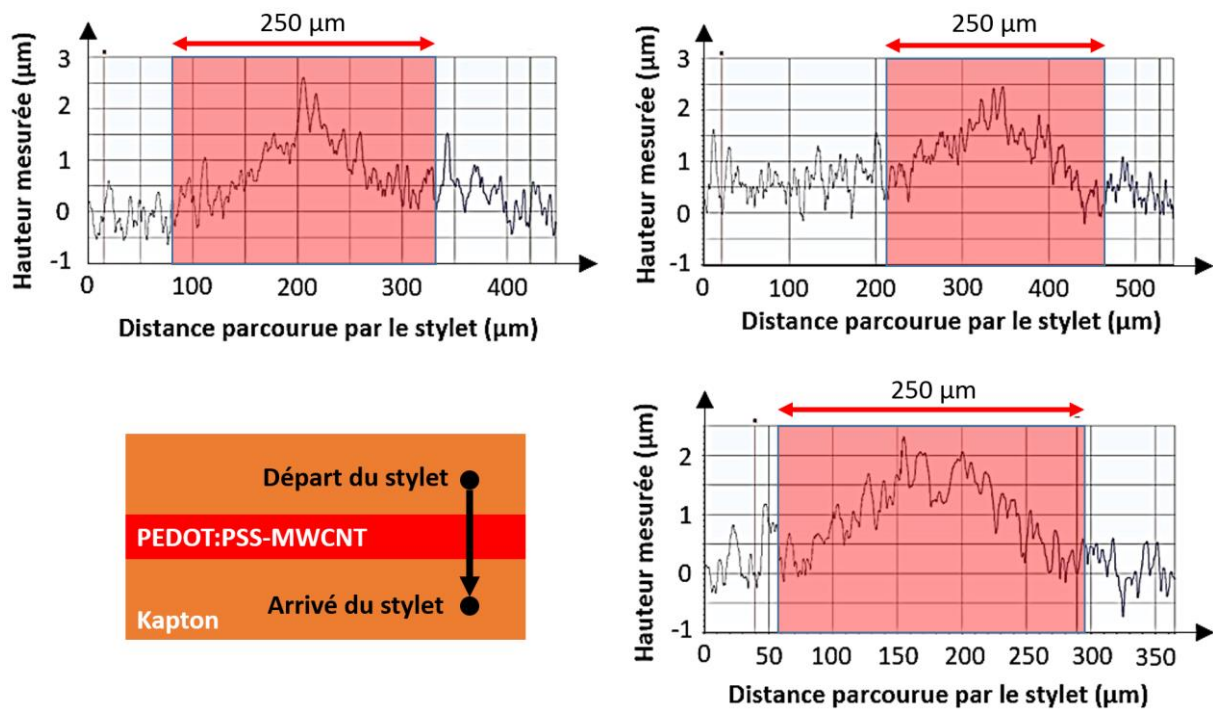


Figure 23 : Mesures du PEDOT:PSS-MWCNT au profilomètre

Afin d'obtenir l'épaisseur de PEDOT:PSS-MWCNT, il est nécessaire d'analyser ces résultats. Lors d'une mesure, le profilomètre mécanique dépose son stylet à l'endroit ciblé puis le déplace linéairement dans la direction et sur une distance préalablement configurée. Les résultats obtenus correspondent aux mouvements du stylet le long de son parcours. Les mesures présentées sur la figure 23 sont réalisées de sorte à ce que le stylet démarre sa course sur le kapton, traverse la largeur du PEDOT pour terminer sur le kapton. Nous savons ainsi que les fluctuations mesurées en début et fin de course correspondent à la rugosité du substrat kapton que l'on estime, en prenant l'écart entre les maximums et minimums, à  $1,4 \mu\text{m}$ . La largeur des lignes de PEDOT:PSS-MWCNT étant de  $250 \mu\text{m}$ , nous pouvons identifier sur chaque relevé, la zone où elle se trouve. Ainsi, en mesurant l'écart entre le haut et le bas de la ligne, nous estimons une variation d'épaisseur comprise entre  $1$  et  $2,5 \mu\text{m}$ . Par conséquent, l'épaisseur moyenne est mesurée à  $1,75 \mu\text{m}$  avec une rugosité de  $1,5 \mu\text{m}$ .

D'après la relation entre conductivité et épaisseur présentée dans la partie II.2.3.1, et en supposant des épaisseurs de PEDOT:PSS-MWCNT égales aux extremums mesurés, nous estimons des valeurs de conductivité comprises entre  $60 \cdot 10^3$  (pour  $1 \mu\text{m}$ ) et  $80 \cdot 10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  (pour  $2,5 \mu\text{m}$ ). Ces résultats ont été obtenus en cours de thèse et sont pris en compte lors de l'optimisation des circuits du capteur en demi-onde replié en U (II.3.3).

### II.3. Modélisation et simulation des capteurs à base de PEDOT:PSS-MWCNT

Après avoir caractérisé les propriétés électriques de notre substrat polyimide et de l'encre PEDOT:PSS-MWCNT selon différentes épaisseurs de dépôt, nous avons procédé à la conception des résonateurs qui constituent les éléments principaux de nos capteurs. Pour ce faire, plusieurs approches basées sur des simulations électromagnétiques ont été menées et une nouvelle méthode d'optimisation a été développée.

En nous basant sur les travaux effectués dans le projet ANR CAMUS [4], [23], [179], [180] concernant la conception de capteurs de gaz et en adaptant ceux dirigés par le Professeur Manos Tentzeris de GeorgiaTech (USA) [44], nous souhaitons répondre à l'objectif de cette thèse, en améliorant la sensibilité des capteurs radiofréquences passifs dans la détection de toluène, et d'éthanol.

### II.3.1. Travaux précédents

#### II.3.1.1. Projet ANR CAMUS

Les équations de propagation du champ électrique  $\vec{E}$  (5) et du champ magnétique  $\vec{H}$  (6), découlant des équations de Maxwell [181], permettent de mettre en évidence leurs dépendances à la conductivité  $\sigma$ , à la permittivité diélectrique  $\epsilon$ , ainsi qu'à la perméabilité magnétique  $\mu$  du matériau avec laquelle l'onde interagit. Nos travaux ne portant pas sur des matériaux magnétiques, cette dernière est approchée par  $\mu_0$ . Enfin, les deux propriétés électriques restantes sont liées par l'équation (7).

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu\sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (5)$$

$$\nabla^2 \vec{H} = \mu\sigma \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} + \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} \quad (6)$$

$$\epsilon^* = \frac{\sigma}{i\omega\epsilon_0} \quad (7)$$

Les travaux précédents réalisés dans le projet CAMUS ont permis de poser les bases des réflexions menées durant cette thèse.

Des études en DC [182] ont montré que le PEDOT:PSS-MWCNT est un matériau faiblement conducteur. La profondeur de peau décrite par l'équation (8) correspond à la distance que parcourt une onde à travers un matériau. Dans le cas de notre PEDOT:PSS-MWCNT, la conductivité a été estimée entre  $10^3$  et  $10^5$  S.m<sup>-1</sup>, selon le nombre de couches déposées, et donc l'épaisseur, pour une fréquence autour de 3 GHz. La profondeur de peau est alors estimée entre 30 et 300  $\mu$ m.

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\sigma\mu\pi f}} \quad (8)$$

La méthode de dépôt par jet d'encre utilisée dans le cas du PEDOT:PSS-MWCNT ne permet pas de dépasser des épaisseurs de l'ordre du micromètre. Dans ce cas, une grande partie de l'onde se propage dans le matériau (PEDOT:PSS-MWCNT) ce qui rend nécessaire la prise en compte de sa conductivité ainsi que de sa permittivité relative. À notre connaissance, les méthodes classiques de caractérisation en fréquence ne permettent pas de dissocier ces propriétés à l'ordre du GHz. Nous décrivons et résumons ci-après les deux dispositifs et les résultats obtenus.

### II.3.1.1.1. Capteur à stub résonant

Une première structure composée d'une ligne chargée par un stub [3] avait été réalisée. Le stub correspond à un coupe-bande, c'est-à-dire qu'il a pour rôle de ramener un court-circuit sur la ligne de transmission à une fréquence dépendant de la longueur effective du stub :

$$L = \frac{1}{4} * \lambda = \frac{1}{4} * \frac{C}{f \sqrt{\epsilon_{reff}}} \quad (9)$$

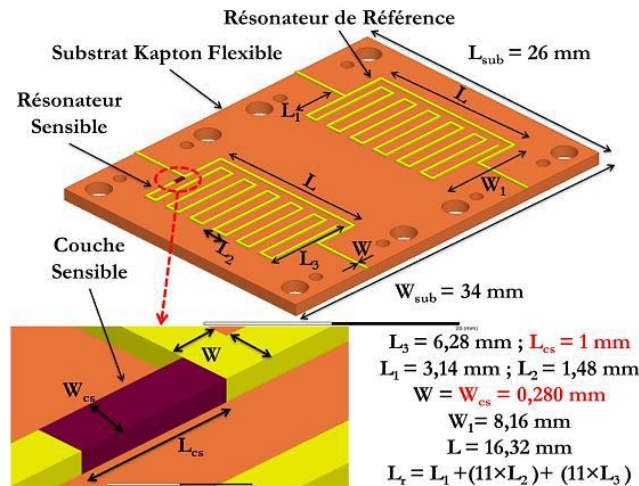


Figure 24 : Dimensions et géométrie du capteur à stub résonant

La particularité de cette structure réside dans la localisation du PEDOT:PSS-MWCNT en entrée du stub. Cette position a été optimisée pour permettre de maximiser les effets apportés par la variation des propriétés électriques du matériau sensible (dit « actif ») sur le comportement fréquentiel du résonateur. Cette structure est nommée « voie sensible ». Un second résonateur nommé « référence » est ajouté en parallèle de la structure sensible. Ce circuit présente la même topologie que le circuit de la voie « sensible » dont le matériau « actif », est remplacé par un matériau « inactif » (par exemple du cuivre ou de l'argent) ou retiré. Ainsi, la mesure différentielle permet de décorrélérer les phénomènes parasites (comme les variations d'humidité, de pression, ou de température) de ceux recherchés. La sensibilité du capteur est calculée à partir de la différence de fréquence de résonance entre les deux structures.

L'hypothèse est la suivante : en présence de COV, les propriétés électriques (conductivité et/ou permittivité relative) du PEDOT:PSS-MWCNT évoluent et par conséquent modifient la longueur effective du stub. La conséquence directe à une telle réaction est un changement de la fréquence de résonance du coupe-bande proportionnellement à la concentration du gaz ou COV à mesurer.

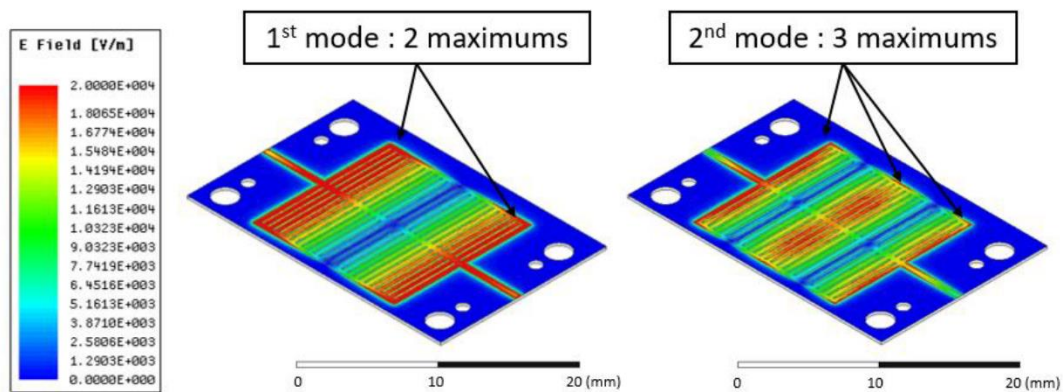
Dans le cas considéré de la figure 24, la sensibilité de la voie sensible est mesurée à  $-0,971 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  en présence d'éthanol et à  $-0,633 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  en présence de toluène. La voie de référence possède quant à elle une sensibilité mesurée de  $-0,105 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  en présence d'éthanol et de  $-0,200 \text{ kHz}$  en présence de toluène. La sensibilité de la voie de référence peut s'expliquer, par exemple, par simple une absorption du gaz ciblé par le substrat.

La mesure différentielle permet d'établir une sensibilité de  $-0,866 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  en présence d'éthanol et de  $-0,433 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  en présence de toluène.

### II.3.1.1.2. Capteur à résonateur capacitif

Une seconde structure a été conçue dans le projet ANR CAMUS. Ce dispositif est un résonateur capacitif composé de 50 électrodes permettant d'accueillir des matériaux sensibles diélectriques comme conducteurs. La densité de champ électromagnétique en surface est bien plus importante que pour celle du capteur à stub résonant, ce qui permet d'obtenir une plus grande surface de recouvrement du matériau sensible. Comme pour le capteur à stub résonant, un circuit de référence est ajouté lors des mesures afin de mener des études différentielles.

Comme présenté dans la partie I.5.4.1, des travaux scientifiques ont démontré que la conductivité du PEDOT:PSS ainsi que des nanotubes de carbones varie en présence d'éthanol et de toluène. Cependant, ne sachant pas déterminer la permittivité relative d'un matériau conducteur, l'hypothèse a été de considérer le PEDOT:PSS-MWCNT comme un conducteur parfait. Le matériau sensible est positionné dans les maximums de champ électrique présentés sur la figure 25 afin d'accroître sa sensibilité.



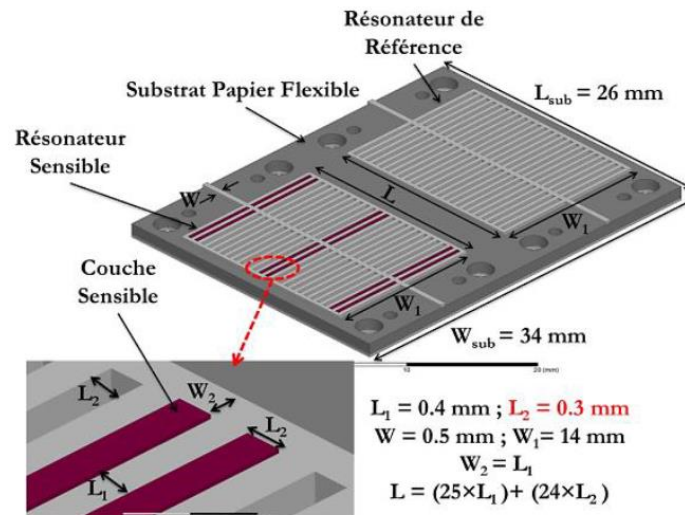


Figure 26 : Géométrie du capteur basé sur le principe de résonateur capacitif

Dans le cas considéré de la figure 26, la sensibilité de la voie sensible est mesurée à  $-2,27 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  en présence d'éthanol et à  $-1,67 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  en présence de toluène. La voie de référence possède quant à elle une sensibilité mesurée de  $+0,362 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  en présence d'éthanol et de  $+0,236 \text{ kHz}$  en présence de toluène. La mesure différentielle permet d'établir une sensibilité de  $-2,63 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  en présence d'éthanol et de  $-1,90 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  en présence de toluène.

### II.3.1.1.3. Conclusion sur les travaux précédents

Les travaux effectués dans le projet CAMUS ont permis de mettre en avant le fait qu'une approche conductrice du PEDOT:PSS-MWCNT était plus efficace dans la détection de COV comme le toluène ou l'éthanol. Le tableau 9 présente le résumé des mesures différentielles sous gaz des deux structures présentées dans cette partie.

Tableau 9 : Mesures différentielles des capteurs à stub résonant et capacitifs en présence d'éthanol et de toluène

	Stub résonant (kHz.ppm <sup>-1</sup> )	Capacitif (kHz.ppm <sup>-1</sup> )
Éthanol	-0,866	-2,63
Toluène	-0,433	-1,9

Compte tenu de ces résultats, nous avons privilégié la conductivité comme propriété principale du PEDOT:PSS-MWCNT et ainsi, nous avons assimilé ce matériau à un conducteur, dans la suite de ces travaux.

Les études par rétro-simulations électromagnétiques, réalisées dans le projet ANR CAMUS sur plusieurs circuits, ont permis de définir qu'une augmentation de la conductivité comprise entre 10 et 30% permet de retrouver la même variation en fréquence que celles observées lors de mesures pour une concentration de 1300 ppm d'éthanol (concentration maximale pouvant être générée avec de l'éthanol). L'intervalle de conductivité s'explique par le fait que plusieurs circuits ont été étudiés, et ce, avec des facteurs de qualité faibles ce qui ajoute une part d'erreur dans le traitement des informations.

En tenant compte de ces conclusions, notre objectif est de concevoir une nouvelle structure plus sensible, c'est-à-dire avec une variation en fréquence plus importante pour une même concentration de gaz.

### II.3.1.2. Travaux basés sur le principe de « stub sensible »

Dans les différents travaux menés ces dernières années, une étude dirigée par l'équipe du Professeur M. Tentzeris a retenu notre attention [44]. L'auteur H. Lee y décrit une antenne patch imprimée par jet d'encre sur un substrat papier fonctionnant à 6,8 GHz. Le capteur considéré est notamment composé d'un stub de poly(aminobenzène sulfonate) avec nanotubes de carbone mono-paroi (PABS-SWCNT) fonctionnalisés dans le maximum de champ électrique de son antenne. Le PABS est un polymère conducteur tel PEDOT, que nous utilisons, et sert de liant aux nanotubes de carbones. En présence de 25 ppm d'ammoniac, l'antenne mesure une variation de sa fréquence de résonance de 300 MHz (soit 4,41 %) correspondant à une sensibilité de  $12 \text{ MHz.ppm}^{-1}$  (soit  $0,18 \text{ \%.ppm}^{-1}$ ).

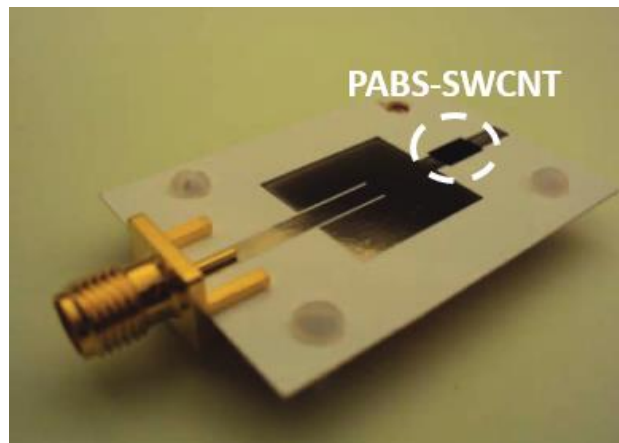


Figure 27 : Antenne patch avec stub PABS-SWCNT [44]

Cette étude fait suite aux travaux de S. Chopra [183] où l'antenne est entièrement recouverte de SWCNT. La variation en fréquence était alors de 4,735 MHz pour une fréquence de résonance initiale de 3,88 GHz (soit une variation de 0,11 %).

La comparaison des sensibilités n'est pas évidente car les mesures sont effectuées avec des matériaux, des structures, et pour des gaz différents. Cependant, les résultats présentés utilisant le principe de « stub sensible » sont bien supérieurs à ceux obtenus dans le projet CAMUS. De ce fait, dans l'objectif de réaliser un nouveau capteur dont la priorité est d'augmenter la sensibilité, le principe reposant sur l'utilisation de stubs sensibles a été

conservé et adapté à notre problématique à travers un résonateur fonctionnant entre 2 et 4 GHz ainsi que par l'utilisation de PEDOT:PSS-MWCNT dans la détection de toluène, et d'éthanol.

Nous présentons ci-après les dispositifs de tests conçus dans le cadre de ce travail de thèse.

## II.3.2. Capteur en anneau

### II.3.2.1. Choix de la structure

La première structure présentée dans ce manuscrit est un anneau résonant fonctionnant en réflexion. Cette structure possède l'avantage d'être simple à étudier et réaliser. La longueur du circuit ( $L$ ) correspond, dans le cas de son mode de résonance fondamental, à celle de l'onde ( $\lambda_g$ ) comme décrit dans l'équation (10) :

$$L = \lambda_g = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_e}} = \frac{c}{f_0 \sqrt{\epsilon_e}} \quad (10)$$

Avec  $\epsilon_e$ , la permittivité relative effective dépendant de la permittivité relative du substrat ( $\epsilon_r$ ), de sa hauteur ( $h$ ), ainsi que de la largeur de la ligne ( $w$ ). Sa valeur se détermine selon le rapport entre  $h$  et  $w$  [184].

Pour  $w \geq h$  :

$$\epsilon_e = \frac{1}{2}(\epsilon_r + 1) + \frac{1}{2}(\epsilon_r - 1) \left(1 + 12 \frac{h}{w}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Pour  $w \leq h$  :

$$\epsilon_e = \frac{1}{2}(\epsilon_r + 1) + \frac{1}{2}(\epsilon_r - 1) \left[ \left(1 + 12 \frac{h}{w}\right)^{-\frac{1}{2}} + 0,04 \left(1 - \frac{w}{h}\right)^2 \right] \quad (12)$$

Pour rappel, nos résonateurs sont conçus sur substrat kapton d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  possédant une permittivité relative de 3,5 et une tangente de perte de 0,0127 à 3 GHz. Les éléments conducteurs sont conçus en cuivre, et protégé par un flash nickel-or, avec une épaisseur totale de 20  $\mu\text{m}$ . Pour obtenir une ligne de transmission à 50  $\Omega$ , celles-ci doivent posséder une largeur de 215  $\mu\text{m}$ .

### II.3.2.2. Conception de la structure

Les études portant sur un capteur capacitif effectuées dans le projet ANR CAMUS ont déterminé un maximum de sensibilité du PEDOT:PSS-MWCNT à la présence de COV lorsque ce matériau est positionné dans les maximums de champ électrique.

Les simulations sont réalisées à partir de méthodes de résolution d'équations différentielles par éléments finis. Celles-ci consistent à mailler une structure de sorte à résoudre en chaque nœud du maillage les équations de Maxwell décrivant le comportement électromagnétique d'une onde. Ainsi, plus le maillage est dense et plus la précision est grande, au détriment du

temps de calcul. Des logiciels comme Ansys et CST se basent sur cette méthode pour concevoir et optimiser des circuits hyperfréquences. Cette méthode s'applique à toutes les structures présentées dans ces travaux.

Afin d'obtenir une résonance proche de 3 GHz, un premier circuit présenté sur la figure 29 d'une dimension de 16x16 mm<sup>2</sup> a été conçu avec un couplage direct (figure 28.a) et indirect (figure 28.b). Le couplage direct consiste à connecter physiquement la ligne d'excitation au circuit résonant. Celui-ci est un couplage électrique, c'est-à-dire que l'énergie apportée dans le résonateur dépend de l'amplitude du champ électrique du mode résonant observé ainsi que du positionnement de la ligne d'excitation. Lors d'un couplage indirect, aucune connexion physique n'existe entre la ligne d'excitation et le résonateur. L'énergie est ainsi amenée par le couplage du champ électrique (on parle alors de couplage électrique) ou magnétique (on parle alors de couplage magnétique) de la ligne d'excitation avec celui du résonateur. Un couplage indirect est plus ou moins fort selon la proximité des champs de la ligne et du résonateur. Ainsi, le gap, c'est-à-dire la distance entre la ligne d'excitation et le résonateur joue un rôle important dans l'énergie qui sera amenée dans ce dernier.

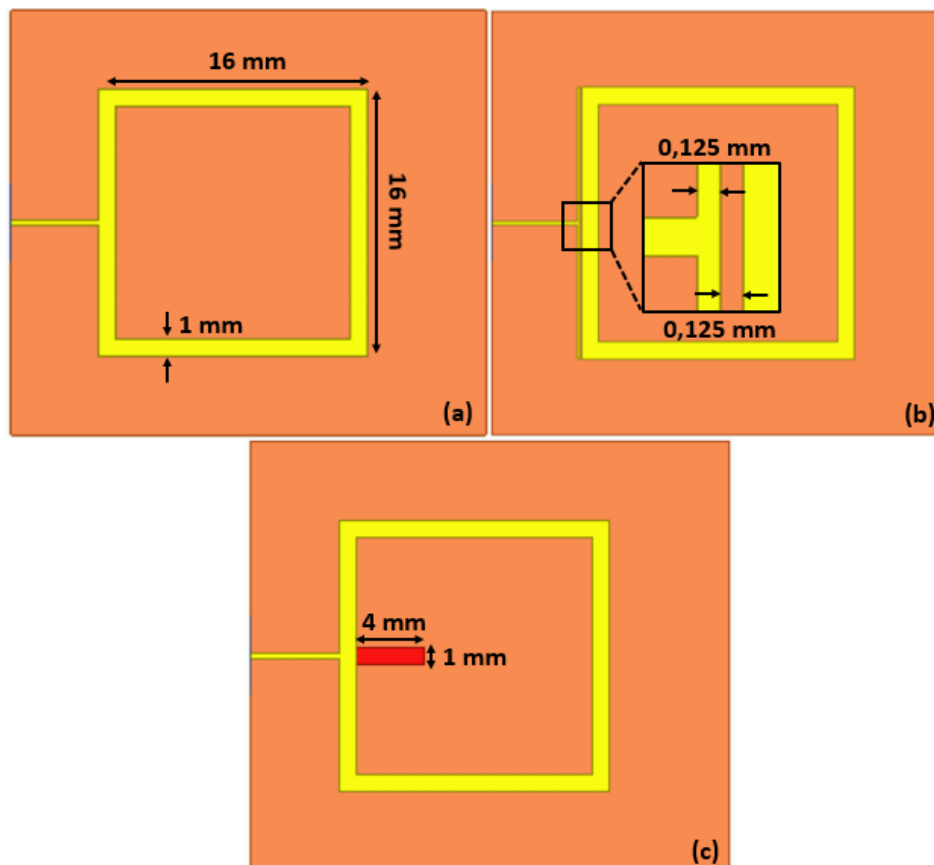


Figure 28 : Dimension de l'anneau résonant sans PEDOT:PSS-MWCNT en couplage direct (a), indirect (b), et avec PEDOT:PSS-MWCNT en couplage direct (c)

Dans le cas de l'anneau, le mode de résonance ne s'établit pas suivant les conditions aux limites présentées par un circuit ouvert ou un court-circuit mais par le positionnement de sa ligne d'excitation. Ainsi, les maximums de champ électrique sont localisés au niveau de



l'excitation et à une longueur correspondant à une longueur d'onde, c'est-à-dire à l'opposé de la structure comme présenté sur la figure 29.

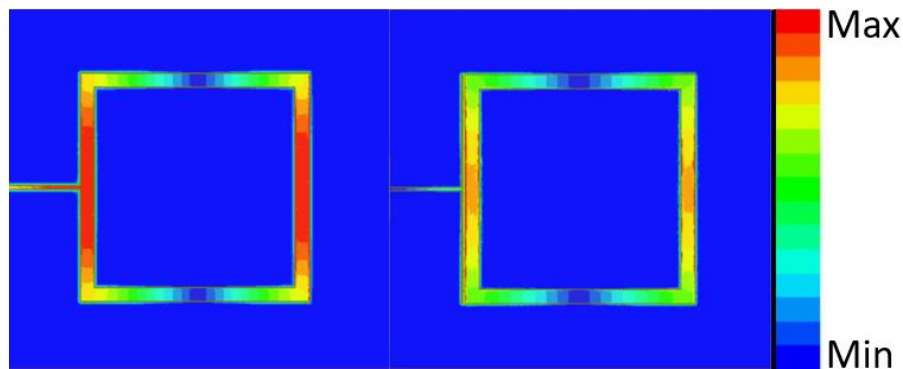


Figure 29 : Champ électrique du mode fondamental quasi-TEM du résonateur en anneau en couplage direct (gauche) et indirect (droite)

Le premier objectif est de déterminer le type de couplage le plus adapté à notre étude. Un couplage trop important correspond à une influence de notre excitation dans la réponse du résonateur et se traduit par une diminution de la dynamique en amplitude et un élargissement de sa bande passante [185]. Un important sous couplage conduit quant à lui à obtenir une bande passante ainsi qu'une dynamique en amplitude faible. L'amplitude du paramètre S de réflexion obtenu par simulation électromagnétique sous Ansys est présentée sur la figure 30 selon différents cas.

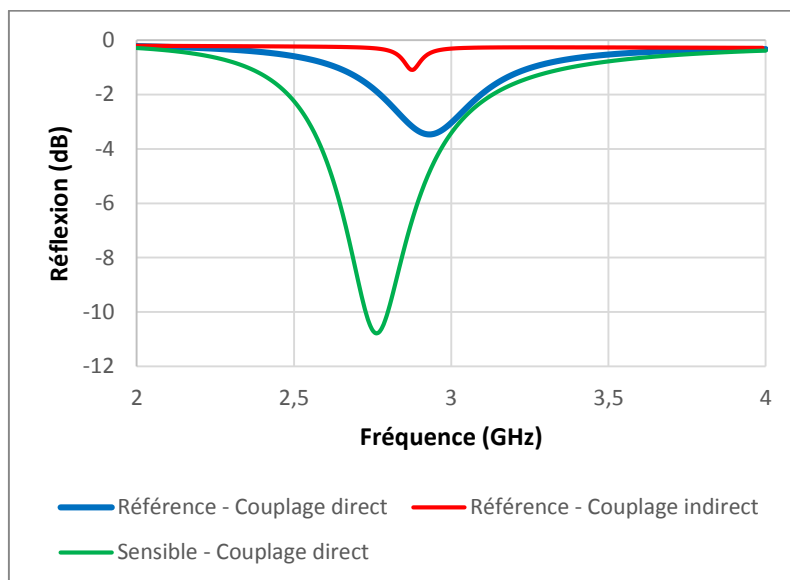


Figure 30 : Simulation en amplitude du paramètre S de réflexion des résonateurs en anneaux

Pour un couplage direct (courbe bleue), la réponse est clairement sur-couplée. L'unique solution pour réduire le couplage, dans le cas d'un couplage direct, est d'éloigner la ligne d'excitation d'un des maximums de champs électriques. Leurs positions étant cependant définies par celle de la ligne d'excitation, nous pouvons en conclure qu'il est impossible

d'optimiser la réponse de cette structure en couplage direct. Dans le cas d'un couplage indirect, le couplage peut être modifié en fonction de la distance entre la ligne d'excitation et le résonateur. Une autre méthode consiste à modifier la largeur de la ligne d'excitation. En effet, plus une ligne est fine et plus son rayonnement, et par extension sa capacité à coupler avec une autre structure, est important. Lorsque nous nous plaçons dans une configuration où l'objectif est d'obtenir un couplage fort, nous fixons les dimensions de notre gap et de notre ligne à la limite (basse) de ce que peut fabriquer Beta LAYOUT soit 125  $\mu\text{m}$ . Dans notre cas, la réponse obtenue en couplage indirect (courbe rouge) est largement sous couplée.

Le couplage varie en fonction de la longueur du stub sensible ce qui influe sur la réponse en amplitude comme présenté sur les figures 31(a) et 31(b). Ces simulations ont été réalisées à partir d'un anneau résonant avec des stubs en PEDOT:PSS-MWCNT placés dans les maximums de champs électriques.

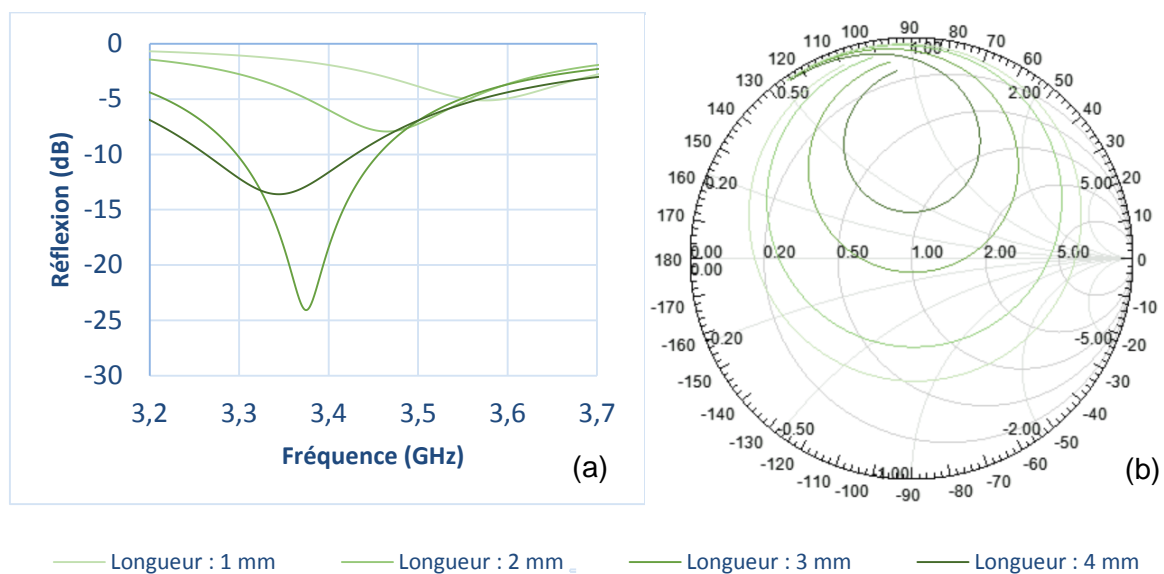


Figure 31 : Influence de la longueur du stub en PEDOT :PSS-MWCNT sur la réponse en amplitude (a) et sur le couplage (b)

Afin de choisir le type de couplage à conserver dans la suite de ces travaux, nous avons étudié le comportement du résonateur en présence d'un stub de PEDOT:PSS-MWCNT d'une conductivité de  $50 \cdot 10^3 \text{ S.m}^{-1}$  (conductivité obtenue d'après les résultats dans le projet ANR CAMUS) et placé dans un maximum de champ électrique, comme présenté sur la figure 29. Dans cet exemple, les dimensions du stub présenté sur la figure 28(c), ont été déterminées de sorte à observer ses effets lors de nos simulations. Le réponse obtenue (courbe verte) présente une plus grande dynamique que dans le cas sans stub (courbe bleue) ce qui laisse supposer que l'ajout du PEDOT:PSS-MWCNT diminue le couplage. Cette hypothèse paraît cohérente puisque nous savons que ce matériau possède de fortes pertes et qu'il est placé dans un maximum de champ électrique. En comparant la voie sensible (vert) à la voie de référence (bleu) en couplage direct, nous constatons aussi une légère diminution de la fréquence de résonance qui peut principalement s'expliquer par le fait que la longueur électrique y est plus grande. Afin de mieux appréhender les comportements concernant le couplage, une nouvelle approche a été adoptée avec l'utilisation de l'abaque de Smith.

Le centre de l'abaque correspond à une impédance normalisée de  $1+0*j$ , soit une impédance de 50 ohm. À la résonance, une boucle se forme sur l'abaque. Plus le cercle est éloigné de ce centre et plus la dynamique de la réponse sera faible. Aussi, la présence du centre de l'abaque à l'intérieur du cercle correspond à un sur-couplage tandis qu'à l'inverse, la présence du centre de l'abaque à l'extérieur du cercle correspond à un sous-couplage. Enfin, on parle de couplage critique lorsque la boucle passe par le centre de l'abaque.

Dans notre cas, l'abaque de Smith présenté sur la figure 32 confirme ce que nous attendions concernant les couplages des circuits en anneaux. Le circuit sans PEDOT:PSS-MWCNT en couplage direct (bleu) est sur-couplé tandis que son équivalence en couplage indirect (rouge) est sous-couplé. Enfin, l'ajout d'un stub de PEDOT:PSS-MWCNT dans un maximum de champ électrique diminue bien le couplage en passant de la courbe bleue à la courbe verte.

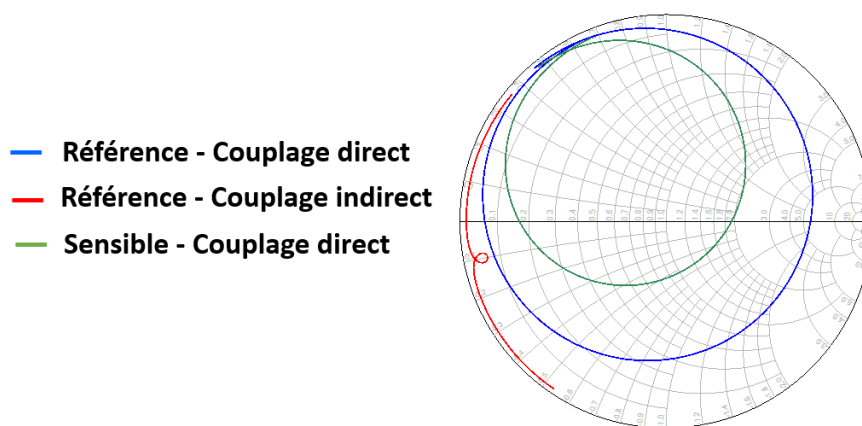


Figure 32 : Simulations de l'impédance des résonateurs en anneaux sur l'abaque de Smith

Puisque l'ajout d'un stub de PEDOT:PSS-MWCNT diminue le couplage, la conception de la voie sensible ne peut être réalisée que dans le cas où la référence est en sur-couplage. Le couplage direct est ainsi la méthode d'excitation la plus pertinente pour la conception d'un capteur sensible en anneau à base de PEDOT:PSS-MWCNT.

La taille de la cellule de caractérisation sous gaz étant de  $34 \times 26 \text{ mm}^2$ , nous ne pouvons placer les circuits sensibles et de référence simultanément dans la cellule, lors d'une mesure puisque la taille de chaque résonateur est de  $16 \times 16 \text{ mm}^2$ . En effet, l'espace restant de 2 mm ne permet pas d'éviter les interférences entre les deux circuits ainsi qu'avec les bords de la cellule. La partie suivante présente un nouvel anneau miniaturisé permettant de répondre à nos contraintes de fréquences, et de dimensions.

### II.3.2.3. Miniaturisation et optimisation du capteur en anneau

La réduction de la taille de l'anneau tel qu'il a été présenté dans la partie précédente modifierait la fréquence de résonance alors que nous voulons maintenir la fréquence de fonctionnement entre 2 et 4 GHz. Ainsi, une étape de miniaturisation a été réalisée afin de conserver notre fréquence de travail avec les conditions dimensionnelles imposées par la mesure. La solution

retenue fut de replier l'anneau dans ses minimums de champ électrique, comme le montre la figure 34, afin de minimiser son influence sur sa réponse.

Les principaux paramètres pouvant être optimisés sont la longueur et la largeur de l'anneau ainsi que des stubs résonants. La longueur de l'anneau a un effet direct sur la fréquence de résonance comme décrit par l'équation (10). De même, sa largeur influe sur sa fréquence de résonance tout en modifiant son facteur de qualité. Ainsi, plus un résonateur est large et plus grand sera son facteur de qualité et sa fréquence de résonance. Les stubs en PEDOT:PSS-MWCNT ont rigoureusement les mêmes caractéristiques que le reste du résonateur en cuivre. Cependant, leurs faibles conductivités minimisent les effets décrits en comparaison. Au cours de la conception de ce circuit, notre premier objectif fut d'obtenir un maximum de variation en fréquence lors d'une variation de la conductivité du PEDOT:PSS-MWCNT de +10%. Différentes configurations ont ainsi été testées. Les figures 33(a) et 33(b) présentent le cas d'un anneau avec une largeur de 2,5 mm :

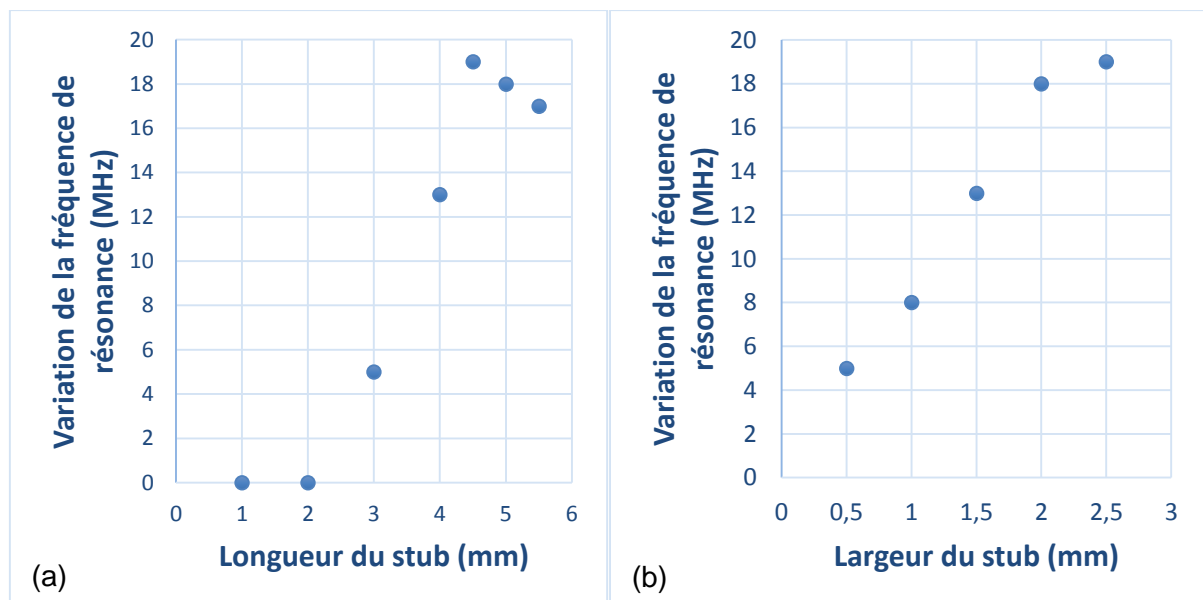


Figure 33 : Amélioration de la variation de la fréquence de résonance pour une variation de +10% de la conductivité du PEDOT:PSS-MWCNT : (a) variation de la longueur de PEDOT:PSS-MWCNT pour une largeur fixée à 2,5 mm ; (b) variation de la largeur de PEDOT:PSS-MWCNT pour une longueur fixée à 4,5 mm

La variation en fréquence semble augmenter en fonction de la longueur jusqu'à atteindre un maximum à 4,5 mm avant de légèrement diminuer. Concernant la largeur, son augmentation améliore continuellement la variation en fréquence sur la plage étudiée. Ainsi, dans le cas d'une largeur d'anneau de 2,5 mm, la meilleure configuration de stub en PEDOT:PSS-MWCNT est une longueur de 4,5 mm et une largeur de 2,5 mm.

Au-delà du simple gain de place, la miniaturisation permet d'augmenter la largeur du résonateur. En effet, plus celle-ci est importante et meilleure sera le facteur de qualité au détriment d'une fréquence de résonance plus élevée. Enfin, l'optimisation a montré que l'ajout de fentes augmente la sensibilité du circuit en fonction des variations de conductivité du matériau sensible en présence de gaz.

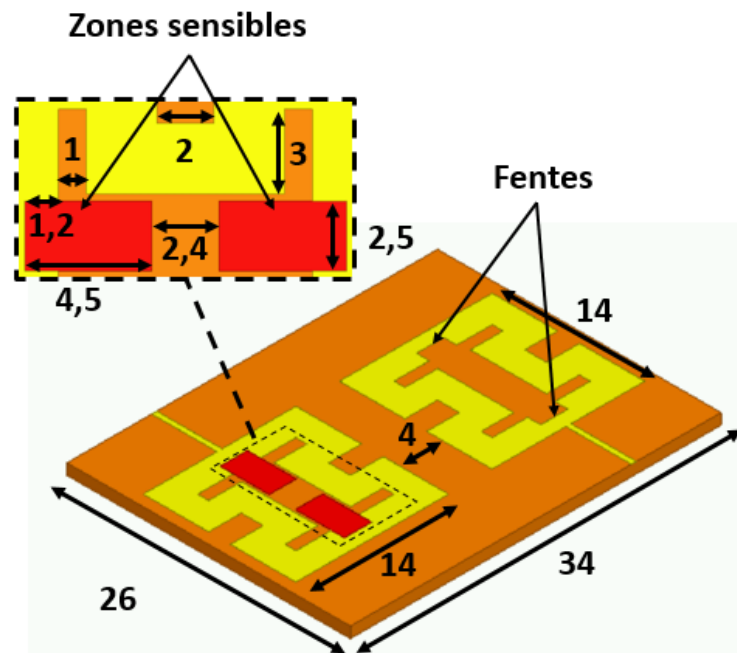


Figure 34 : Dimensions en millimètre du capteur en anneau complet

L'optimisation est réalisée de manière empirique. De nombreuses simulations EM avec Ansys faisant varier tous les paramètres géométriques sont réalisées jusqu'à obtenir des tendances permettant d'obtenir un compromis entre une forte dynamique en amplitude et un maximum de sensibilité du capteur.

La solution retenue est la suivante. La largeur de ligne du résonateur est de 2,5 mm contre 1 mm avant miniaturisation ce qui correspond à une surface totale est de 14x14 mm<sup>2</sup>, soit une diminution de 60 mm<sup>2</sup> par rapport à la version avant optimisation et miniaturisation (fig. 34). Les stubs de PEDOT:PSS-MWCNT (en rouge) ont une largeur de 2,5 mm pour une longueur de 4,5 mm, et sont insérés dans des fentes d'une profondeur de 1,2 mm.

La figure 35 présente pour les voies sensibles et de référence, le champ électrique simulé sous Ansys, avec des maximums de champ positionnés au niveau des fentes et dans les stubs sensibles ainsi que des minimums dans les méandres.

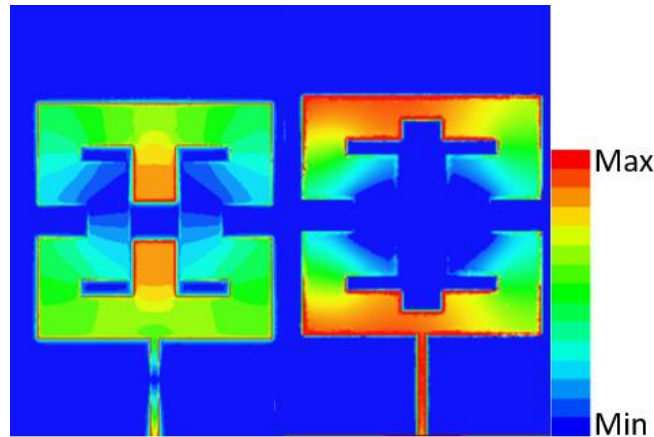


Figure 35 : Champ électrique des voies sensibles (gauche) et de référence (droite) du capteur en anneau

La fréquence de résonance de la voie de référence, présentée sur la figure 36, est simulée à 3,676 GHz à une amplitude de -4,6 dB, celle de la voie sensible (considérée sans présence de gaz) résonne quant à elle à 3,301 GHz pour un module de  $|S_{11}|$  de -11,2 dB.

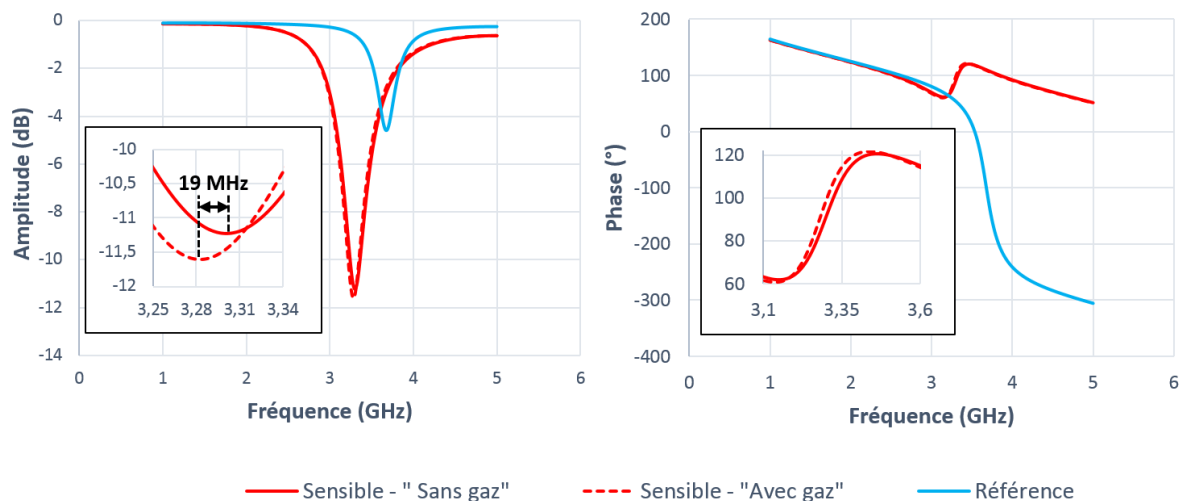


Figure 36 : Résultats de simulations en amplitude et en phase du capteur en anneau miniaturisé pour les voies sensibles et de référence

Afin de prendre en compte la présence de gaz, nous considérons d'après les travaux menés dans le projet CAMUS, une augmentation de 10% de la conductivité du matériau sensible (initialement estimée à  $50 \cdot 10^3 \text{ S.m}^{-1}$ ) pour une concentration de 1300 ppm d'éthanol. Dans ces conditions, une variation de la fréquence de résonance de 19 MHz est observée sur la voie sensible, soit une augmentation de 47% pour une même fréquence de travail, en comparaison avec le résonateur capacitif développé dans le projet CAMUS.

On explique l'importante différence de phase entre la voie sensible et la voie de référence par la différence de couplage entre les deux circuits. En effet, l'ajout d'un matériau possédant une faible conductivité et positionné dans les maximums de champ électrique, comme c'est le cas avec la voie sensible, implique une diminution du couplage. Ainsi, un résonateur sur-couplé aura une phase uniquement descendante, comme c'est le cas avec la voie de référence, tandis

qu'un résonateur sous-couplé aura une phase qui, à proximité de sa résonance, se verra légèrement ré-augmenter.

En comparaison, les sensibilités mesurées dans le projet ANR CAMUS étaient dans le meilleur des cas de 2,63 kHz.ppm<sup>-1</sup> à une fréquence de 3,43 GHz. Sachant que la sensibilité est proportionnelle à la fréquence de résonance du capteur, il est nécessaire de relativiser ces résultats pour pouvoir les comparer. Le coefficient de sensibilité décrit par l'équation (13) permet d'obtenir une valeur sans unité tenant compte de la sensibilité d'un capteur et de sa fréquence de résonance dans notre condition de référence, c'est-à-dire sous azote.

$$\text{Coefficient de sensibilité (10}^{-6}\text{.ppm}^{-1}\text{)} = \left| \frac{\text{Sensibilité (kHz.ppm}^{-1}\text{)}}{\text{Fréquence de résonance (GHz)}} \right| \quad (13)$$

Les résultats de simulations du capteur en anneau sont présentés et comparés dans le tableau 10 avec la meilleure mesure du projet ANR CAMUS (qui sert de référence en terme de variation de conductivité sous 1300 ppm d'éthanol).

Tableau 10 : Comparaison entre la simulation du capteur en anneau (Fig. 35) et les mesures du résonateur capacitif (Fig. 26) développé dans le projet ANR CAMUS

Type de résultat	Mesure	Simulation
Structure	Capacitive	Anneau
Sensibilité (kHz.ppm <sup>-1</sup> )	-2,63	-14,62
Fréquence de résonance (GHz)	3,430	3,301
Coefficient de sensibilité (10 <sup>-6</sup> . ppm <sup>-1</sup> )	0,767	4,429

Le coefficient de sensibilité simulé du capteur en anneau est plus de cinq fois supérieur au coefficient de sensibilité expérimental du capteur capacitif conçu dans le projet ANR CAMUS.

Pour aller plus loin, nous avons réfléchi à modifier le résonateur en anneau afin d'obtenir une référence plus facilement exploitable avec une dynamique en amplitude et en phase plus importante. Pour cela, le contrôle du couplage est primordial.

### II.3.3. Capteur à résonateur demi-onde

#### II.3.3.1. Principe de base

La structure est un résonateur demi-onde replié en forme de U. Ses deux extrémités sont en circuit ouvert et définissent ainsi les conditions aux limites de la structure permettant de résonner. La longueur du résonateur (L) correspond à la demi-longueur d'onde du mode de résonance fondamental comme décrit par l'équation (14).

$$L = \frac{\lambda_g}{2} = \frac{\lambda_0}{2\sqrt{\epsilon_e}} = \frac{c}{2 * f_0\sqrt{\epsilon_e}} \quad (14)$$

Ce résonateur est une alternative intéressante à l'anneau car la répartition des champs n'est pas imposée par la ligne d'excitation mais par les conditions aux limites imposées par les deux circuits ouverts présents de part et d'autre du circuit. Le couplage peut alors être maîtrisé par le positionnement de la ligne d'excitation permettant l'amélioration de l'étape d'optimisation des voies sensible et de référence. De plus, cette structure est plus simple que l'anneau ce qui permet une étude plus optimale. Pour finir, le résonateur demi-onde est plus petit du fait d'une résonance sur son mode fondamental en demi-onde soit deux fois moins que pour l'anneau. Le repliement en forme de U est cependant appliqué afin d'occuper un minimum d'espace dans la cellule de test sous gaz.

Pour d'avantage de simplicité, le résonateur est, dans un premier temps, déplié formant ainsi un résonateur demi-onde classique. Les maximums de champ électrique du mode de résonance fondamental sont localisés aux extrémités de la structure comme l'illustre la figure 37.

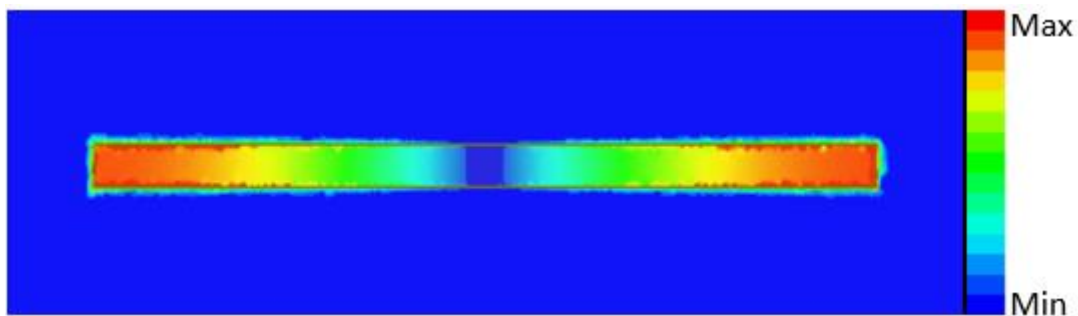


Figure 37 : Champ électrique du mode fondamental d'un résonateur demi-onde



Puisqu'il est préférable de placer le PEDOT:PSS-MWCNT dans les maximums de champ électrique pour modifier le comportement en fréquence du résonateur sous gaz, les stubs sensibles sont ainsi placés aux extrémités de la structure comme le présente la figure 38 :

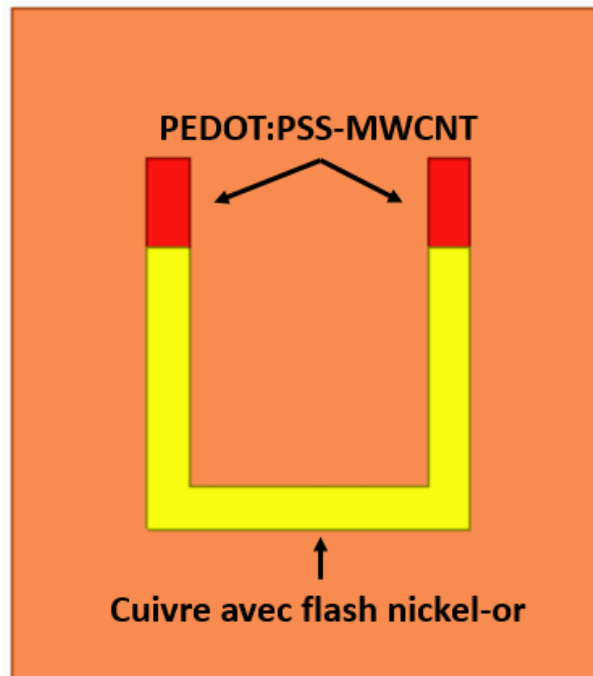


Figure 38 : Schéma non-optimisé du résonateur en U avec des stubs de PEDOT:PSS-MWCNT placés dans les maximums de champ électrique

L'optimisation réalisée lors de la conception de l'anneau nécessite un temps de calcul important. Pour la suite de ces travaux, une méthode d'optimisation a été développée afin de tendre vers une solution optimale avec des temps de calcul limités.

### II.3.3.2. Optimisation du résonateur par une méthode hybride

Il existe deux principales approches dans la simulation de circuits radiofréquences passifs : les méthodes analytiques et les méthodes numériques.

Une méthode analytique utilisée par exemple par Advanced Design System (ADS), consiste à résoudre des équations analytiques décrivant le comportement de lignes et de structures plus complexes comme des résonateurs, coupleurs, filtres, etc. Le principal avantage de cette méthode de simulation réside dans sa rapidité de calcul.

Une méthode numérique, comme présentée en partie II.3.2.2, consiste à discrétiser la structure et à résoudre les équations de Maxwell en chaque nœud. Cette méthode nécessite davantage de ressources informatiques qu'une méthode analytique mais permet de tenir compte de l'ensemble des phénomènes électromagnétiques intervenant dans le fonctionnement de la structure étudiée.

Durant le projet CAMUS et lors de cette thèse, l'utilisation du logiciel Ansys-HFSS nous a permis d'étudier le comportement des champs électromagnétiques d'un motif de

PEDOT:PSS-MWCNT, impossible à faire avec ADS. Enfin, la modélisation 3D qu'offre Ansys ou CST permet de définir un plus large éventail de géométrie par rapport à ADS.

À l'aide des mesures réalisées au profilomètre, et présentées sur la figure 23, nous avons constaté que le dépôt de PEDOT:PSS-MWCNT forme un triangle (vue en section) dont la hauteur maximum se trouve au centre de la ligne. La forme du dépôt influence directement les résultats de simulation puisqu'elle modifie la résistivité équivalente du matériau. Pour cette raison, et par souci de précision dans l'interprétation des résultats de mesure sous gaz, le choix a consisté à conserver le logiciel Ansys comme outil de conception. L'optimisation des précédents circuits (stub résonant, capacitif, et anneau) consistait, par une vaste campagne de simulations, à déterminer des tendances en termes de sensibilité et de qualité de réponse puis de trouver le meilleur compromis. Cette méthode demande une puissance de calcul et un temps de simulation très important (pouvant dépasser l'heure) ne garantissant que difficilement la convergence vers la solution optimale.

Pour la suite de cette thèse, l'objectif est de déterminer une méthode permettant de réduire le temps et la puissance de calcul nécessaires à l'optimisation des futurs capteurs passifs radiofréquences tout en conservant la modélisation 3D permise par Ansys. La solution proposée est ainsi hybride. Une pré-simulation EM des stubs est réalisée à l'aide du logiciel Ansys où la géométrie est respectée selon les résultats profilométriques. La taille des stubs étant bien plus faible que lors des simulations de circuits complets, le nombre de mailles nécessaire et ainsi le temps de simulation est réduit de manière conséquente. Enfin, ces résultats obtenus sont ensuite importés dans ADS pour réaliser la simulation du circuit complet ainsi que son optimisation.

#### II.3.3.2.1. Validité de la méthode

La première étape consiste à procéder à la simulation EM 3D par oscillations forcées d'un stub de PEDOT:PSS-MWCNT, à l'aide du logiciel Ansys. Par souci de précision, une ligne de cuivre correspondant au matériau utilisé dans la fabrication des résonateurs par le procédé de Beta LAYOUT a été ajoutée en amont du stub afin de tenir compte des interactions (rayonnements et saut d'impédance) entre la partie, dans notre cas, en cuivre du résonateur et le stub. Un changement de plan, aussi appelé « deembedding » est ensuite appliqué afin d'extraire les paramètres S à l'entrée du stub de PEDOT:PSS-MWCNT comme le montre la figure 39.

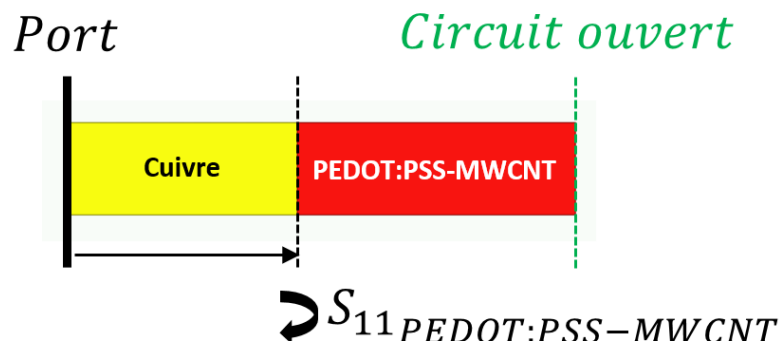


Figure 39 : Changement de plan lors de la simulation sur Ansys

Les simulations sont réalisées à 3 GHz avec un balayage en fréquence entre 1 et 5 GHz avec un pas discret de 1 MHz. Les résultats de simulations sont ensuite exportés pour être intégrés dans ADS à l'aide des modules « S1P » disponibles dans la bibliothèque du logiciel. La figure suivante présente le chainage sous ADS des différents blocs :

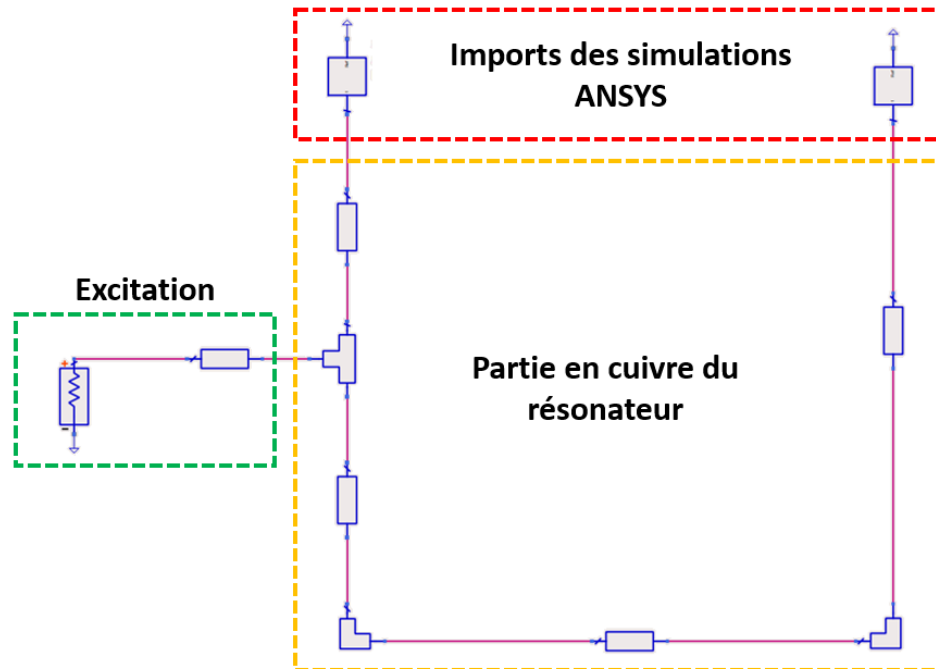


Figure 40 : Importation des simulations Ansys dans ADS – Schéma de modélisation hybride (EM-circuit)

Le principe de base nécessite d'être validé en comparant les résultats des simulations hybrides (EM-Circuit) avec une simulation numérique entièrement réalisée sur Ansys. L'exemple porte sur un résonateur en U dont la largeur des lignes est de 2 mm et la longueur interne est de 30,175 mm, dont 8 mm correspondent à la longueur des stubs de PEDOT:PSS-MWCNT, comme présenté sur la figure 41.

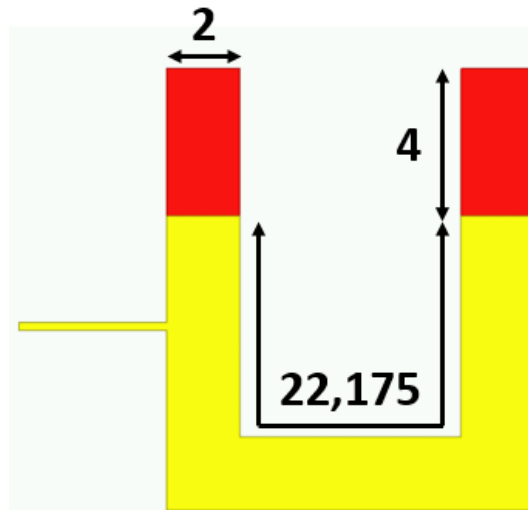
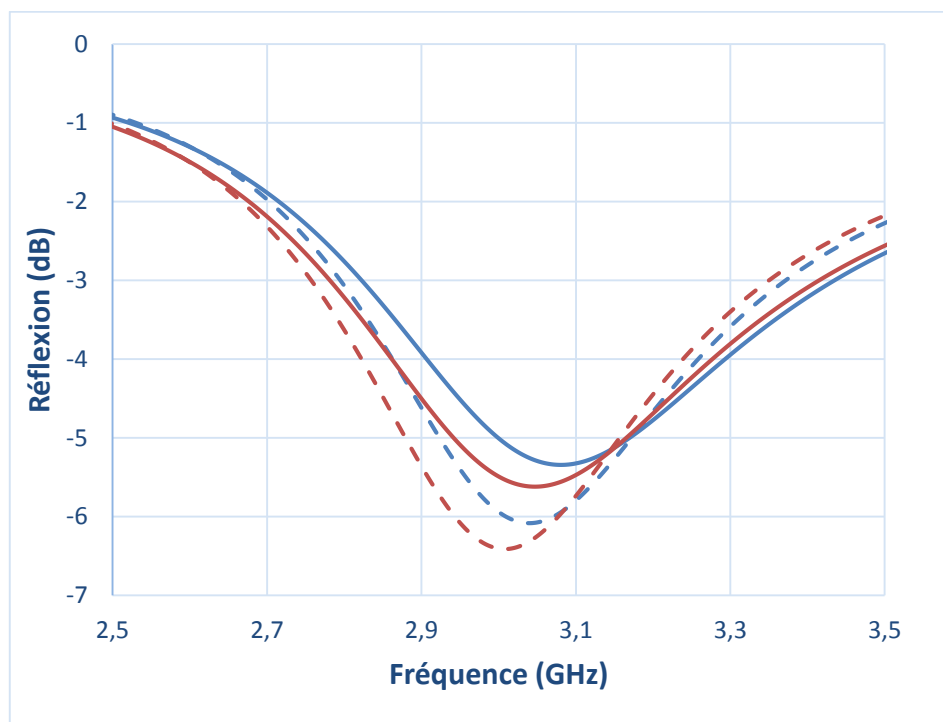


Figure 41 : Dimensions (mm) et géométrie de la voie sensible du résonateur en U

Les résultats des simulations Ansys et hybrides sont reportés sur la figure 42 et dans le tableau 11.



**Hybride**

**Ansys**

---  $55.10^3 \text{ S.m}^{-1}$   
 —  $45.10^3 \text{ S.m}^{-1}$

---  $55.10^3 \text{ S.m}^{-1}$   
 —  $45.10^3 \text{ S.m}^{-1}$

Figure 42 : Comparaison des simulations hybrides et Ansys

Tableau 11 : Comparaison des variations de fréquence ( $\Delta F_0$ ) et du décalage entre les simulations hybrides et Ansys

Cond (S.m <sup>-1</sup> )	ADS (GHz)	HFSS (GHz)	Erreur (MHz)
45000	3,081	3,047	+34
55000	3,040	3,008	+32
$\Delta F_0$ (MHz)	41	39	

Une variation de conductivité de  $50.10^3 \pm 10\%$  S.m<sup>-1</sup> engendre une variation, avec la méthode hybride, de la fréquence de résonance de 41 MHz contre 39 MHz avec Ansys, soit une erreur de 5%. En ce qui concerne l'erreur du modèle hybride, c'est-à-dire la différence qui existe pour une même simulation avec deux méthodes différentes, nous observons un décalage en fréquence de l'ordre de 30 MHz ainsi qu'une différence en amplitude de 1 dB par rapport aux résultats obtenus avec le logiciel Ansys. Nous considérons que ces erreurs sont négligeables en comparaison de celles induites par les tolérances de fabrication et qui seront présentées au cours du chapitre 3. La comparaison entre les méthodes hybride et numérique (Ansys) nous permet, dans le cas présenté, de confirmer le bon fonctionnement de l'approche hybride.

Une étude plus large a été menée selon différentes longueurs et largeurs de PEDOT:PSS-MWCNT dans l'objectif de déterminer les limites de cette méthode.

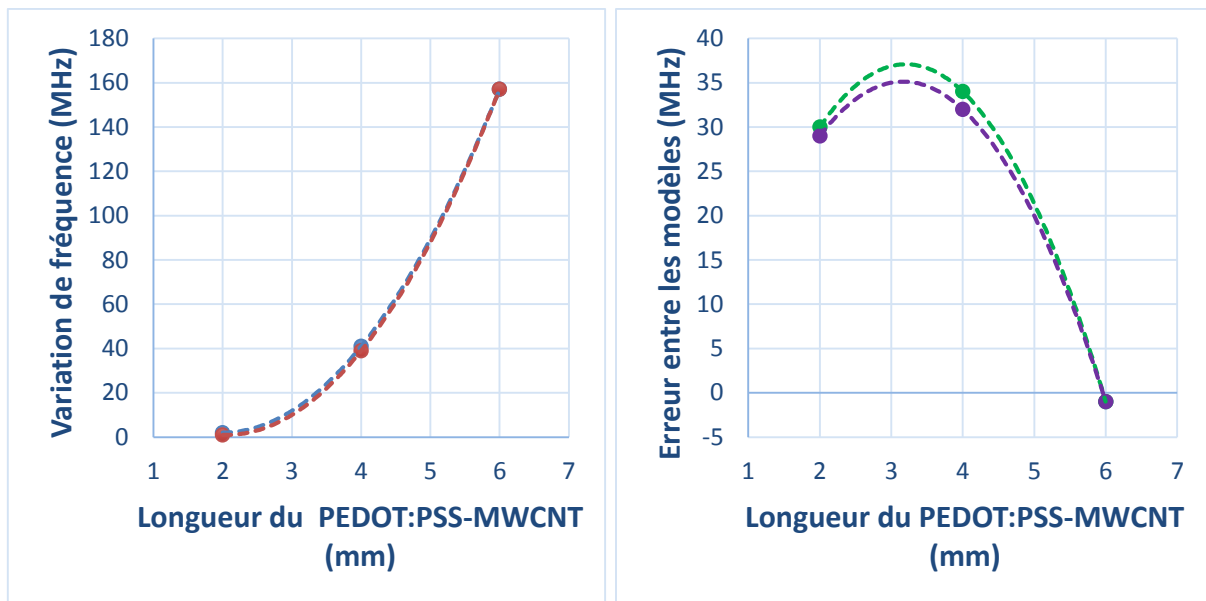
### II.3.3.2.2. Domaine de validité

Le domaine de validité est défini en fonction des dimensions des stubs de PEDOT:PSS-MWCNT. Les deux cas testés sont pour une largeur de stubs égale ou différente à celle du reste du résonateur en cuivre. Dans chaque cas, le résonateur a été réadapté de sorte à avoir sa fréquence de résonance à 3 GHz afin de comparer les résultats liés à la variation de fréquence entre deux conductivités de PEDOT:PSS-MWCNT.

#### II.3.3.2.2.1. Cas pour des largeurs de stubs et de résonateur égales

Dans cette étude, les longueurs de stubs en PEDOT:PSS-MWCNT simulées sont de 2, 4 et 6 mm. La largeur de la partie en cuivre du résonateur est arbitrairement fixée à 2 mm.

Dans cette partie II.3.3.2.2.1, l'étude est réalisée à partir de la simulation électromagnétique avec Ansys et de la méthode hybride pour des conductivités de PEDOT:PSS-MWCNT de  $45.10^3$  et  $55.10^3$  S.m<sup>-1</sup>. La figure de gauche compare les variations de la fréquence de résonance lors d'une variation de conductivité des deux méthodes de simulation. La figure de droite quant à elle présente le décalage (ou l'erreur) en fréquence entre les deux méthodes de simulations pour les deux conductivités étudiées.



● Hybride ● Ansys

●  $45 \cdot 10^3 \text{ S.m}^{-1}$  ●  $55 \cdot 10^3 \text{ S.m}^{-1}$

Figure 43 : Comparaison entre la méthode hybride et une simulation Ansys lors de la variation de longueur du PEDOT:PSS-MWCNT avec une largeur de cuivre égale à celle des stubs sensibles

Au regard des résultats obtenus avec les deux méthodes, nous pouvons affirmer que la simulation hybride semble robuste pour des variations de longueurs de PEDOT:PSS-MWCNT comprises entre 2 et 6 mm. L'erreur du modèle hybride par rapport à une simulation Ansys, observée sur la figure 43 (droite), reste négligeable devant le décalage en fréquence induit par les tolérances de fabrication (de l'ordre de la dizaine de MHz).

Une autre étude portant cette fois-ci sur la variation de largeur des stubs a été menée entre 1 et 3 mm avec une longueur fixée à 4 mm. Les résultats sont présentés sur la figure 44.

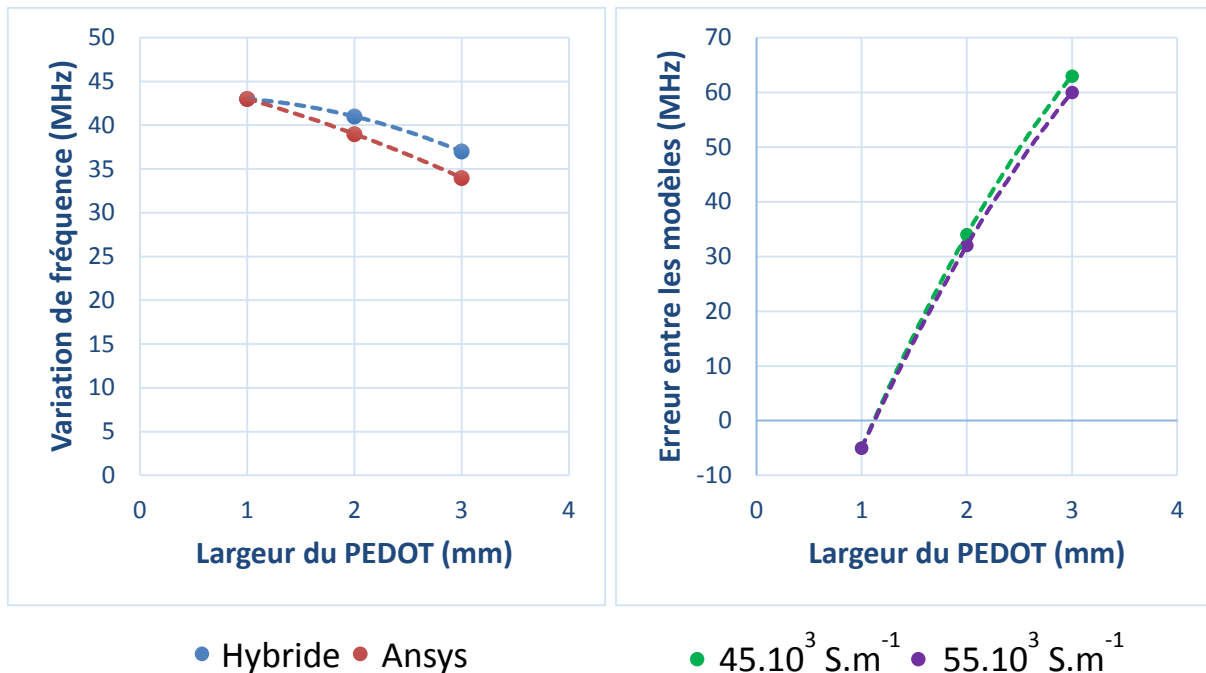


Figure 44 : Comparaison entre la méthode hybride et une simulation Ansys pour des variations de largeur du PEDOT:PSS-MWCNT avec une largeur de cuivre égale de celle des stubs sensibles

À l'instar de l'étude portant sur la variation de longueur, la méthode de simulation hybride semble robuste lors de l'étude portant sur la variation de largeur, dans les conditions testées. On note cependant une légère divergence lorsque la largeur des stubs augmente. Comme pour l'étude portant sur la variation de longueur, l'erreur entre la méthode hybride et la simulation Ansys reste largement négligeable devant l'influence des tolérances de fabrication.

### II.3.3.2.2.2. Cas pour des largeurs de stubs et de résonateur différentes

Cette étude a pour objectif d'analyser la fiabilité de la méthode hybride pour des largeurs de PEDOT:PSS-MWCNT et de cuivre différentes. Trois cas, correspondant à des largeurs de stubs de 2, 3 et 4 mm pour une longueur de 2 mm de stubs, ont été simulés. Les résultats sont présentés sur la figure 45.

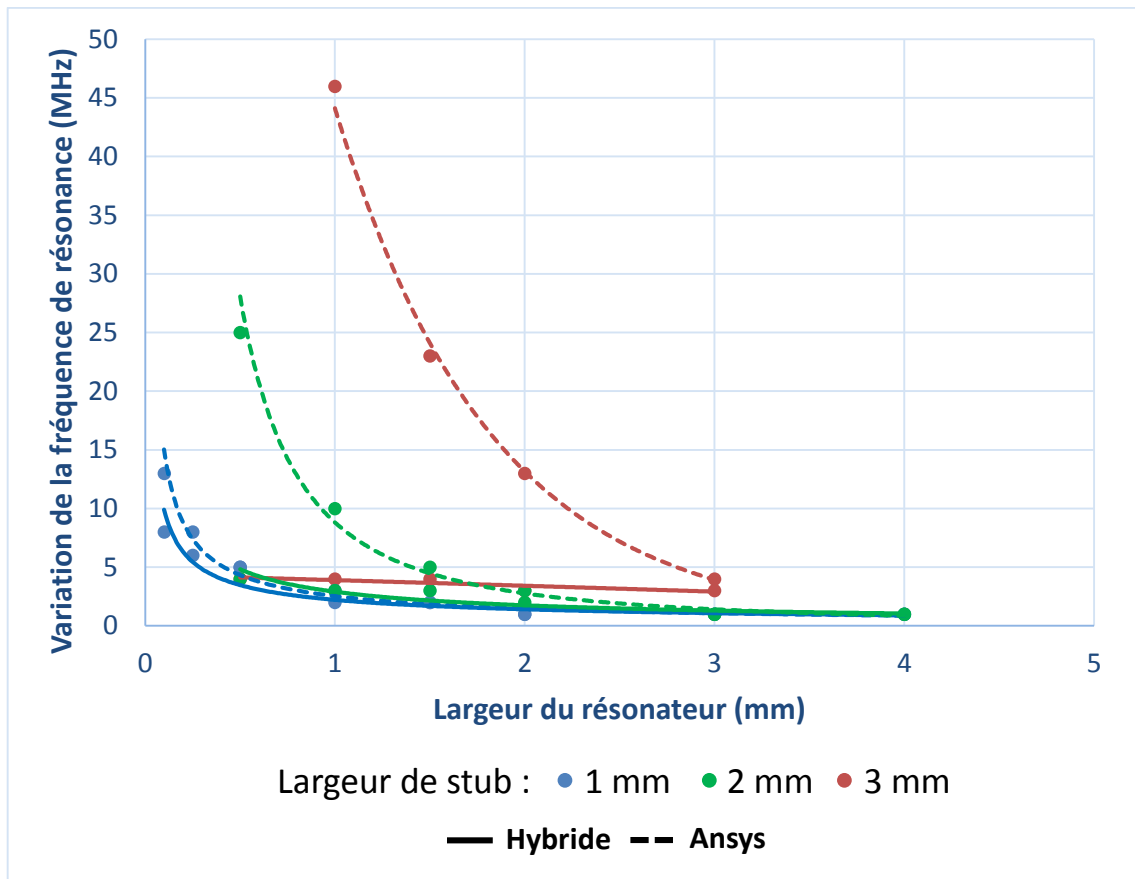


Figure 45 : Comparaison entre la méthode hybride et une simulation Ansys pour des variations de largeur du PEDOT:PSS-MWCNT avec une largeur de cuivre différente de celle des stubs sensibles

Ces résultats de simulations mettent en évidence l'erreur importante qui existe lorsque la largeur des stubs est différente de la partie en cuivre. L'écart croît selon la différence de largeur entre les stubs et le résonateur. Nous pouvons aussi noter une bonne fiabilité des résultats avec la méthode hybride lorsque la largeur du PEDOT:PSS-MWCNT est supérieure à celle du cuivre. Cette analyse mérite cependant davantage de tests pour être confirmée.

### II.3.3.2.3. Saut d'impédance

La solution proposée est d'ajouter, lors des simulations des stubs de PEDOT:PSS-MWCNT avec Ansys, un saut d'impédance comme transition entre le résonateur en cuivre et les stubs de PEDOT:PSS-MWCNT. Cette solution permet de conserver la condition pour laquelle notre méthode fonctionne, c'est-à-dire que les largeurs des stubs et du résonateur sont égales, tout en conservant la possibilité de modifier la largeur de la partie en cuivre du résonateur. La figure 47 présente les résultats avec et sans transition d'un résonateur en U avec respectivement une longueur et une largeur de 4 et 2 mm.



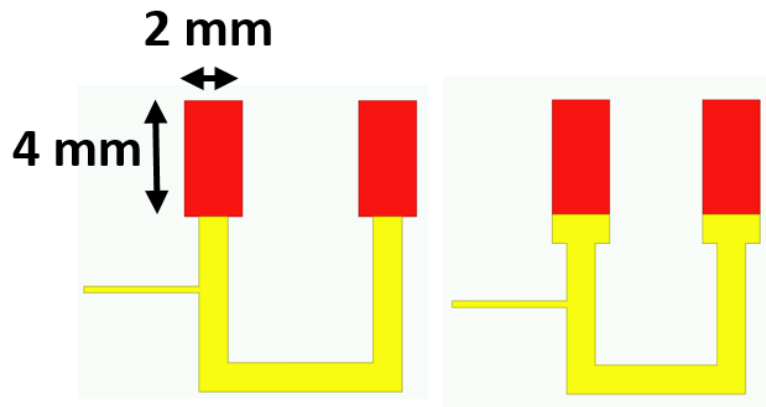


Figure 46 : Résonateurs en U avec et sans transition par saut d'impédance

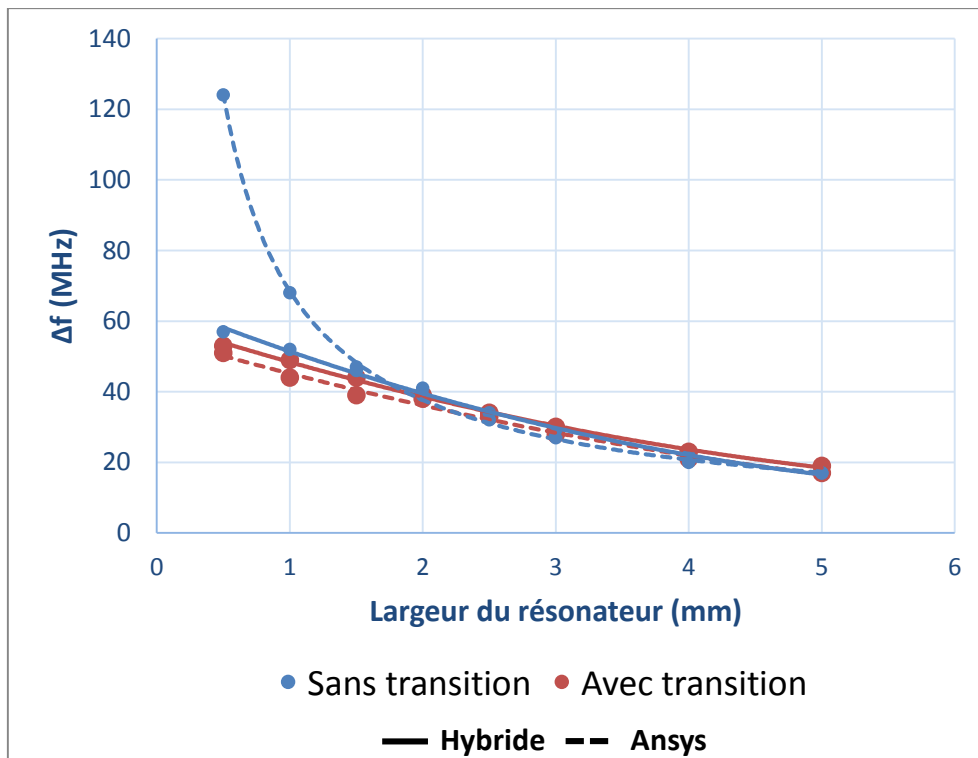


Figure 47 : Comparaison des simulations hybride et Ansys avec et sans transition

L'ajout d'un saut d'impédance à l'interface entre le cuivre et le PEDOT:PSS-MWCNT permet d'annuler l'erreur observable pour des différences de largeurs entre les stubs et la partie en cuivre du résonateur.

#### II.3.3.2.4. Conclusion sur la méthode hybride

Le fonctionnement de la méthode hybride basée sur l'import des résultats de simulations Ansys dans ADS a été démontré par la simulation. Les études menées selon différentes longueurs et largeurs de PEDOT:PSS-MWCNT ont pu définir le domaine de validité de cette

méthode. Ainsi, la condition de fonctionnement réside dans la conservation d'une largeur de cuivre égale à celle des stubs sensibles en PEDOT:PSS-MWCNT. Cette contrainte n'est pas négligeable car la perte d'un élément de paramétrage réduit les possibilités lors de la phase finale de conception des futurs capteurs. Nous avons cependant démontré que l'ajout d'un saut d'impédance en cuivre d'une largeur égale à celle des stubs permet de retrouver une grande flexibilité avec notre méthode de simulation hybride.

En conclusion, cette méthode d'optimisation permet de prendre en compte la forme du dépôt par jet d'encre ce qui accroît notre précision dans la caractérisation du PEDOT:PSS-MWCNT lors de mesures sous gaz mais limite les possibilités de conception par la nécessité d'avoir un saut d'impédance à l'entrée des stubs.

### **II.3.3.3. Optimisation du circuit**

Cette partie traite de la conception du capteur de gaz en U par l'utilisation de la méthode hybride décrite dans la partie II.3.3.2.

#### **II.3.3.3.1. Dimensions du stub sensible**

Les essais de dépôt de PEDOT:PSS-MWCNT par jet d'encre opérés par le CTTC ont permis de constater une épaisseur comprise entre 1 et 2,5  $\mu\text{m}$  correspondant ainsi à une conductivité comprise entre  $60 \cdot 10^3$  et  $80 \cdot 10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  (figure 21).

Notre choix a été d'optimiser indépendamment ces deux cas extrêmes dans le but de trouver des configurations avec de fortes sensibilités et une dynamique importante en amplitude.

Cette étude reprend le principe de variation de conductivité de l'ordre de 10% comme l'avaient montré les travaux précédents [23]. Les conductivités considérées lors des simulations sont, dans le cas d'une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$ , de  $60 \cdot 10^3$  et  $54 \cdot 10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  et dans le cas d'une épaisseur de 2,5  $\mu\text{m}$ , de  $80 \cdot 10^3$  et  $72 \cdot 10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ .

L'objectif est de déterminer pour quelles longueurs et largeurs de stubs en PEDOT:PSS-MWCNT la variation de la fréquence de résonance est maximum en fonction de la variation de conductivité. Afin de comparer au mieux l'ensemble des résultats obtenus avec la méthode de simulation hybride, la fréquence de résonance de toutes ces simulations sont ramenées à 3 GHz en réajustant la longueur de la partie en cuivre du résonateur. De plus, le couplage ayant un rôle sur la réponse en amplitude, les circuits sont tous optimisés de sorte à atteindre le couplage critique, ou d'y tendre si ce n'est pas possible.

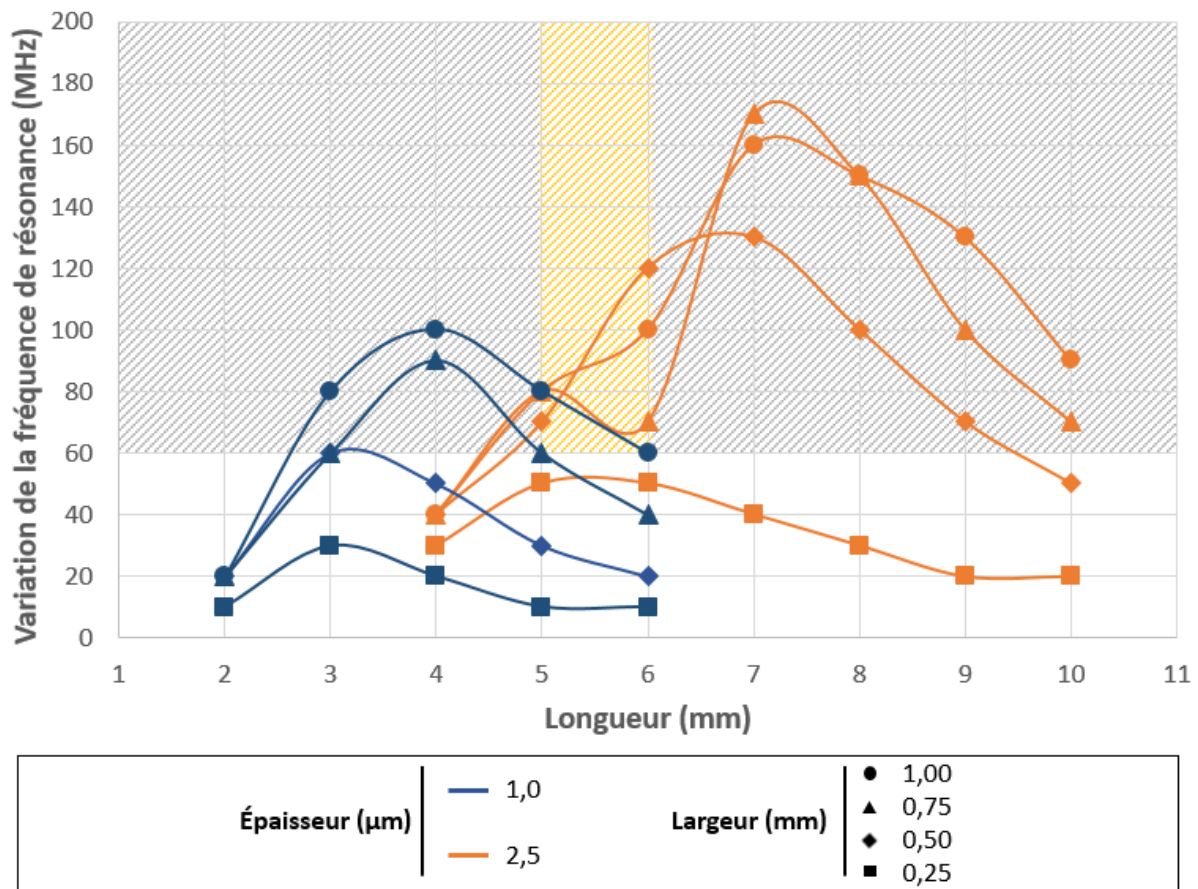


Figure 48 : Résultats de simulation en réflexion par la méthode hybride de la voie sensible du résonateur en U pour des épaisseurs de 1 et 2,5  $\mu\text{m}$

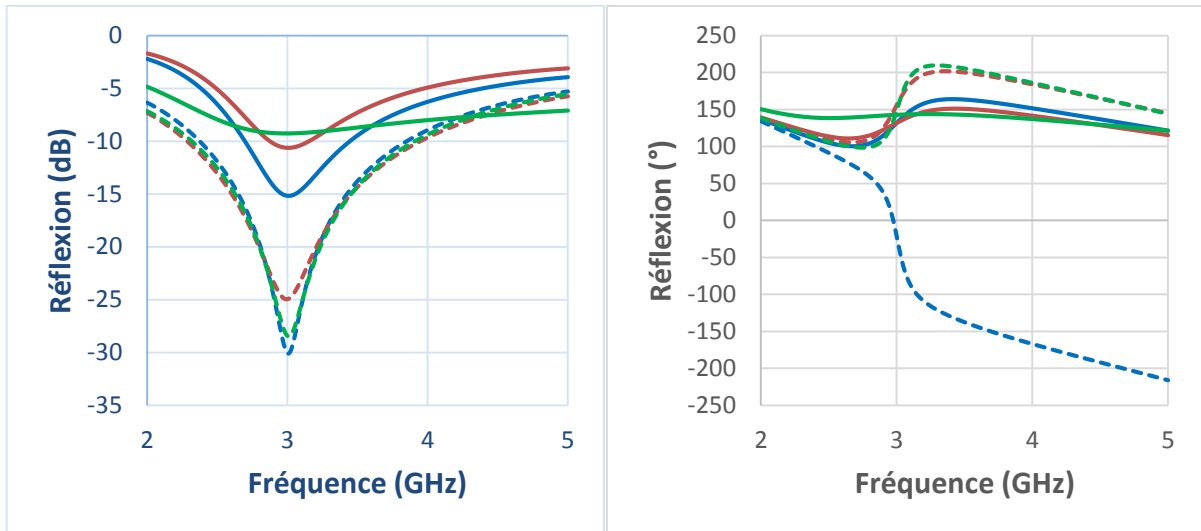
Sans tenir compte de la qualité de la réponse en amplitude, nous observons sur la figure 48 que les optimums de sensibilité ne se chevauchent pas comme espéré initialement. Pour une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$ , les maximums de sensibilité se trouvent pour des longueurs de motif de PEDOT:PSS-MWCNT comprises entre 3 et 4 mm. Dans le cas d'une épaisseur de 2,5  $\mu\text{m}$ , les maximums se situent au contraire autour de 7 mm.

La méthode précédente n'ayant pas permis de converger vers une solution commune, une nouvelle approche a été mise au point. En filtrant toutes ces solutions à un niveau de sensibilités arbitraire, nous pouvons définir une liste de configuration potentielle. Par exemple, un filtrage proposant une variation en fréquence supérieure à 100 MHz ne permet pas de trouver de configuration pour des épaisseurs de 1  $\mu\text{m}$ . Nous avons finalement fait le choix d'un filtrage pour des variations en fréquence supérieures ou égales à 60 MHz correspondant à un compromis entre performance et nombre de configuration. Ces solutions sont présentées dans le tableau 12.

Tableau 12 : Configurations avec des variations supérieures ou égales à 60 MHz

Longueur (mm)	Largeur (mm)	Épaisseur de 1 $\mu\text{m}$	Épaisseur de 2,5 $\mu\text{m}$
<b>5</b>	<b>0,25</b>		
<b>5</b>	<b>0,5</b>		
<b>5</b>	<b>0,75</b>	<b>X</b>	<b>X</b>
<b>5</b>	<b>1</b>	<b>X</b>	<b>X</b>
<b>6</b>	<b>0,25</b>		
<b>6</b>	<b>0,5</b>		<b>X</b>
<b>6</b>	<b>0,75</b>		<b>X</b>
<b>6</b>	<b>1</b>	<b>X</b>	<b>X</b>

Le tableau 12 nous permet de faire émerger trois configurations communes avec des stubs de PEDOT:PSS-MWCNT de 5 mm de longueur pour 0,75 mm de largeur, ainsi que des stubs de 6 et 5 mm de longueur pour 1 mm de largeur. Les plus grandes variations en fréquence sont obtenues pour des largeurs de cuivre faible, ce qui a tendance à détériorer le facteur de qualité du mode fondamental étudié. Ainsi, la configuration avec le plus grand potentiel d'amélioration est celle possédant la plus importante dynamique en amplitude et en phase. Pour que la comparaison puisse s'effectuer, toutes les configurations sélectionnées ont eu la largeur de cuivre augmentée pour atteindre une variation de fréquence de 60 MHz. Les résultats de simulations sont présentés sur la figure 49.



- Longueur : 5 mm | Largeur : 0,75 mm
- Longueur : 5 mm | Largeur : 1,00 mm
- Longueur : 6 mm | Largeur : 1,00 mm
- - - Épaisseur : 1,0 μm
- Épaisseur : 2,5 μm

Figure 49 : Comparaison de l'amplitude et de la phase entre les trois configurations optimisées

Les résultats de simulations pour des épaisseurs de 1 μm sont semblables en amplitude. La phase nous indique que le cas avec des stubs d'une longueur de 5 mm et 0,75 mm de largeur (bleu) est légèrement sur-couplé contrairement aux deux autres configurations.

Concernant les simulations pour des épaisseurs 2,5 μm, on observe que la réponse pour une longueur de 6 mm avec 1 mm de largeur de stub (vert) est complètement aplatie ce qui signifie qu'un traçage de la fréquence de résonance sera très difficile voire impossible à cause du bruit. Entre les deux derniers cas, la réponse avec une longueur de 5 mm et une largeur de stub de 0,75 mm (bleu) permet d'obtenir la meilleure dynamique et ainsi la meilleure réponse.

### II.3.3.3.2. Conception de la voie sensible et estimation de la sensibilité en présence de gaz

Un capteur en U fonctionnant entre 2 et 4 GHz a ainsi été conçu, comme présenté sur la figure 50, tenant compte des contraintes physiques décrites dans ce chapitre.

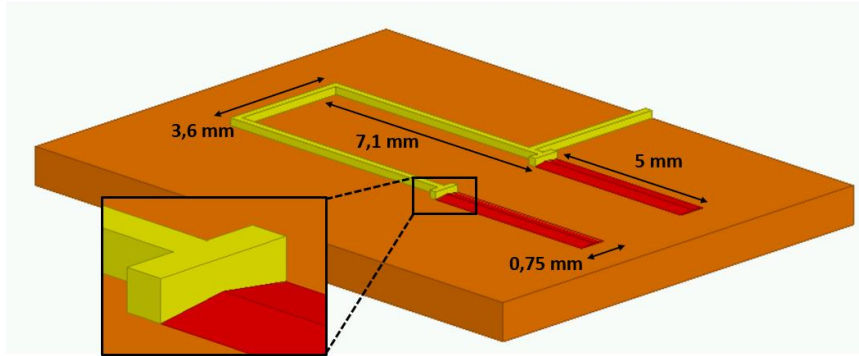


Figure 50 : Géométrie de la voie sensible du résonateur en U

Le résonateur en U présente une taille de  $12,3 \times 4,15 \text{ mm}^2$  et est composé d'une longueur de 17,6 mm de cuivre ainsi que de 5 mm de PEDOT:PSS-MWCNT. La largeur des lignes du résonateur est de  $200 \mu\text{m}$  et celle des motifs de sauts d'impédance est égale à celle des motifs en PEDOT:PSS-MWCNT (afin de respecter la condition imposée par la méthode hybride développée dans la partie II.3.3.2), c'est-à-dire de  $750 \mu\text{m}$ .

La taille de la structure est ainsi bien plus petite que toutes les autres structures présentées dans cette thèse. Il sera ainsi possible de mesurer 4 circuits simultanément dans la cellule de test sous gaz.

Les résultats de simulations présentés sur la figure 51 présentent ainsi une réponse qui, tenant compte des tolérances de fabrication des stubs de PEDOT:PSS-MWCNT, permet de répondre au critère fréquentiel imposé par les conditions de mesures : une fréquence de résonance comprise entre 2 et 4 GHz.

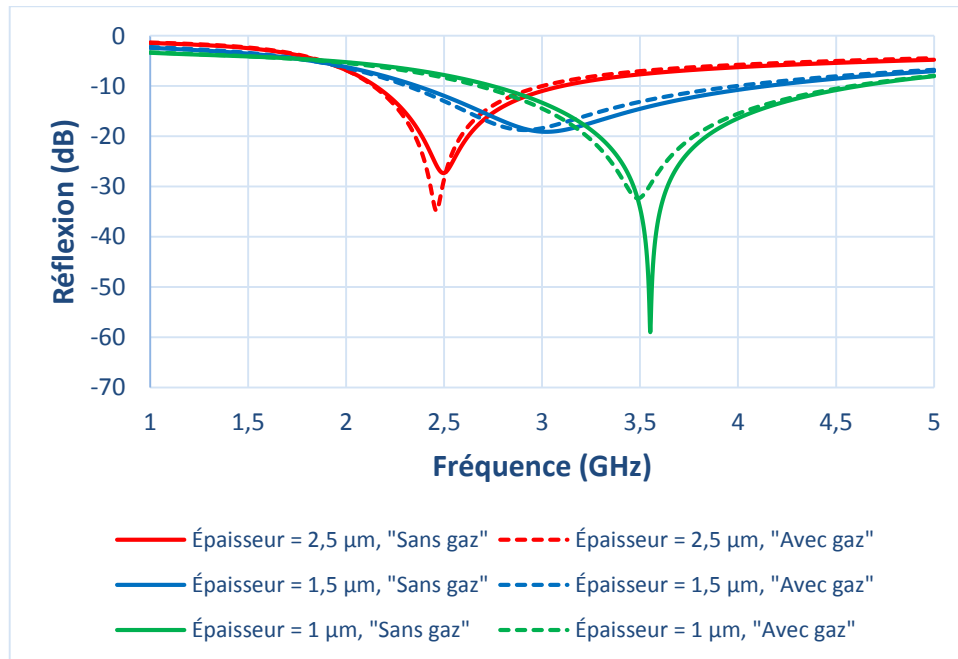


Figure 51 : Simulations de l'amplitude des voies de référence et sensibles selon différentes épaisseurs de PEDOT:PSS-MWCNT

Les résultats sont séparés en deux catégories. En trait plein sont représentées les simulations correspondant aux conductivités estimées pour différentes épaisseurs de PEDOT:PSS-MWCNT. En tiret sont représentés les résultats correspondant à une augmentation de la conductivité de 10% (présence de gaz). Cette estimation découle des résultats obtenus dans le projet ANR CAMUS. Dans des conditions « sans gaz », c'est-à-dire en condition ambiante, la fréquence de résonance de la voie sensible est, pour une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$  (vert), 3,552 GHz avec une diminution de fréquence de 63 MHz après augmentation de la conductivité. Dans les cas où l'épaisseur est de 1,5  $\mu\text{m}$  (bleu) puis de 2,5  $\mu\text{m}$  (rouge), les fréquences de résonances sont respectivement de 3,021 GHz et 2,496 GHz. Les variations de fréquence simulées sont alors de 110 MHz et 36 MHz.

Puisque l'amélioration de la sensibilité du résonateur à la variation de conductivité électrique est notre principal objectif dans ces travaux, la forme finale de la structure a été repensée. Dans l'hypothèse où ces travaux de recherche seront repris, nous avons décidé de laisser inchangée la moitié du résonateur où l'on vient l'exciter. Ainsi, des études comparatives en fonction de différents couplages pourront être menées sans avoir à modifier le résonateur lui-même. La proximité des deux stubs sensibles ne semble pas poser de problème de couplage en simulation, cependant, afin d'anticiper de potentiels problèmes, nous avons fait le choix de les éloigner sans augmenter la taille globale de la structure. En travaillant sur le second bras du résonateur en U nous avons constaté que son repliement, correspondant à une augmentation de l'effet inductif, augmente légèrement la sensibilité. Ainsi, la structure finale retenue est un résonateur demi-onde en U, où des stubs de PEDOT:PSS-MWCNT sont placés dans les maximums de champ électrique avec à l'entrée d'un des bras, un repliement en méandre comme présenté sur la figure 52.

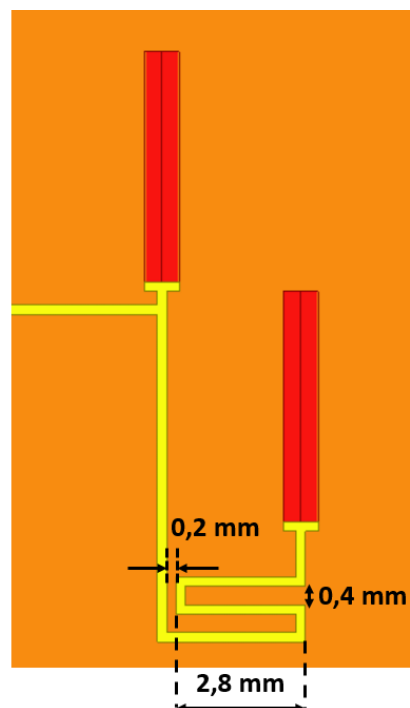


Figure 52 : Géométrie finale de la voie sensible

Une amélioration de 5 MHz a été apportée pour l'épaisseur de 1,5  $\mu\text{m}$  sans impacter les deux autres épaisseurs étudiées comme le présente le tableau 13.

Tableau 13 : Augmentation de la sensibilité par repliement du résonateur

Épaisseur de PEDOT:PSS-MWCNT	$\Delta f$ avant repliement	$\Delta f$ après Repliement	Conséquence
1,0 $\mu\text{m}$	63 MHz	63 MHz	+0 MHz
1,5 $\mu\text{m}$	110 MHz	115 MHz	+5 MHz
2,5 $\mu\text{m}$	36 MHz	36 MHz	+0 MHz

Par les méthodes présentées dans cette partie, nous avons réussi à déterminer, dans le cas de la voie sensible, la configuration la plus efficace avec une forte sensibilité et une qualité de réponse satisfaisante tout en tenant compte des tolérances de fabrication des stubs sensibles.

### II.3.3.3.3. Conception de la voie de référence

Pour rappel, la voie de référence permet de décorrélérer l'influence du gaz à caractériser des interférents comme la pression ou la température. Le circuit est identique à la voie sensible si ce n'est que le matériau sensible est remplacé par un autre matériau insensible au gaz. Dans notre cas, le PEDOT:PSS-MWCNT est remplacé par un autre matériau conducteur : le cuivre. Un point important à noter est que l'épaisseur du cuivre est dépendante de la méthode de fabrication et ne peut être modifiée. L'épaisseur imposée par le fabriquant est un cuivre de 20  $\mu\text{m}$  contre 1 à 2,5  $\mu\text{m}$  pour le PEDOT:PSS-MWCNT. Cette approximation n'est cependant pas contraignante car la conséquence directe d'une différence d'épaisseur pour un même conducteur est sa valeur de conductivité électrique. Or, la conductivité du PEDOT:PSS-MWCNT et celle du cuivre varient d'un facteur 100, bien au-delà d'une différence de conductivité engendrée par un passage de 2 à 20  $\mu\text{m}$  de cuivre.

Les simulations sous Ansys permettent ainsi de déterminer la fréquence de résonance de la référence à 2,286 GHz, comme présenté en amplitude et en phase sur la figure 53.



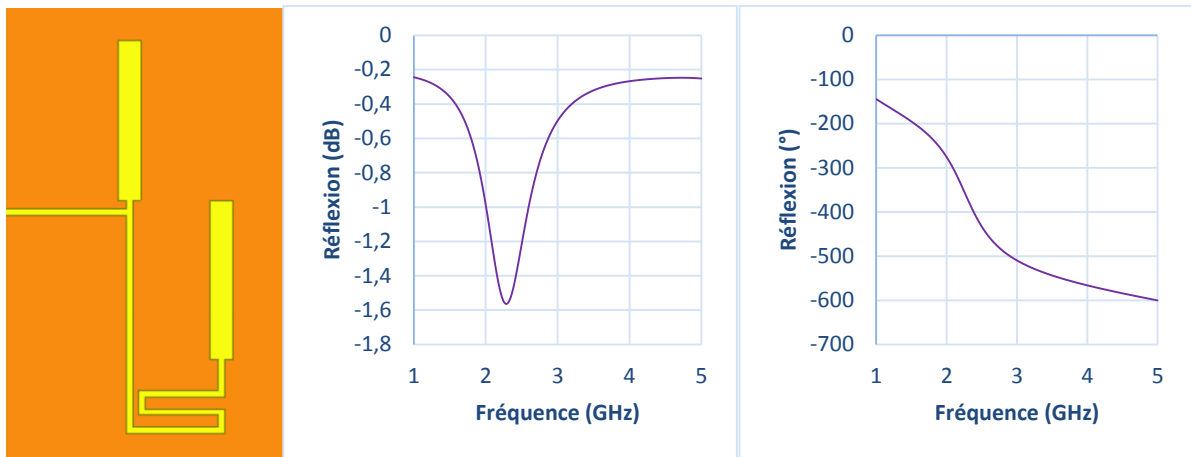


Figure 53 : Modèle de la référence (gauche), de sa réponse en amplitude (centre), et de sa phase (droite)

La réponse de cette référence est difficilement exploitable à cause de sa très faible dynamique en amplitude et de sa faible pente au niveau du point d'inflexion de la phase. La principale raison à cela vient du sur-couplage comme le montre la figure 54.

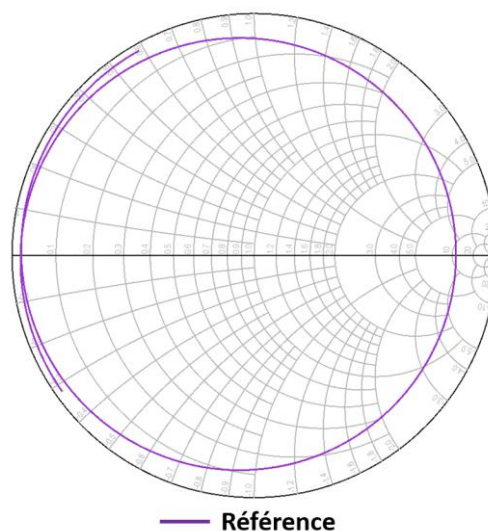


Figure 54 : Abaque de Smith de la simulation de la voie de référence classique du résonateur en U

La faible conductivité du PEDOT:PSS-MWCNT engendre une dégradation du facteur de qualité ce qui se traduit en pratique par un traçage de la fréquence de résonance plus difficile à suivre sous gaz. Le couplage a donc été optimisé par rapport à la voie sensible afin d'améliorer notre précision avec une dynamique sur l'amplitude plus importante. Malheureusement, l'utilisation de matériaux aussi différents en terme de conductivité ne laisse pas la place à un compromis. De plus, une aussi grande différence de couplage pourrait influencer nos résultats puisque l'énergie apportée aux résonateurs est très différente.

#### II.3.3.3.4. Structure finale

La solution proposée est alors de concevoir deux références. La première est identique à la voie sensible dans la forme, et par conséquent, possède un niveau de couplage très différent de cette dernière du fait de l'utilisation de matériaux avec des conductivités très différentes. La seconde, nommée « référence adaptée », est différente de la voie sensible de par le positionnement de sa ligne d'excitation sur le résonateur. Celle-ci est en effet éloignée du maximum de champ électrique, permettant de diminuer le niveau de couplage comme expliqué dans la partie II.3.2.2 permettant d'obtenir une réponse en amplitude plus facilement exploitable.

La structure étant plus petite que les structures précédemment étudiées, il est possible d'intégrer sur le même substrat 4 résonateurs. Ainsi, lors d'une même mesure, il sera possible d'analyser le comportement des deux références (classique et adaptée) ainsi que deux voies sensibles. Nous considérons que le couplage entre les quatre structures est négligeable avec une transmission maximale simulée à -50 dB.

La figure 55 présente le capteur en U complet possédant les deux références ainsi que deux voies sensibles. Les résultats de simulations sont présentés sur les figures 56 et 57.

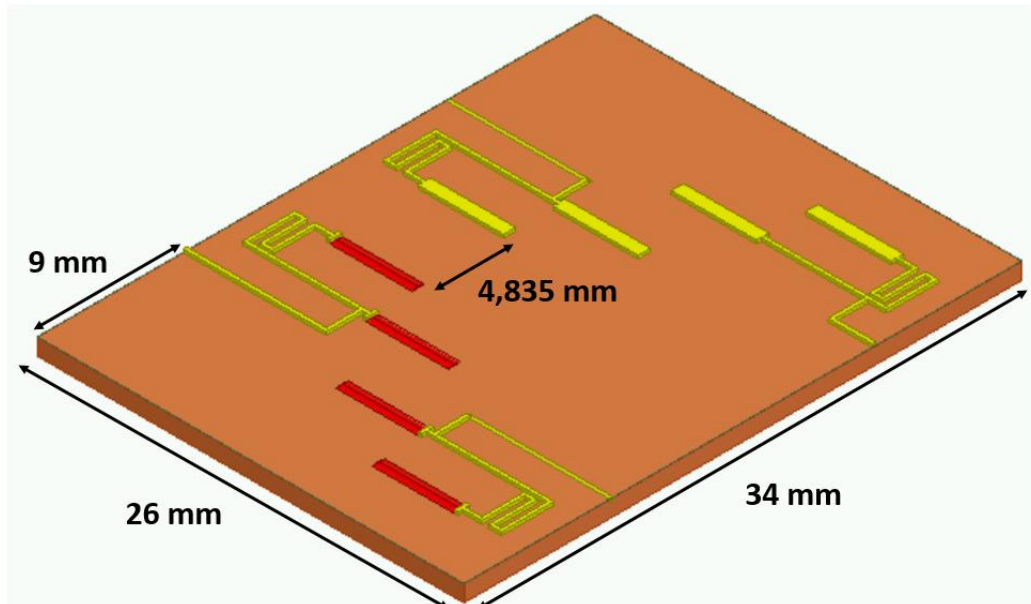


Figure 55 : Géométrie finale du capteur de gaz à base de PEDOT:PSS-MWCNT

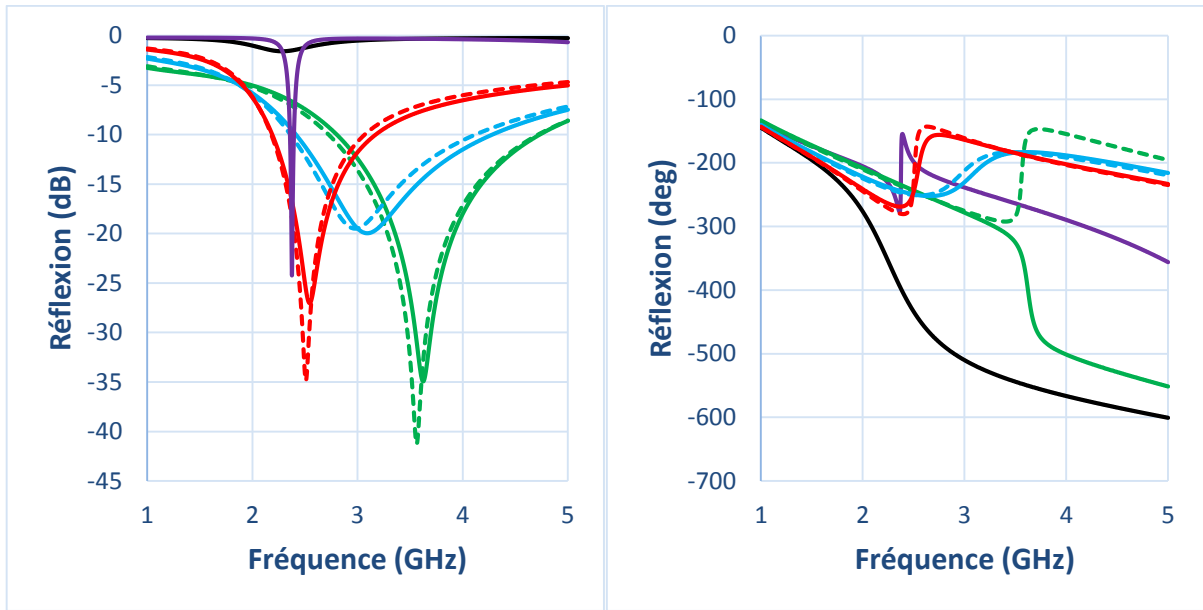


Figure 56 : Simulations du résonateur en U miniaturisé pour les différentes épaisseurs de PEDOT:PSS-MWCNT

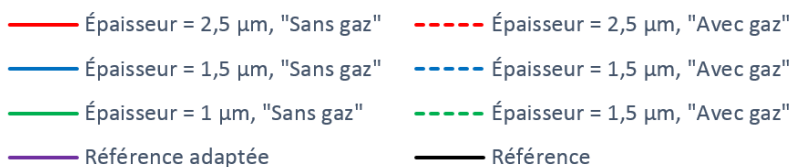
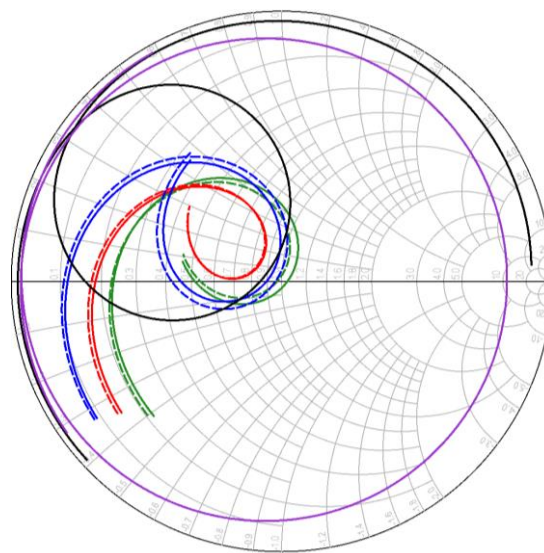


Figure 57 : Résultat de simulation sous abaqué de smith des voies de références et sensibles selon différentes épaisseurs de PEDOT:PSS-MWCNT

La référence « classique », c'est-à-dire identique en dimension, possède quant à elle une fréquence de résonance de 2,286 GHz pour une amplitude de -1,58 dB. Ces résultats seront difficiles à traiter mais pourront être comparés à la référence « adaptée » résonant à 2,376 GHz avec une amplitude de -24 dB.

En condition ambiante, les fréquences de résonance de la voie sensible sont respectivement, pour des épaisseurs de 1  $\mu\text{m}$  (vert), 1,5  $\mu\text{m}$  (bleu), 2,5  $\mu\text{m}$  (rouge), de 3,624 GHz, 3,093 GHz, et 2,544 GHz. En tenant compte des résultats du projet ANR CAMUS, la conductivité du PEDOT:PSS-MWCNT est supposée augmenter d'au-moins 10% sous éthanol à une concentration de 1300 ppm. Les résultats de simulations hybrides, confirmées sous Ansys, sont décrits dans le tableau 14.

Tableau 14 : Synthèse des résultats de simulations du capteur en U comparés aux résultats du projet ANR CAMUS

Type de résultat	Mesure	Simulation		
Circuit	Capacitif	U : 1 $\mu\text{m}$	U : 1,5 $\mu\text{m}$	U : 2,5 $\mu\text{m}$
Variation de fréquence (MHz)	3,42	63	115	36
Sensibilité (kHz.ppm <sup>-1</sup> )	-2,63	-48,46	-88,46	-27,69
Fréquence de résonance (GHz)	3,43	3,62	3,09	2,54
Coefficient de sensibilité (10 <sup>-6</sup> .ppm <sup>-1</sup> )	0,77	13,39	28,63	10,90

En supposant une sensibilité linéaire, celle-ci est déterminée de manière théorique en calculant le rapport entre la variation en fréquence simulée et la concentration permettant d'obtenir une augmentation de 10% de la conductivité, c'est-à-dire 1300 ppm. Pour être plus rigoureux, la sensibilité devrait être exprimée en MHz. $\mu\text{S}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Cependant, nous cherchons à déterminer la sensibilité attendue pour comparer aux résultats obtenus dans le projet ANR CAMUS. Nos simulations sur le capteur en U nous indiquent ainsi des sensibilités estimées entre 13 et 35 fois supérieures à ce qui a été mesuré lors du projet ANR CAMUS.

Cette partie II.3 a permis de présenter la conception des résonateurs en anneau et en U sensibilisés par l'ajout de stubs de PEDOT:PSS-MWCNT. Dans la suite de mes travaux de recherche, je me suis intéressé à un nouveau polymère sensible à la présence de de NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, et NH<sub>3</sub> : l'1,2-epoxybutane polyéthylénimine (EB-PEI).

#### II.4. Modélisation et simulation des capteurs à base de EB-PEI

Le polymère 1,2-epoxybutane polyéthylénimine (EB-PEI) est un matériau diélectrique à la différence du PEDOT:PSS-MWCNT et nécessite donc une approche différente. En présence

de gaz, nous nous attendons ainsi à ce que la permittivité relative du matériau change comme c'est le cas dans les travaux de Raafat R. Mansour [186] avec son capteur d'humidité.

Pour étudier l'EB-PEI, nous avons besoin d'une structure capacitive avec un maximum de densité de champ électrique à la surface. Le capteur capacitif étudié dans le projet ANR CAMUS correspond à nos attentes et nous permet de faire un point de comparaison lors de la conception de nouveaux circuits.

Pour commencer, nous avons besoin de caractériser l'EB-PEI dans l'objectif de le simuler.

#### II.4.1. Caractérisation de l'EB-PEI

L'EB-PEI est un matériau visqueux (problème de réticulation) qui doit être déposé sur un substrat support. Ceci rend alors compliqué l'utilisation des méthodes de caractérisation traditionnelles comme par exemple les méthodes en cavité. D'autres techniques par couche mince existent mais elles ne s'appliquent que pour la caractérisation de matériaux à très forte permittivité.

La caractérisation basée sur la rétro-simulation d'un anneau résonant est moins précise mais a finalement été retenue pour sa simplicité d'application. Afin de remonter aux propriétés électriques de l'EB-PEI, nous avons besoin de connaître toutes les propriétés électriques des autres matériaux, leurs dimensions ainsi que l'épaisseur du matériau à caractériser. Le circuit de caractérisation a été fabriqué en Rogers4360G2 au sein du laboratoire XLIM à l'aide de la graveuse mécanique LPKF permettant d'obtenir des résultats rapides, précis, et à moindre coût. Le substrat possède une permittivité relative de 6,3 et une tangente de perte de  $3,8 \cdot 10^{-3}$  ce qui le rend pertinent dans une procédure de caractérisation puisque ses faibles pertes dégradent peu le facteur de qualité du résonateur. Le cuivre possède une épaisseur de 18  $\mu\text{m}$  et l'épaisseur de substrat est de 1,524 mm. La figure 58 présente le résonateur fabriqué avec ses connecteurs SMA.



Figure 58 : Anneau de caractérisation en RO4360G2

L'anneau a été conçu pour fonctionner à 2,5 GHz avec un diamètre extérieur de 10,5 mm et une largeur de résonateur de 1,8 mm. Un espace de 3,5 mm sépare les lignes d'excitation du résonateur de sorte à obtenir une transmission  $S_{22}$  de -30 dB ce qui, comme le montre l'équation 18, permet d'obtenir un facteur de qualité en charge égal au facteur de qualité à vide avec une erreur de 3%. En dehors de cette approximation, un tel niveau de couplage permet avant tout d'obtenir une raie plus fine ce qui accroît la précision de la caractérisation.

$$Q_0 = \frac{Q_L}{1 - |S_{21}^{max}|_{lin}} \quad (18)$$

Deux méthodes de dépôt d'EB-PEI ont été testées lors de cette caractérisation.

#### II.4.1.1. Méthode de dépôt par spin coating

Le « spin coating » est une méthode de dépôt basée sur l'effet centrifuge permettant de répartir de manière homogène de fines couches de matériaux visqueux. Le protocole de dépôt consiste dans un premier temps à réduire la viscosité de notre polymère. En effet, en fonctionnement et si la viscosité est trop importante, le matériau à étaler sera simplement éjecté de la zone à recouvrir. La viscosité est réduite en ajoutant de l'éthanol et en laissant le tout se mélanger durant 24h à l'aide d'un agitateur magnétique. Un masque est disposé sur le circuit, comme présenté en bleu sur l'image 58, pour ne laisser apparaître que l'anneau résonant et afin de protéger les accès où seront ensuite soudés des connecteurs SMA. Le matériau à caractériser est disposé ponctuellement sur toute la zone découverte en bleu. La solution est finalement étalée sur toute la structure à l'aide de la machine à spin coating. Le dispositif est ensuite placé sur une plaque chauffante à 80°C, température d'évaporation de l'éthanol, jusqu'à ce que le solvant soit évaporé et que la couche devienne solide.

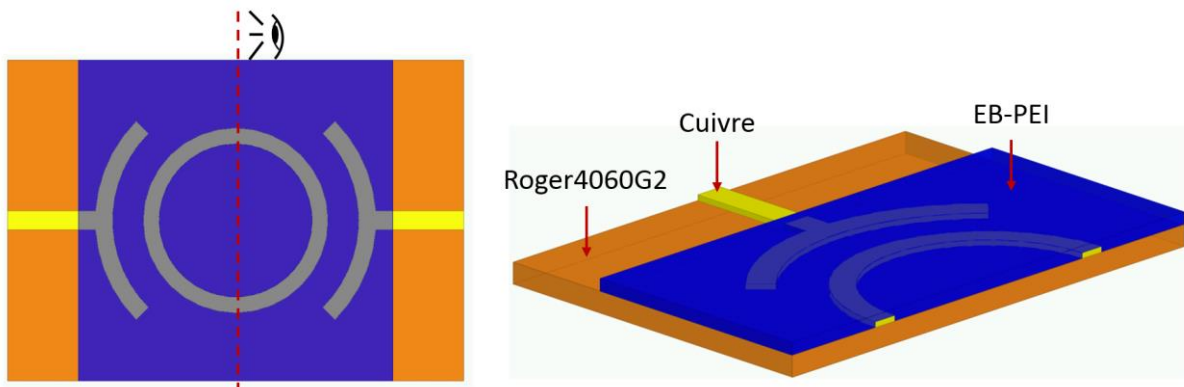


Figure 59 : Schéma de répartition de l'EB-PEI

La mesure de l'épaisseur a été dans un premier temps réalisée par profilomètre. Les résultats n'ont cependant pas été probants du fait de la faible rigidité du EB-PEI utilisé. La mesure par Microscope Électronique à Balayage (MEB) a été finalement retenue pour sa grande précision et son indifférence à la rigidité du matériau à caractériser.

Le dispositif est dans un premier temps recouvert de platine afin d'annuler les effets de charges perturbant la mesure. Le dispositif est ensuite placé dans la machine où une première étape consiste à creuser une cavité sur plusieurs micromètres dans le polymère à l'aide d'une Sonde Ionique Focalisée (SIF ou FIB en anglais). Une fois la gravure terminée, la mesure par MEB permet d'observer la cavité laissant apparaître les différentes couches comme le présente la figure 60.

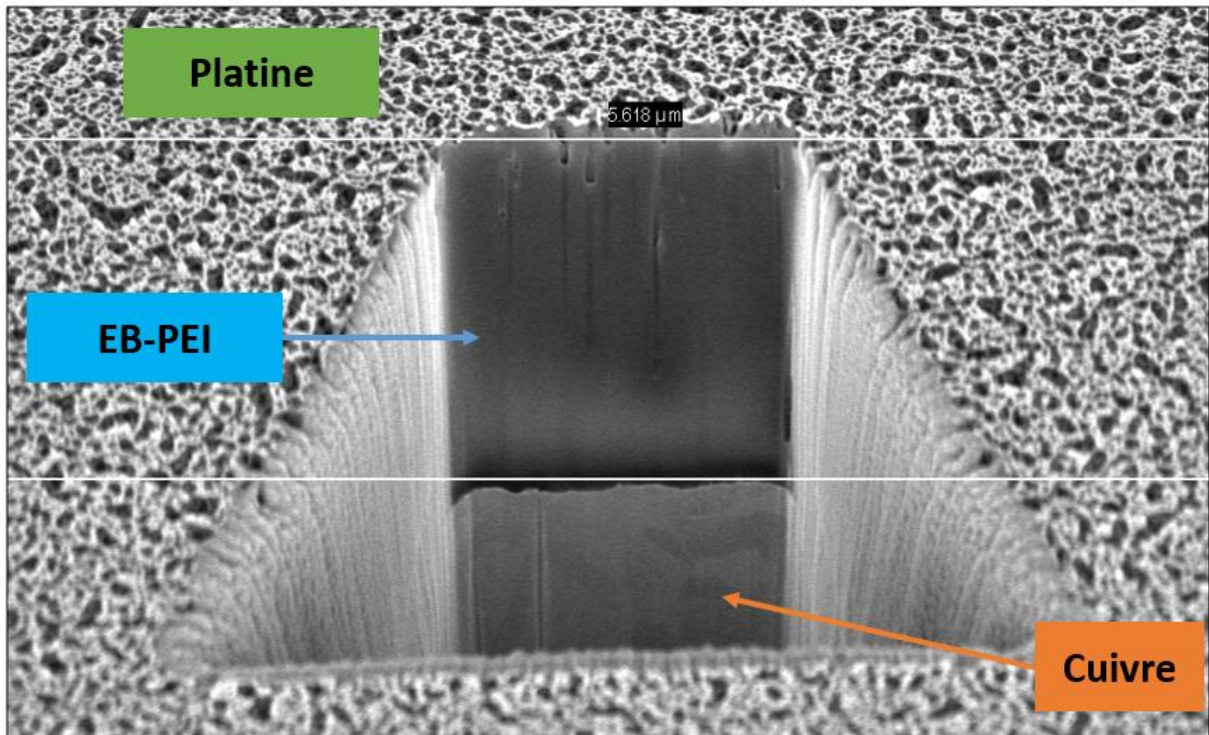


Figure 60 : Mesure de l'épaisseur de la couche d'EB-PEI par MEB

Dans le cas testé, le protocole de dépôt par spin coating mis en place nous a permis d'obtenir une couche homogène de 5,6 μm.

La figure 61 présente les mesures avant et après dépôt de EB-PEI par spin coating.

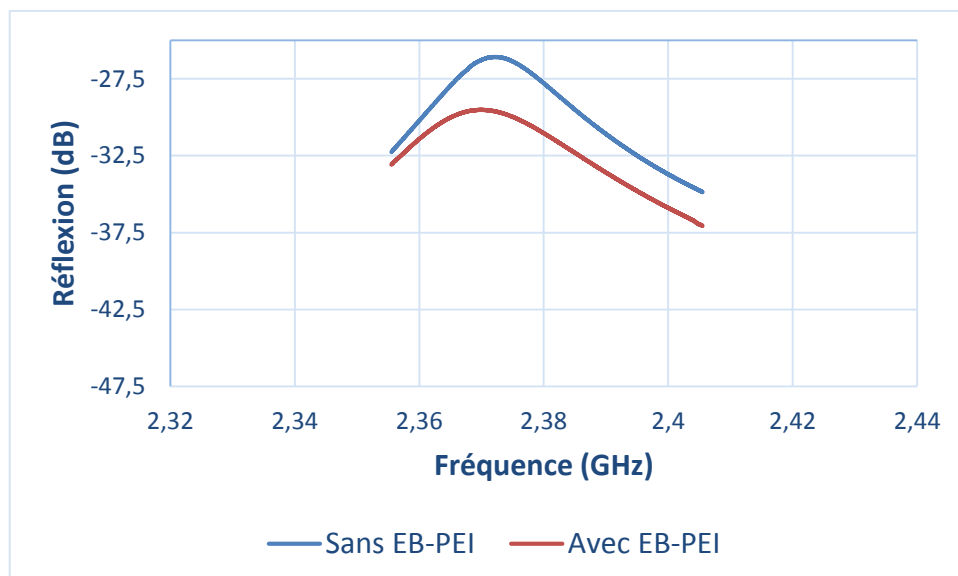


Figure 61 : Mesure de l'anneau de caractérisation avant et après avoir été recouvert d'EB-PEI par spin coating

Le résonateur mesuré présente une fréquence de résonance de 2,372 GHz avec une amplitude de -26,08 dB avant dépôt. Après avoir ajouté une couche de 5,6  $\mu\text{m}$  d'EB-PEI, celui-ci résonne à 2,370 GHz et présente une amplitude de -29,51 dB. La faible épaisseur de couche sensible sur le résonateur n'a engendré qu'un décalage de 2 MHz signifiant que la permittivité relative du matériau n'est pas très élevée. La méthode par rétro-simulation est intrinsèquement peu précise et nécessite un changement en fréquence d'une dizaine de MHz pour obtenir une précision suffisante.

Dans le but d'augmenter le décalage en fréquence, une seconde méthode de dépôt a été étudiée.

#### **II.4.1.2. Méthode de dépôt par moulage**

La méthode de dépôt par moulage consiste à entourer le résonateur d'un moule puis de protéger, à l'aide de masques, les lignes d'excitation où seront ensuite soudés les connecteurs. Le matériau à caractériser est ensuite déposé sur toute la structure sur une hauteur correspondant à celle du moule. L'ensemble de la structure est ensuite chauffé sur plaque à 80°C jusqu'à obtenir un matériau rigide, puis le moule est retiré. Les masques sont finalement retirés et les connecteurs soudés pour effectuer la mesure de paramètres S. Ainsi, nous avons fait fabriquer un moule en polytétrafluoroéthylène (téflon) d'une hauteur de 4 mm. Lors du séchage de l'EB-PEI, les solvants s'évaporent et l'épaisseur du dépôt diminue ce qui nécessite de mesurer l'épaisseur finale du dépôt pour remonter aux propriétés électriques du matériau. La mesure d'épaisseur par MEB utilisée dans le cas d'un dépôt par spin coating n'est pas adaptée ici car l'épaisseur attendue est trop importante. Le matériau étant peu rigide, l'utilisation d'un profilomètre mécanique n'était pas suffisamment fiable. Nous avons finalement opté pour une solution optique avec une mesure réalisée à l'aide du microscope numérique KEYENCE VHX-5000. L'EB-PEI étant transparent, nous avons déposé à l'aide d'un aérosol, une peinture noire permettant d'obtenir un contraste important avec le substrat ROGER4060G2 blanc. La figure 62 présente le relevé obtenu par microscope.



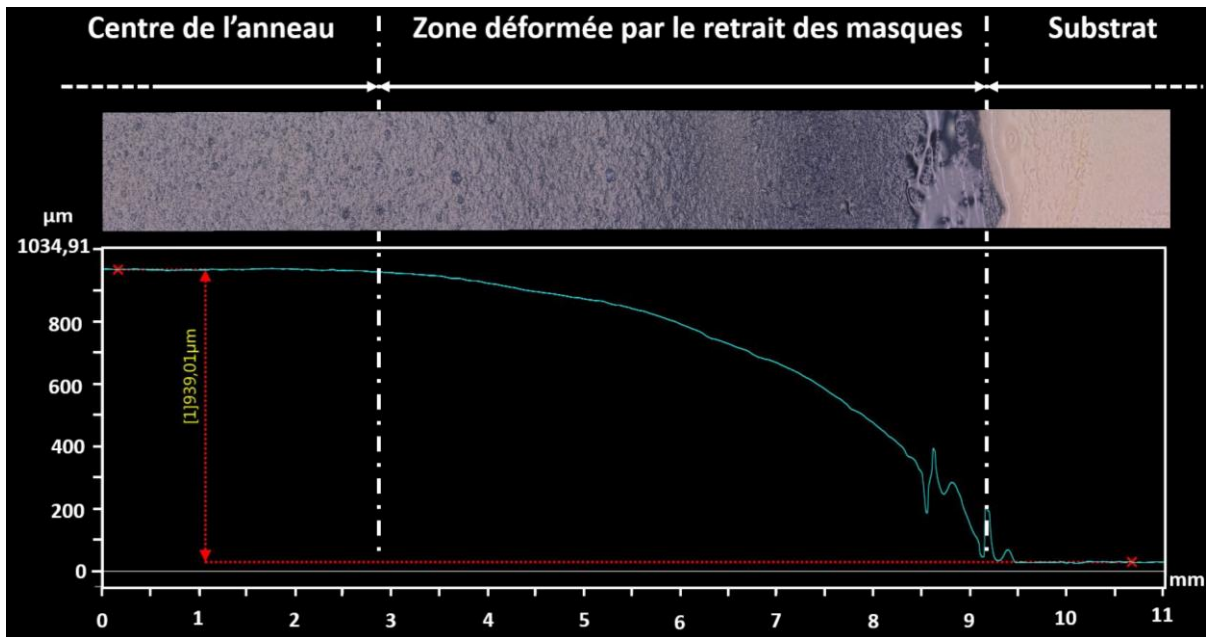


Figure 62 : Mesure par microscope de l'EB-PEI avec le marquage

Le retrait des masques a déformé l'EB-PEI se trouvant à proximité. Cependant, en mesurant aux alentours du centre de l'anneau, nous pouvons mesurer une épaisseur de 939  $\mu\text{m}$  correspondant à la somme de l'EB-PEI et du marquage noir. Afin d'obtenir une valeur plus précise de l'épaisseur réelle de l'EB-PEI, le masquage a été retiré et déposé sur un substrat d'alumine afin d'être mesuré indépendamment. Ces résultats sont présentés sur la figure 63.

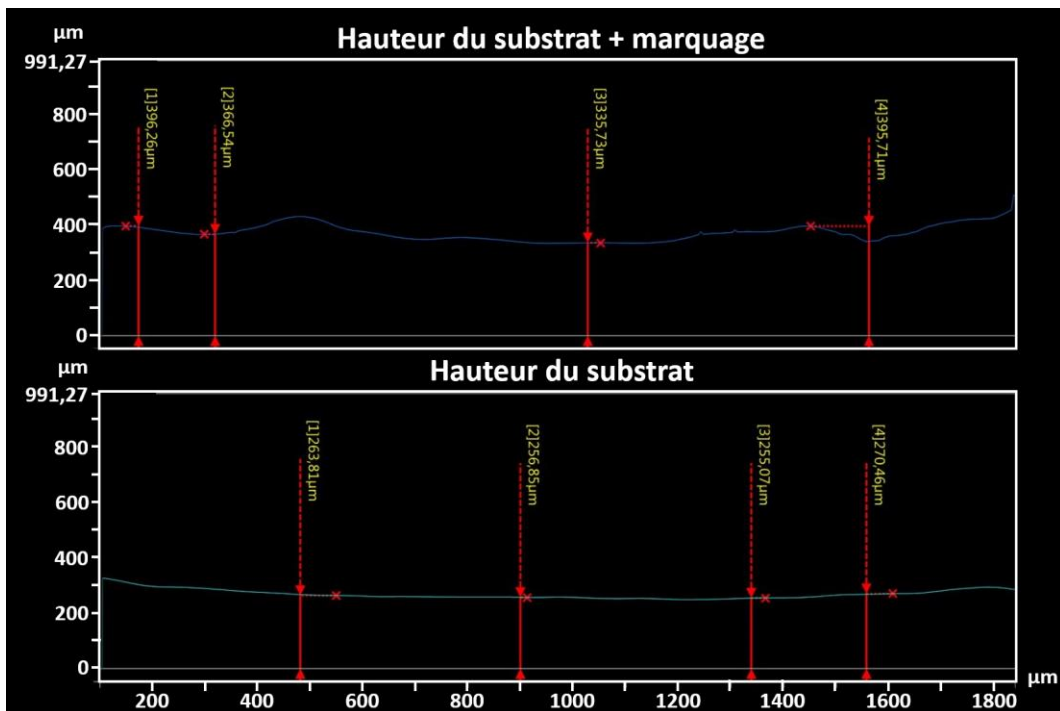


Figure 63 : Mesure des hauteurs obtenues du substrat et de marquage par microscope

Les mesures permettent d'obtenir une épaisseur de substrat et de marquage de 335  $\mu\text{m}$  pour une hauteur de substrat de 260  $\mu\text{m}$ . On peut ainsi supposer une épaisseur approximative du marquage de 75  $\mu\text{m}$ . Sachant que le l'épaisseur d'EB-PEI et du marquage était de 939  $\mu\text{m}$ , nous en déduisons que l'épaisseur du matériau à caractériser est approximativement de 865  $\mu\text{m}$ .

Tenant compte des dimensions réelles du circuit et connaissant à présent l'épaisseur du matériau à caractériser, nous déduisons les propriétés électriques de l'EB-PEI à l'aide d'une rétro-simulation sous Ansys (méthode décrite en partie II.2.3.1).

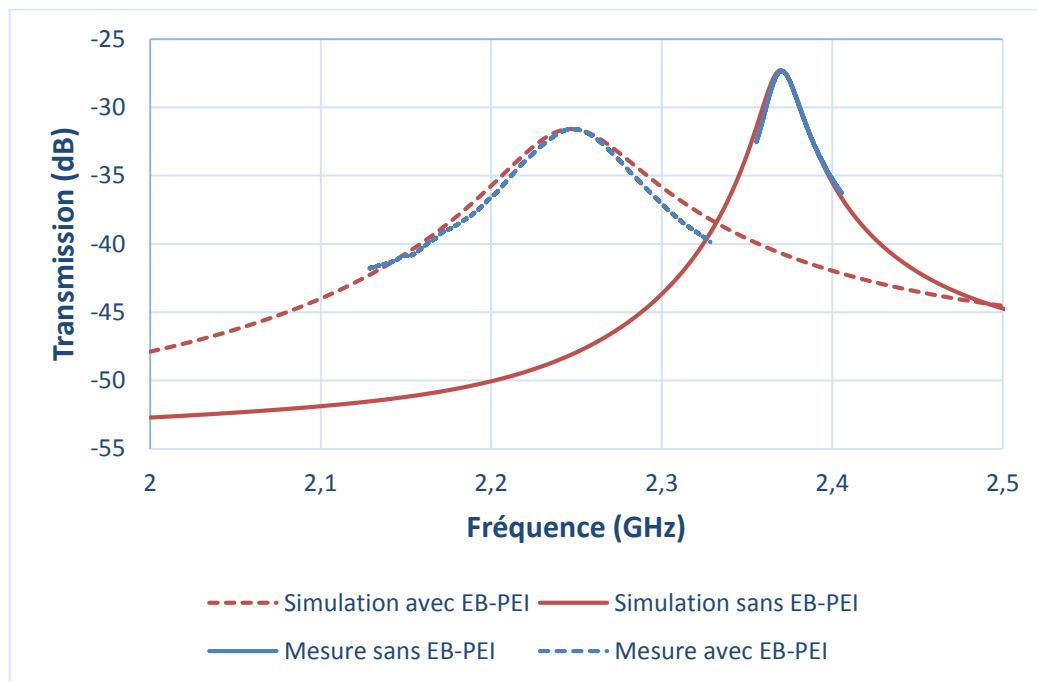


Figure 64 : Rétro-simulations du résonateur avec et sans EB-PEI

La figure 64 présente les résultats de mesures et rétro-simulés sous Ansys, du résonateur avec et sans EB-PEI. Ainsi, l'estimation de la sensibilité lors de la conception du capteur prendra en compte l'EB-PEI comme un matériau diélectrique possédant une permittivité relative de 3,2 et une tangente de perte de 0,18 à 2,37 GHz. Toutes les mesures ont été réalisées à 22 °C et à une humidité relative comprise entre 38 et 43%.

#### II.4.2. Capteur capacitif

Le résonateur capacitif a été développé dans le projet ANR CAMUS [23], [179] afin de détecter du toluène et de l'éthanol à l'aide d'un polymère carboné : le PEDOT:PSS-MWCNT. Ce matériau, considéré dans l'étude comme un conducteur, ne pouvait être disposé que localement pour ne pas perturber le fonctionnement du résonateur. Dans notre cas, nous utilisons un matériau purement diélectrique ce qui signifie qu'il peut être réparti sur l'intégralité de la structure sans modifier son comportement électrique intrinsèque. Afin d'estimer la sensibilité du capteur capacitif, une étude théorique a été menée selon différentes épaisseurs d'EB-PEI. Les résultats de simulations obtenus à l'aide du logiciel de résolution par éléments finis Ansys sont présentés sur la figure 65. À notre connaissance, aucune étude concernant

l'EB-PEI ne porte sur les gaz ciblés (NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>). Par conséquent, la variation de permittivité relative de notre matériau sensible sous la présence de ces gaz ne se base sur aucune littérature du domaine. Dans le but d'identifier une structure pertinente, nous nous sommes basés sur la sensibilité estimée lors du projet ANR CAMUS avec le PEDOT:PSS-MWCNT en présence de 1300 ppm d'éthanol, c'est-à-dire une variation de 10% de ses propriétés électriques.

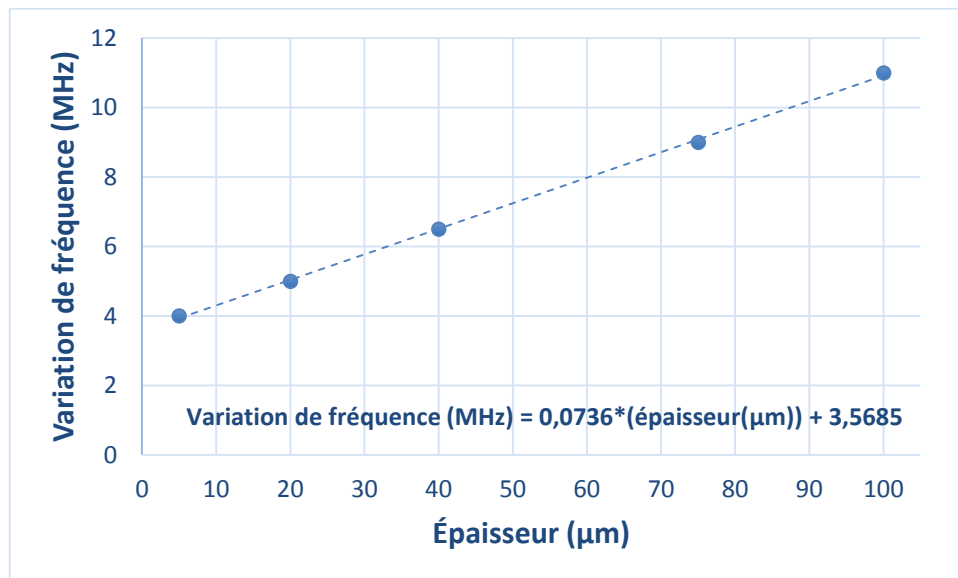


Figure 65 : Variation de fréquence de résonance lors d'une diminution de 10% de la permittivité relative de l'EB-PEI en fonction de son épaisseur et dans le cas d'un capteur capacitif

Sachant que la variation de permittivité relative effective  $\Delta\epsilon_e$  ne varie que d'un ordre de  $10^{-3}$  lors d'un changement d'épaisseur de diélectrique (vérification effectuée sous Linecalc pour une ligne microruban), l'étude de la dérivée partielle de l'équation (10) (moyennant un développement linéaire) met en évidence le comportement linéaire de la variation de fréquence  $\Delta f$  en fonction de l'épaisseur d'EB-PEI. Cela confirme ce que nous observons sur la figure 65. Dans notre exemple, une épaisseur de 100 μm engendre un décalage de la fréquence de résonance de 11 MHz. Ces résultats de simulation servent ainsi de référence dans la conception d'un nouveau capteur à base d'EB-PEI.

### II.4.3. Capteur en anneau

Le capteur en anneau a déjà été décrit et étudié en partie II.3.2 dans le cas où le matériau sensible (PEDOT:PSS-MWCNT) est conducteur. L'optimisation du résonateur en anneau avait été réalisée sur sa voie sensible, c'est-à-dire avec des stubs de PEDOT:PSS-MWCNT positionnés dans les maximums de champs électrique. Dans sa version miniaturisée et après optimisation sous Ansys, la variation de la fréquence de résonance de notre voie sensible lors d'une variation de 10% de la conductivité était de 19 MHz. À titre de comparaison, il est intéressant d'étudier la variation de la fréquence de résonance de ce même capteur dans le cas où celui-ci est sensibilisé par un matériau diélectrique tel que l'EB-PEI. Pour que la comparaison puisse se faire, le capteur est identique à celui conçu précédemment. Cette

structure est pertinente à étudier car son fonctionnement ne repose pas sur le couplage entre des lignes comme, c'est le cas avec le capteur capacitif. La densité de champ électrique en surface étant faible, nous nous attendons à ce que cette structure soit peu réactive à la variation de permittivité relative.

Dans cette nouvelle étude, les comportements fréquentiels des deux voies (avec et sans PEDOT:PSS-MWCNT) ont été simulés sous Ansys. Les figures 66 et 67 présentent les variations de la fréquence de résonance des deux circuits lors d'une diminution de 10% de la permittivité relative en fonction de l'épaisseur d'EB-PEI.

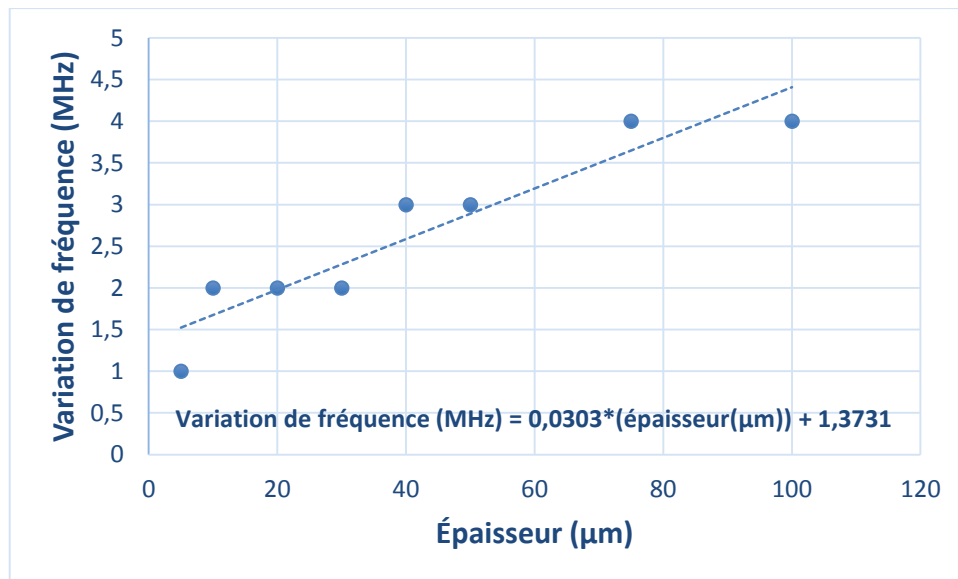


Figure 66 : Variation de fréquence de résonance lors d'une diminution de 10% de la permittivité relative de l'EB-PEI en fonction de son épaisseur dans le cas d'un capteur en anneau avec PEDOT:PSS-MWCNT

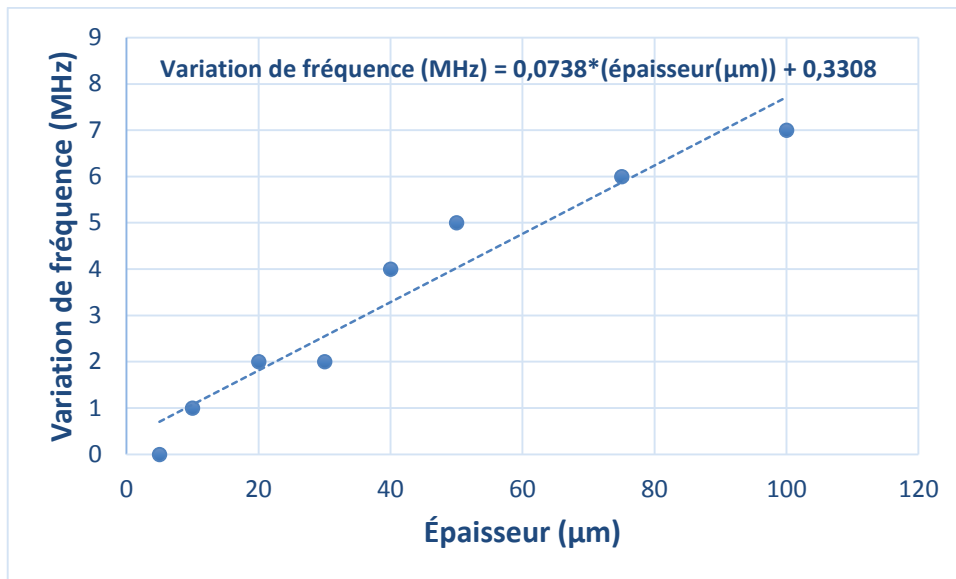


Figure 67 : Variation de fréquence de résonance lors d'une diminution de 10% de la permittivité relative de l'EB-PEI en fonction de son épaisseur dans le cas d'un capteur en anneau sans PEDOT:PSS-MWCNT

Comme nous l'imaginions, la structure en anneau présente peu d'intérêt dans la détection de gaz basée sur un matériau sensible diélectrique. En effet, dans le cas d'une diminution de 10% de la permittivité relative et avec une couche de 100 μm, les sensibilités mesurées sont de 4 MHz pour la voie avec PEDOT:PSS-MWCNT et de 7 MHz sans ce polymère. À titre de comparaison, le résonateur capacitif, dans les mêmes conditions, possède une variation en fréquence de 11MHz. La différence de résultats entre les deux voies de la structure en anneau s'explique par la présence du PEDOT:PSS-MWCNT dans les maximums de champ électrique réduisant ainsi l'influence de la variation de permittivité relative de l'EB-PEI.

#### II.4.4. Capteur à résonateur interdigité

Le principe de fonctionnement d'un résonateur interdigité repose sur le couplage de doigts résonants. Ce couplage entre lignes microruban est intéressant dans la conception d'un capteur de gaz car cela permet d'accroître la densité de champ électrique en surface pouvant interagir avec la présence des particules cibles. La fréquence de résonance dépend de la longueur des doigts et correspond à une longueur équivalente à une demi-longueur d'onde guidée. À 3 GHz, avec un substrat kapton de 100 μm et une permittivité relative de 3,5, la longueur des doigts est approximativement de 30 mm, soit une demi-longueur d'onde, comme le présente la figure 68.

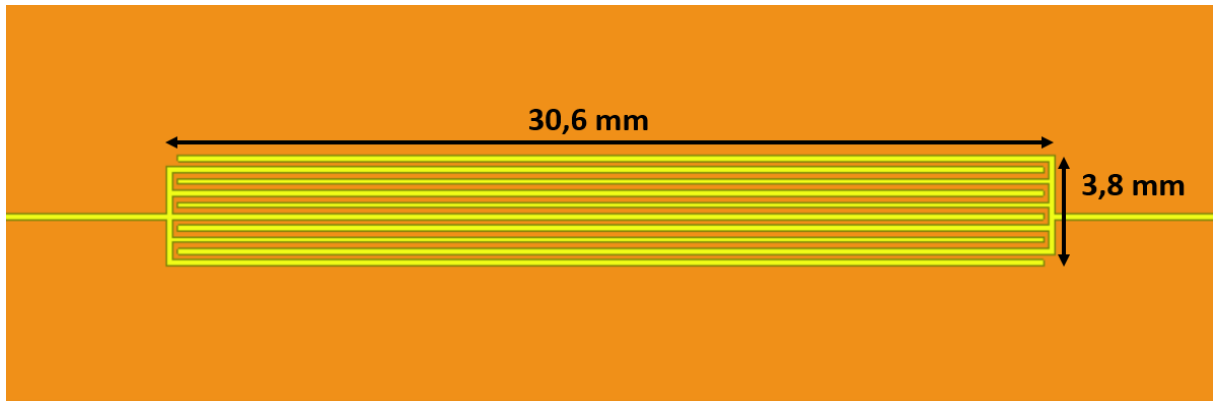


Figure 68 : Schéma du résonateur interdigité

La réponse en amplitude est présentée sur la figure 69.

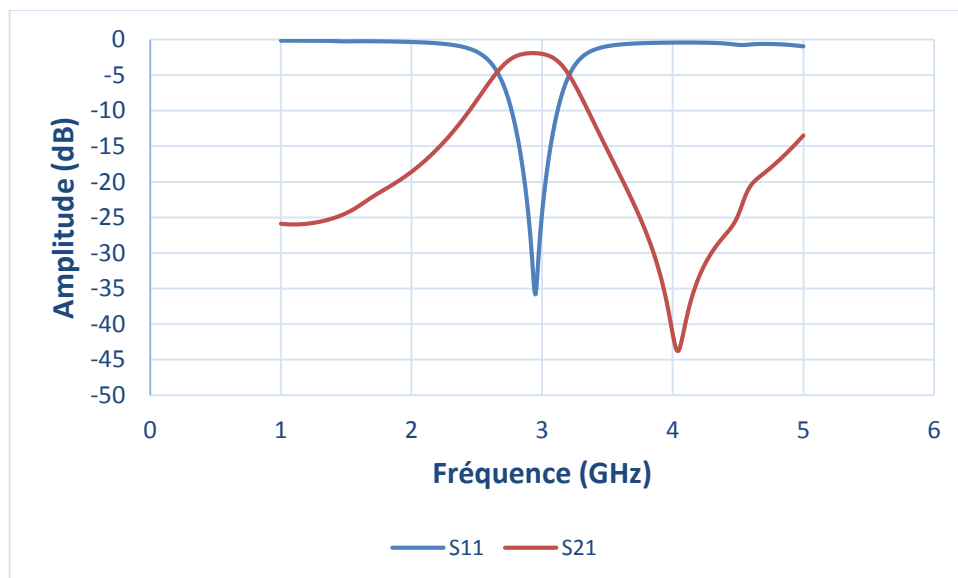


Figure 69 : Simulation en amplitude d'un résonateur interdigité

La cellule de caractérisation sous gaz possède une largeur de 26 mm et ne peut donc accueillir que des résonateurs plus petits. La réduction de la longueur des doigts résonants augmentera la fréquence de résonance. Sachant que les pertes liées à la cellule augmentent au-delà de 4 GHz, cette solution n'est pas envisageable. De ce fait, le capteur à résonateur interdigité a besoin d'être miniaturisé dans l'objectif d'être à terme mesuré sous gaz avec cette cellule.

#### II.4.4.1. Miniaturisation

Cette étape de miniaturisation a pour objectif d'intégrer deux résonateurs interdigités dans la cellule de caractérisation. La solution retenue est de replier les doigts du résonateur afin de conserver une longueur électrique équivalente tout en réduisant la longueur totale de la structure, comme le présente la figure 70.

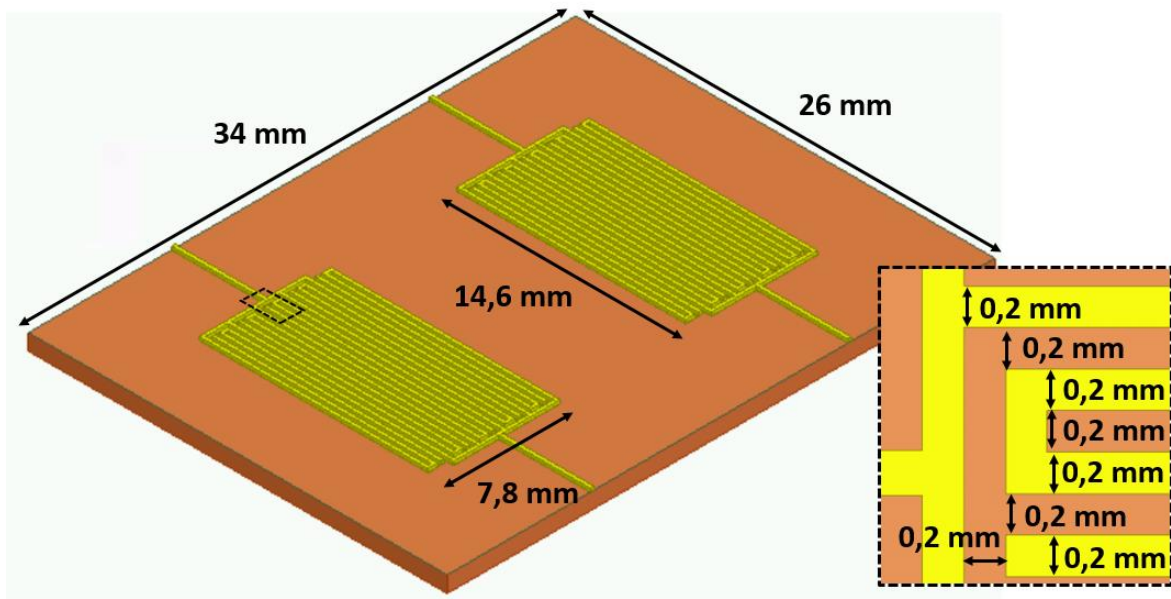


Figure 70 : Schéma du capteur interdigité miniaturisé

La miniaturisation permet de réduire la longueur du résonateur de 30,6 mm à 14,6 mm. Plus une ligne est fine et plus elle rayonne ce qui, dans notre cas, est un point positif puisque ce rayonnement sera influencé par le matériau sensible déposé dessus. Les espaces entre les lignes ainsi que leurs largeurs sont de 200  $\mu\text{m}$ , limite basse que peut fabriquer Beta LAYOUT. Le repliement a été effectué de sorte à ce que les doigts juxtaposés soient en opposition de sens afin de permettre un couplage optimal entre les deux accès. La figure 71 présente les résultats de simulations en amplitude et en phase.

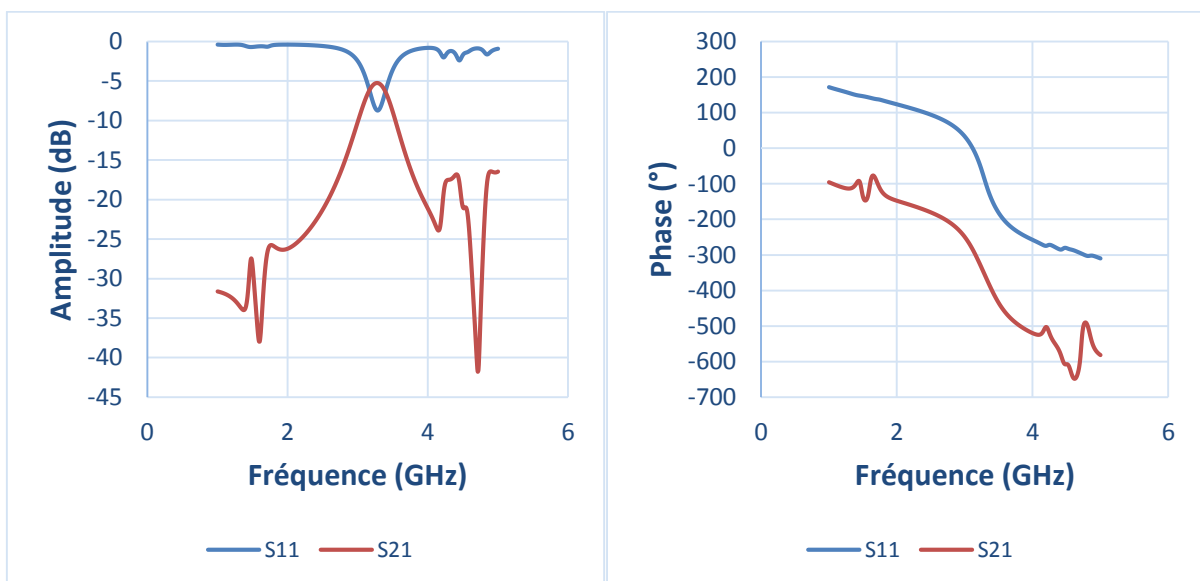


Figure 71 : Simulation des amplitude et phase du résonateur interdigité miniaturisé

Le résonateur interdigité miniaturisé possède une fréquence de résonance à 3,28 GHz avec une amplitude de transmission de -5,2 dB. De nombreuses résonances parasites apparaissent mais sont situées en dehors de notre spectre de mesure compris entre 2 et 4 GHz.

Une étude a été menée pour estimer la sensibilité de cette structure à la variation de permittivité d'EB-PEI déposé sur ce résonateur.

#### II.4.4.2. Estimation de la sensibilité

Une étude de sensibilité a été menée afin de comparer ses performances avec les autres structures présentées dans ce chapitre. Les conditions de simulation sont identiques, c'est-à-dire que l'on observe l'évolution de la fréquence de résonance lorsque la permittivité relative de l'EB-PEI diminue de 10% et ce, selon différentes épaisseurs. Les résultats sont présentés sur la figure 72.

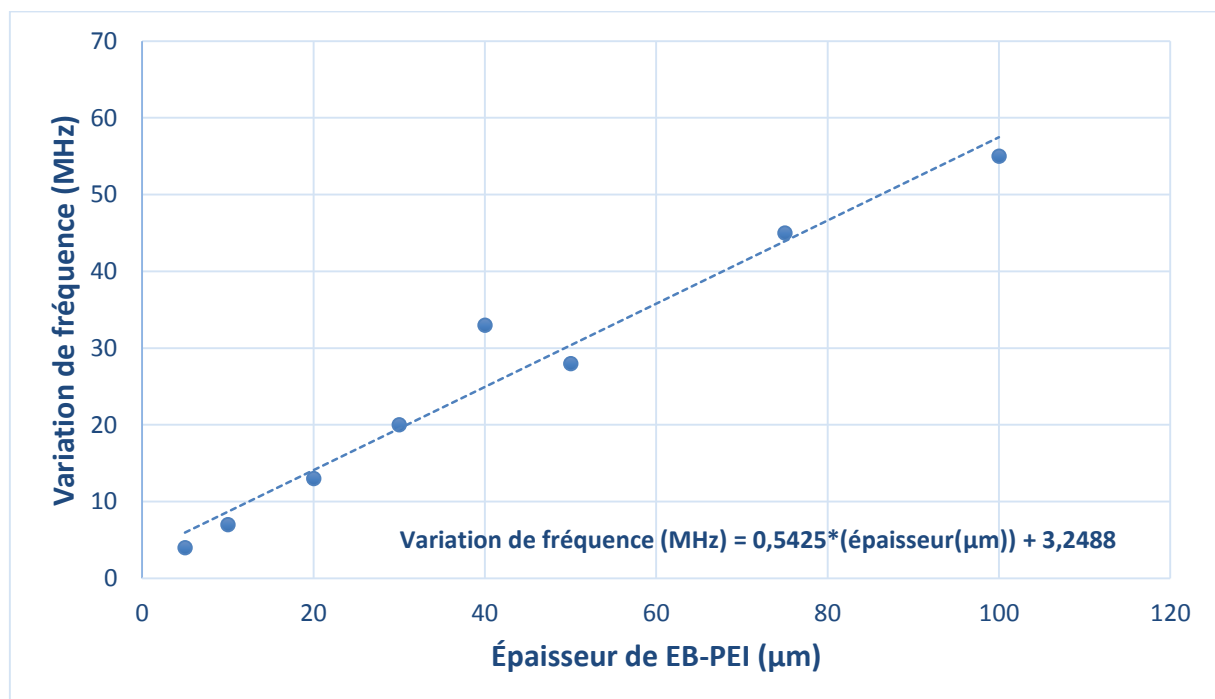


Figure 72 : Variation de fréquence du résonateur interdigité lors d'une diminution de la permittivité relative de l'EB-PEI de 10%

Une variation de -10% de la permittivité relative engendre une variation de 4 à 55 MHz selon que l'épaisseur est de 5 ou 100 µm. Ces résultats sont bien supérieurs à ceux obtenus avec les résonateurs capacitifs et en anneau avec respectivement, pour 100 µm d'épaisseur, 11 et 7 MHz de variation de fréquence.



#### II.4.5. Conclusion sur la conception de circuits sensibilisés à l'EB-PEI

Comme attendu, les études menées à partir de la variation de permittivité relative d'un matériau diélectrique ont pu montrer que les structures capacitives présentent les meilleurs résultats. Ainsi, la conception d'un résonateur interdigité semble être la structure la plus pertinente pour répondre à nos besoins. Cependant, les résonateurs interdigités occupent une densité de surface plus importante que les structures précédemment étudiées. Cet aspect est critique puisque la taille nécessaire pour obtenir une résonance à 3 GHz est supérieure à celle de la cellule permettant de réaliser des expériences sous gaz. Ainsi, pour remédier à ce problème, cette structure a subi une étape de miniaturisation consistant à replier les doigts de chaque accès. En supposant une diminution de 10% de la permittivité relative lors d'une mesure sous gaz, la variation de fréquence attendue varie entre 4 MHz pour 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur jusqu'à 55 MHz pour 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

#### II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, les différents matériaux utilisés dans la conception des capteurs de gaz ainsi que leurs méthodes de fabrication ont été exposés et étudiés. Le substrat polyimide a ainsi été caractérisé avec une permittivité relative de 3,5 et une tangente de perte de 0,0127 par une méthode basée sur le principe de cavité résonante à 2,4 GHz. Tenant compte des résultats de caractérisation du PEDOT:PSS-MWCNT dans le projet ANR CAMUS, nous avons pu estimer la conductivité de ce matériau en fonction du protocole de fabrication, à présent réalisé par le CTTC. Ainsi, sa conductivité a été déterminée à 60 et 80  $\text{S}\cdot\mu\text{m}^{-1}$  selon pour une épaisseur de 1 à 2,5  $\mu\text{m}$ . Enfin, l'EB-PEI a été caractérisé par rétro-simulation avec une permittivité relative de 3,2 pour une tangente de perte de 0,18 à 2,37 GHz à l'aide d'un résonateur en anneau fabriqué sur Roger4360G2. À partir de ces résultats de caractérisation, nous avons pu concevoir les résonateurs sensibilisés par deux matériaux.

Les bases et hypothèses sur lesquelles nous nous sommes reposés pour développer de nouveaux capteurs à base de PEDOT:PSS-MWCNT ont été présentées au cours de ce chapitre. Ainsi, nous avons vu que pour avoir une variation de fréquence de résonance optimale en présence de gaz, il convient de placer le matériau sensible dans les maximums de champ électrique. C'est ainsi que deux nouveaux capteurs en anneau et en U ont été conçus. L'anneau simulé possède une sensibilité de 14,62  $\text{kHz}\cdot\text{ppm}^{-1}$  à 3,301 GHz soit un résultat cinq fois supérieur au capteur capacitif développé dans le projet ANR CAMUS. Le capteur en U quant à lui tient compte des tolérances de fabrication liées au dépôt de PEDOT:PSS-MWCNT. Ainsi, la sensibilité attendue est comprise entre 27,69 et 88,46  $\text{kHz}\cdot\text{ppm}^{-1}$  à des fréquences comprises entre 2,54 et 3,62 GHz soit des résultats de 13 à 35 fois supérieurs aux résultats de mesure dans le projet ANR CAMUS.

Le second matériau nommé EB-PEI est un polymère fabriqué par notre partenaire, le LCPO. Celui-ci a la particularité d'être sensible à la présence de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , et  $\text{O}_3$ , qui sont les gaz ciblés dans le projet ANR CARDIF. À la différence du PEDOT:PSS-MWCNT, ce polymère est un isolant ce qui offre la possibilité de le déposer sur l'intégralité de la structure sans risquer de provoquer des courts-circuits. Le travail présenté consiste à concevoir une structure résonante pensée pour réagir de manière optimale à une variation de permittivité. Aucune étude n'ayant été effectuée à notre connaissance sur ce matériau, nous ne pouvons estimer avec précision l'ordre de grandeur de la variation de permittivité lors de nos mesures sous gaz.

Les résultats de simulation ont ainsi été obtenus pour une diminution de 10% de la permittivité relative de l'EB-PEI selon différentes épaisseurs.

Comme point de départ, nous avons décidé d'étudier des structures déjà développées et basées sur le polymère PEDOT:PSS-MWCNT comme le résonateur en anneau. La variation de la fréquence de résonance pour une épaisseur d'EB-PEI de 100  $\mu\text{m}$  est de 4 MHz pour la voie avec PEDOT:PSS-MWCNT contre 7 MHz pour la voie qui s'en trouve dépourvue. Une autre étude a été réalisée avec le résonateur capacitif développé dans le projet ANR CAMUS. Cette structure est intéressante car l'EB-PEI bénéficie du fait que le couplage entre les lignes du résonateur permet d'augmenter la densité de champ électrique à la surface du substrat ce qui a tendance à augmenter sa sensibilité. Dans les mêmes conditions que pour l'anneau, la variation de fréquence simulée est de 11 MHz, soit une amélioration de 275%. Il nous a paru évident qu'une structure possédant une densité importante de champ électrique en surface nous permettrait d'obtenir une sensibilité optimale. Le résonateur interdigité a ainsi été développé et étudié au cours de cette thèse. La variation de fréquence de résonance simulée est de 55 MHz ce qui correspond à une amélioration de 500% par rapport à la structure capacitive.

Le chapitre suivant porte sur les mesures sous gaz des capteurs, réalisées au sein du laboratoire IMS.



## Chapitre III. Caractérisation sous gaz des capteurs

---

### III.1. Introduction

Les études théoriques menées dans cette thèse ont permis de concevoir trois capteurs radiofréquences. Les résonateurs en anneau et demi-onde ont été conçus de sorte à ce que la variation de leur fréquence de résonance soit la plus sensible à une variation de conductivité de +10% du PEDOT:PSS-MWCNT en présence de 1300 ppm d'éthanol, comme estimée dans le projet ANR CAMUS. Le circuit interdigité a quant à lui été conçu en se basant sur la variation de permittivité d'un matériau sensible à la présence de gaz.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, les moyens utilisés pour effectuer les caractérisations sous gaz sont présentés. Le banc de test, composé de la cellule de caractérisation, du générateur de vapeur, ainsi que de l'analyseur de réseau vectoriel, sont décrits dans leur fonctionnement ainsi que dans leur rôle au sein du banc de mesure. Enfin, les méthodes d'acquisition des données développées par les laboratoires IMS et XLIM sont présentées.

La troisième partie de ce chapitre décrit la méthode de traitement des données, indispensable dans la caractérisation de nos circuits. En effet, la fréquence de résonance de nos dispositifs est déterminée en amplitude comme étant la valeur extremum (maximale en transmission ou minimale en réflexion) ou bien en phase en déterminant le point d'inflexion. Cependant, le bruit de mesure fausse les résultats et peut entraîner une mauvaise compréhension des phénomènes à observer. Ainsi, deux méthodes basées sur l'amplitude et la phase sont présentées.

La quatrième partie présente les mesures des dispositifs conçus au cours de cette thèse et présentés dans le chapitre 2. Les capteurs en anneau et demi-onde, sensibilisés par le PEDOT:PSS-MWCNT, ont été testés sous éthanol et toluène dans l'objectif de les comparer aux structures capacitives et à stub résonant réalisées dans le projet ANR CAMUS. De plus, une étude portant sur la sensibilité de ce matériau à l'humidité a été réalisée. Le capteur interdigité, sensibilisé par l'EB-PEI, n'a pu être étudié sous  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  ou  $\text{SO}_2$  suite à des problèmes techniques liés au banc de mesure. Cependant, une étude sous humidité a été réalisée pour vérifier l'absence d'interaction entre la vapeur d'eau et l'EB-PEI, comme cela est théoriquement le cas. Enfin, dans l'objectif d'identifier si l'EB-PEI réagit à l'éthanol, une mesure a aussi été réalisée.

### III.2. Méthode de mesures

Les mesures sous gaz, ou COV, consistent à envoyer de la vapeur de l'élément à caractériser à l'intérieur d'une cellule hermétique contenant notre capteur RF. Lors d'une mesure, une alternance entre diazote et différentes concentrations du gaz à détecter est envoyée dans la cellule. Le diazote est l'élément principal dans la composition d'un air sec au voisinage du sol avec une concentration relative de 78,08%. Avant chaque envoi de vapeur, l'intérieur de la cellule est remplacé dans des conditions de référence correspondant à un milieu d'air sec ce qui permet de comparer toutes les concentrations entre elles.

Durant cette thèse, les mesures sous gaz ont été réalisées au sein du laboratoire IMS disposant du banc de test présenté sur la figure 73. Le générateur de vapeur chauffe un tube de perméation contenant l'élément à caractériser sous forme liquide pour le transformer en un nuage de particules. Ces particules sont ensuite poussées à l'aide de diazote, le gaz porteur,

dans des tubes reliés à la cellule de caractérisation dans laquelle se trouve le capteur de gaz. La cellule est connectée à un analyseur de réseau vectoriel qui mesure en temps réel le comportement RF de notre capteur. Un programme lancé depuis un ordinateur pilote l'appareil de mesure à l'aide d'une connexion basée sur le protocole SCPI (Standard Commands for Programmable Instruments) et permet d'enregistrer, toutes les 24 secondes, la réponse du capteur.

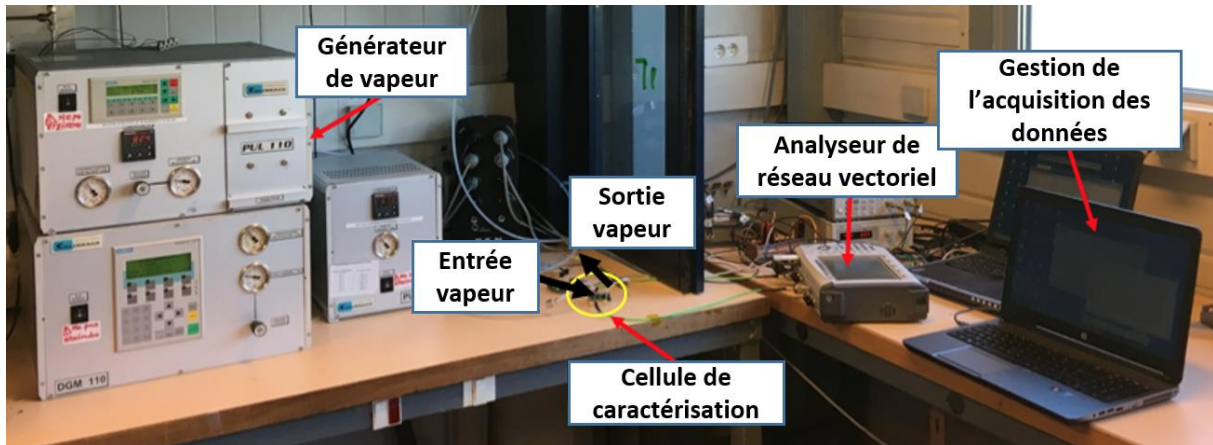


Figure 73 : Setup complet d'une mesure sous gaz

### III.2.1. Cellule de caractérisation sous gaz

Les capteurs sont mesurés sous gaz à l'aide d'une cellule de caractérisation hermétique composée d'une embase en aluminium, d'un support de connexion et d'un capot tous les deux fabriqués en circuit imprimé (PCB). Le support de connexion d'une épaisseur de 1,6 mm possède 4 connecteurs SMA et se situe entre l'embase et le capot. La cellule est ainsi capable d'accueillir jusqu'à deux circuits en transmission ou 4 en réflexion. L'embase est excavée d'un rectangle de 34x26 mm<sup>2</sup> et présente une profondeur déterminée de sorte à accueillir le substrat et à assurer un contact « fort », c'est-à-dire qui n'influera pas sur les résultats de mesure. Elle a pour rôle de maintenir le contact entre les résonateurs et les accès mais sert aussi de plan de masse à la structure. Ces trois couches sont maintenues par des vis métalliques rendant la cellule hermétique et assurant un blindage électromagnétique.

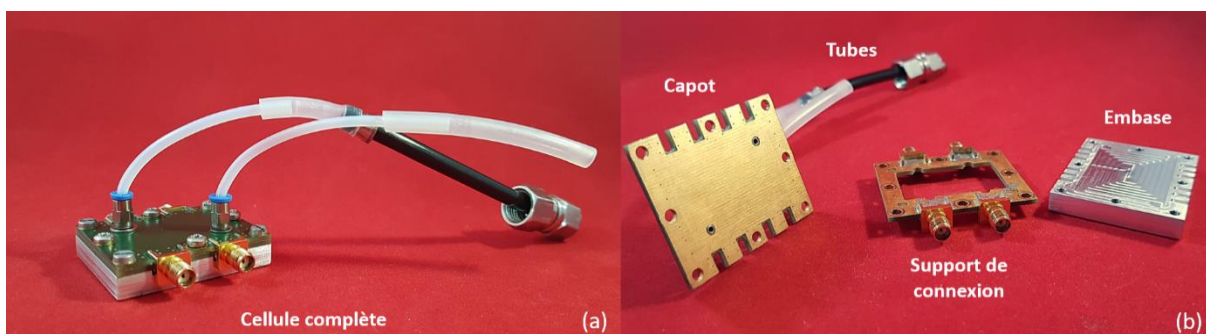


Figure 74 : Photo de la cellule de caractérisation sous gaz : (a) Complète ; (b) Démontée

Cette cellule a été conçue par Jean-Luc LACHAUD et Carlos Alberto PARAGUA MACURI [187] et fabriquée par le laboratoire IMS.

### **III.2.2. Générateur de gaz et COV**

La gestion des séquences envoyées lors des mesures sous gaz est contrôlée par le générateur de vapeur CALIBRAGE PUL 110. À partir de cet appareil, il est possible de définir différents niveaux de concentration sur une durée programmable. Le gaz à mesurer, ou gaz cible, est obtenu en chauffant un tube de perméation dans lequel se trouve l'élément en question sous sa forme liquide (par exemple 60°C pour l'éthanol et 80°C pour le toluène). Sous l'effet de la chaleur ces liquides génèrent un nuage de vapeur transporté jusque dans la cellule de caractérisation à l'aide d'un flux constant d'azote de 0,112 L.min<sup>-1</sup>.

L'intégralité des mesures a été mesurée dans des conditions ambiantes où la température est fixée à 25°C et l'humidité relative entre 40 et 50%.

### **III.2.3. Analyseur de réseau vectoriel**

Les mesures des paramètres S ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de réseau vectoriel (ARV ou VNA en anglais) dont le principe repose sur l'analyse de la réflexion et la transmission de deux ondes courant/tension, l'une en entrée et l'autre en sortie du capteur (quadripôle) à caractériser.

Les mesures de l'anneau ont été réalisées avec l'aide du VNA 2 ports MS2026B configuré de sorte à calculer 4001 points sur une bande de 2,75 GHz à 4,75 GHz avec un IFBW (Intermediate Frequency Bandwidth) de 5 kHz. Cette configuration lui permettant d'obtenir le meilleur compromis avec un bruit réduit et un temps d'acquisition suffisamment faible pour observer convenablement les variations de fréquences lors d'un changement de concentration (24 secondes dans notre cas). Les circuits demi-ondes et interdigités ont été quant à eux mesurés par un VNA 4 ports Keysight E5080A ENA Series 9 kHz – 9 GHz. Ce dernier nous a permis de réaliser des mesures de voie sensible et de référence en transmission au cours de la même expérience. Ces analyseurs ont été étalonnés selon la méthode SOLT (Short, Open, Load, Thru).

Les données sont enregistrées sur une clé USB avant d'être analysées par notre programme de traitement des données.

### **III.2.4. Acquisition automatique des données**

Le suivi du comportement en fréquence des capteurs nécessite un enregistrement régulier des données. Les mesures pouvant durer jusqu'à plusieurs heures, l'acquisition doit être effectuée automatiquement.

Un programme LabWindows/CVI a ainsi été développé au sein du laboratoire IMS [179] permettant d'enregistrer les paramètres S, à partir du VNA MSB2026B, selon la durée de l'expérience et du pas d'acquisition souhaités. Un autre programme a été développé sous Matlab par Clément Hallepe, au sein du laboratoire XLIM, pour fonctionner en 4 ports sur le VNA keysight E5080A

### III.3. Traitement des données de mesures

Le post-traitement consiste à traquer la fréquence de résonance des mesures effectuées sous gaz. Cette fréquence est obtenue en prenant la valeur minimum du paramètre S de réflexion ( $S_{11}$ ) en amplitude ou en prenant le point d'inflexion de sa phase. Dans les deux cas, le suivi de la fréquence de résonance ne peut se faire sans traitement des données pour une raison intrinsèque à toute mesure : le bruit.

La figure 75 présente la mesure d'un résonateur dont les résultats n'ont subi aucun traitement. Cette mesure nous sert de référence pour comparer les méthodes de post-traitement dans la suite de cette partie. Le bruit de mesure est largement perceptible lorsque l'on réduit la fenêtre d'affichage.

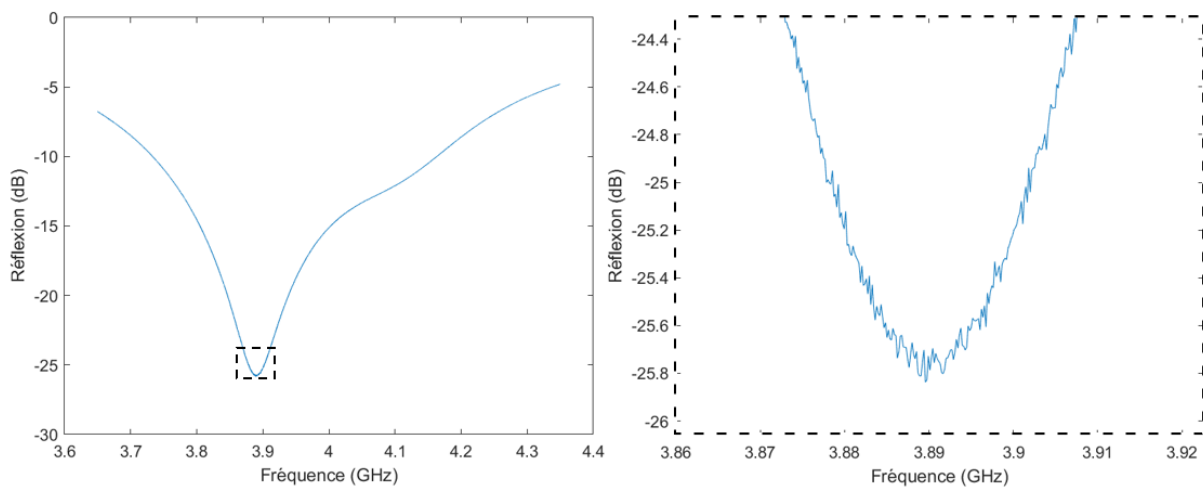


Figure 75 : Mesure en amplitude d'un résonateur sans post-traitement

Un tracé de la fréquence pour laquelle l'amplitude est minimum engendre un résultat difficilement exploitable comme le montre la figure 76.

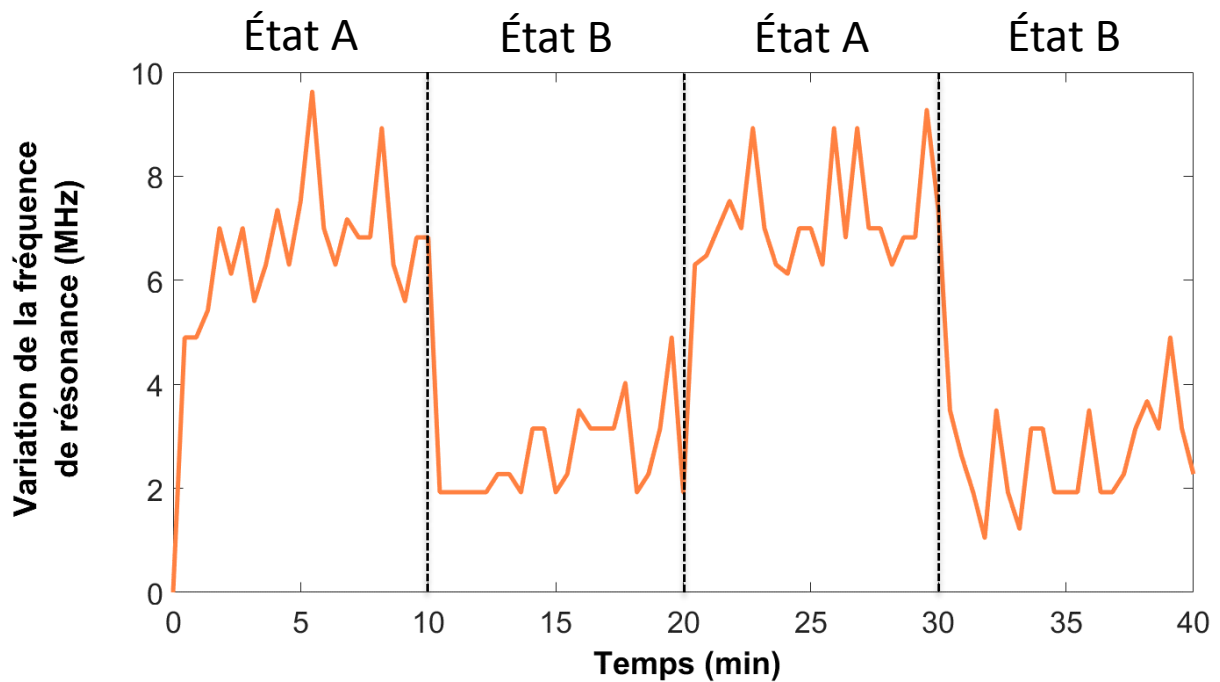


Figure 76 : Variation de la fréquence de résonance sans post-traitement des données

Le changement d'état dans la cellule de caractérisation lors de l'envoi d'un gaz donné modifie brusquement la fréquence de résonance de notre voie sensible. Dans le cas d'un tracé de la fréquence de résonance sans traitement, l'analyse des résultats est difficile du fait d'une erreur trop importante liée au bruit de mesure et au facteur de qualité.

Compte tenu du principe de fonctionnement du capteur différentiel que nous étudions, il est indispensable de déterminer précisément, en présence de gaz, la fréquence de résonance de chacune des deux voies du capteur (voie de référence et voie sensible). Un programme spécifique de post-traitement a été développé sous Matlab par Aurélien Périgaud dans ce but. Cependant, aucune étude n'a été menée pour déterminer le bénéfice de ce traitement en fonction du bruit et du facteur de qualité de la réponse.

### III.3.1. Principe de prédiction

Le fonctionnement du code de post-traitement est basé sur la méthode des moindres carrés. Cette méthode consiste à calculer la somme du carré de la distance séparant le modèle théorique (ou prédiction) de la mesure.

$$S = \sum_{i=1}^N distance^2 \quad (19)$$

Avec S, la valeur à minimiser et N, le nombre de points lors d'une mesure.



Le programme cherche ainsi à minimiser l'erreur en appliquant différents coefficients à la fonction qui lui est appliquée.

### III.3.2. Erreur sur la prédiction

La confiance accordée à une prédiction dépend du résultat de calcul de l'équation 19. Ce calcul est réalisé pour chaque acquisition et tracé comme le présente l'exemple sur la figure 77.

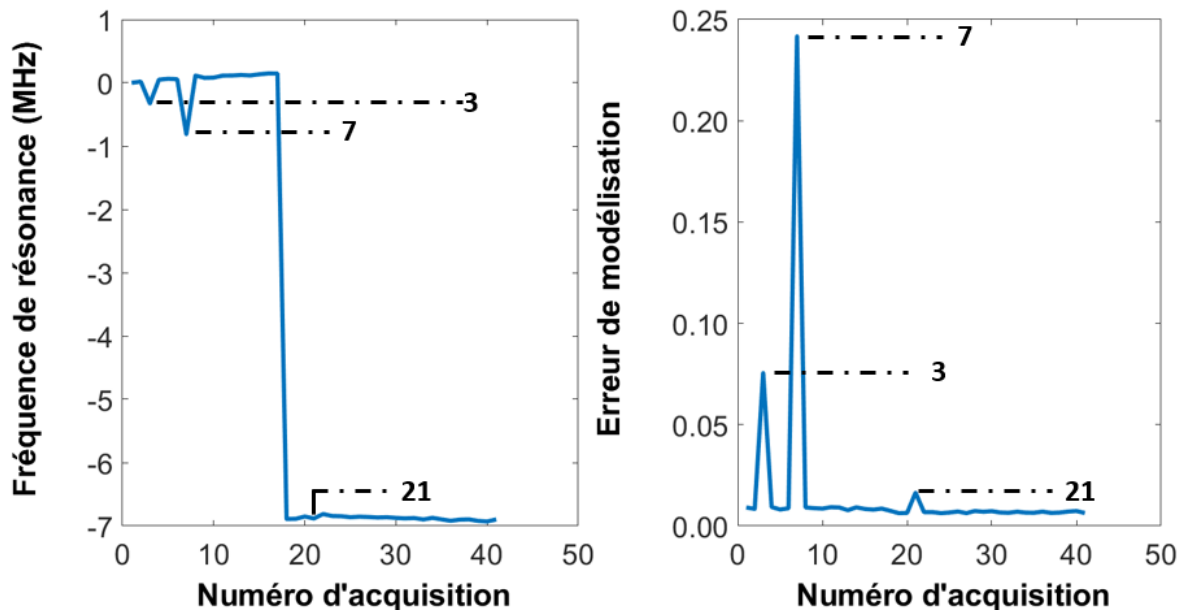


Figure 77 : Méthode de vérification de la prédiction

Dans cet exemple, l'erreur de modélisation met en évidence trois points dont la fiabilité est moins avérée. Ces points peuvent ainsi être négligés ou retirés du traitement effectué sur une mesure de caractérisation complète.

Deux méthodes sont développées, l'une se basant sur la phase et l'autre sur l'amplitude.

### III.3.3. Méthode basée sur la phase

Cette méthode consiste à reproduire une phase à partir de données de mesures. La forme de la phase aux abords de sa résonance peut être reproduite à l'aide de la fonction « atan » prédéfinie dans Matlab. Cette méthode nécessite cependant un paramétrage concernant la fenêtre spectrale de traitement des données. Plus cette fenêtre est grande et plus la phase aura une transition brusque. Au contraire, plus cette fenêtre est petite et plus la pente sera douce comme le montre la figure 78.

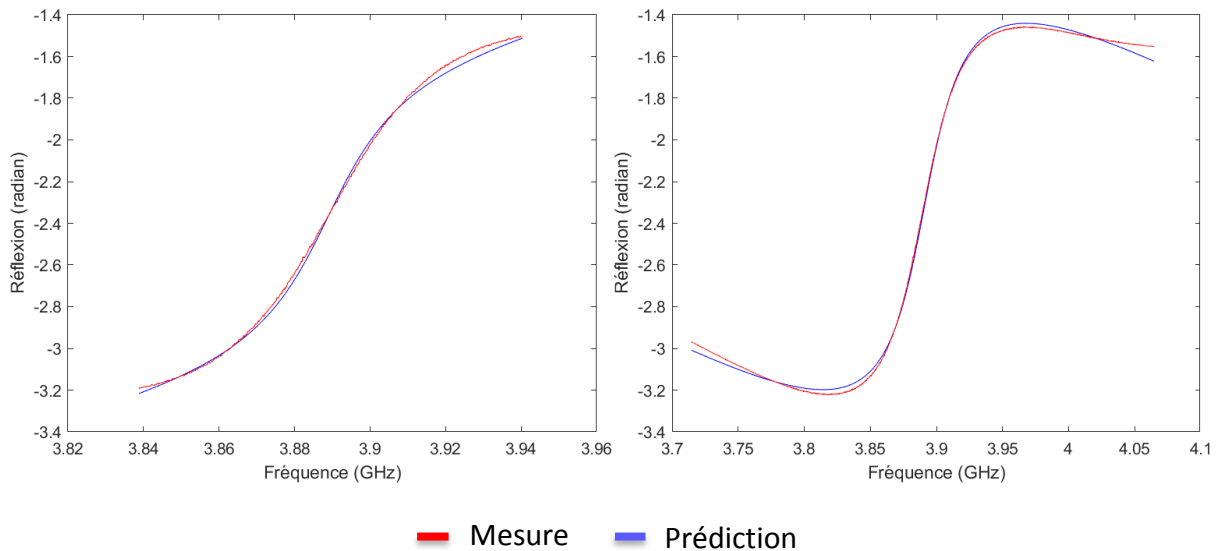


Figure 78 : Mauvaise reconstruction de la mesure à cause d'une fenêtre de traitement trop étroite à gauche et trop large à droite

Le paramétrage est ajusté pour chaque mesure et ne peut être prédéfini. Cependant, nous constatons qu'une fenêtre large offre souvent de meilleurs résultats pour cette méthode et donc une meilleure précision. Cette idée est contraire à la tendance habituelle qui consiste à réduire au maximum la bande de fréquence mesurée afin d'augmenter, pour un même nombre de points, la précision de mesure. On note toutefois que cette méthode est capable d'atteindre des précisions bien inférieures (jusqu'à quelques kHz) à ce qu'un analyseur de réseau vectoriel classique est capable de fournir. Aucune étude n'a cependant jamais été menée pour déterminer les limites de précision de cette méthode.

La figure 79 présente un exemple où la fenêtre de données a été ajustée de sorte à ce que la prédiction, en rouge, superpose correctement la mesure en bleue.

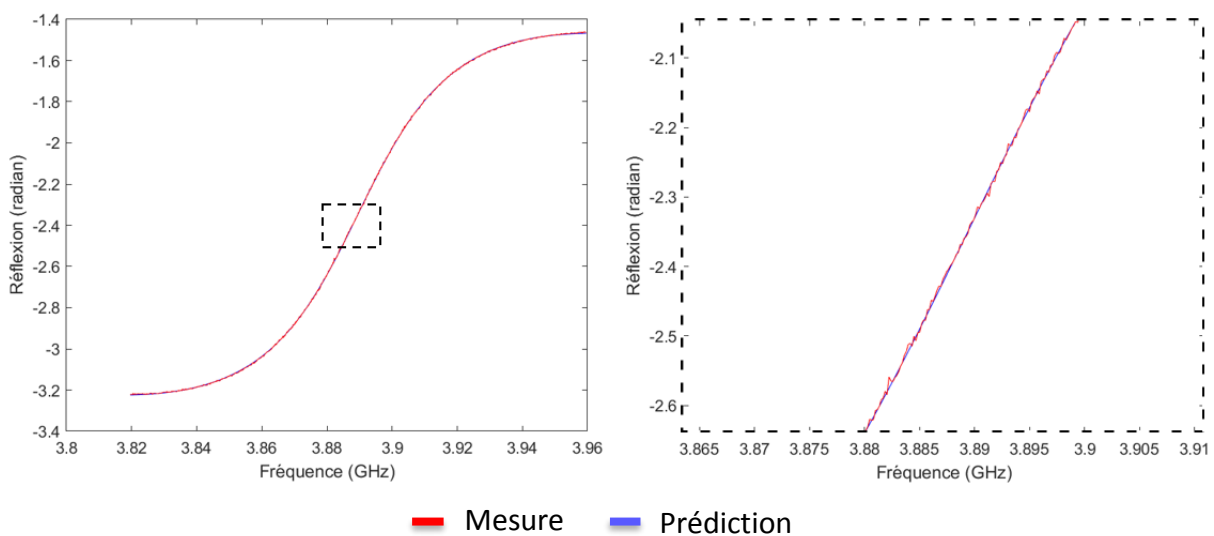


Figure 79 : Méthode de prédiction basée sur la phase dont la fenêtre de données a été adaptée

La performance du post-traitement est dépendante du facteur de qualité de la réponse ainsi que de bruit de mesure. Aucune étude exhaustive n'a été menée au cours de cette thèse tenant compte de ces paramètres. Cependant, pour avoir un ordre d'idée du bénéfice apporté par le post-traitement basé sur la phase, nous avons comparé le cas d'une mesure avant (courbe bleue) et après (courbe orange) post traitement (Fig. 80).

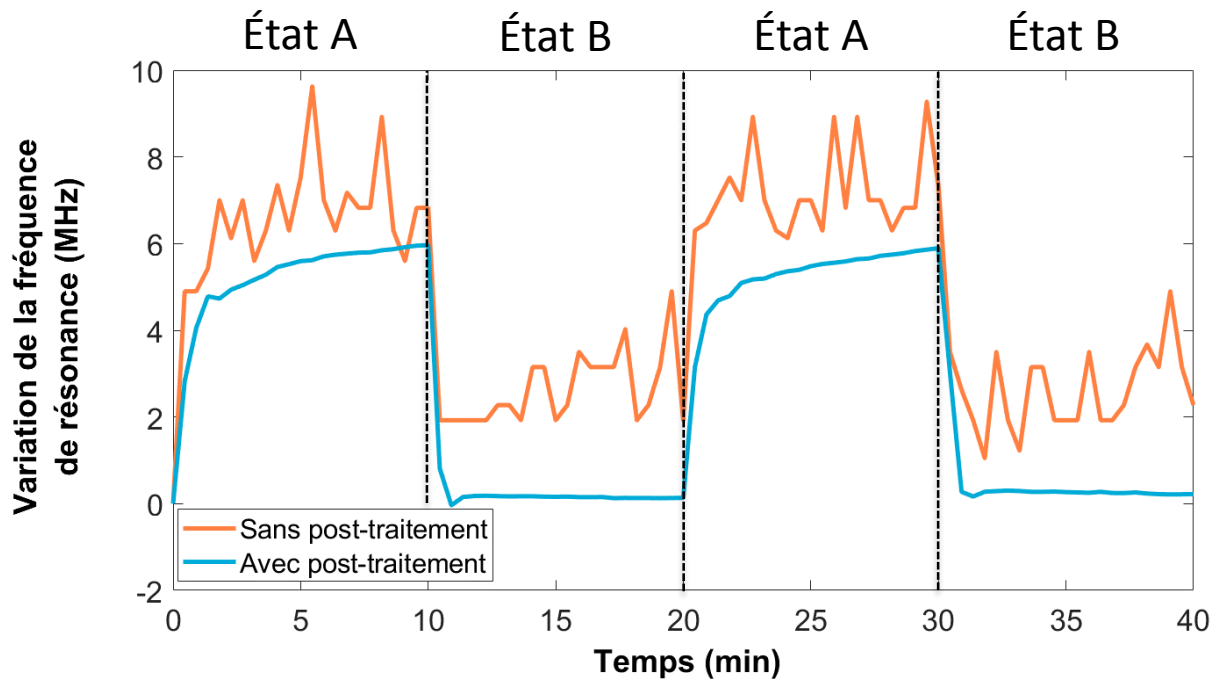


Figure 80 : Variation de la fréquence de résonance avant et après post-traitement basé sur la phase

Après post traitement (courbe bleue), nous observons une réponse où la fréquence de résonance varie brusquement à chaque changement d'état. Ce résultat est bien plus cohérent avec nos attentes et l'erreur observable par les légères fluctuations de l'ordre de la dizaine de kilohertz au cours d'un même état est négligeable devant la sensibilité que nous souhaitons atteindre de plusieurs mégahertz. L'analyse de données semble impossible à effectuer sans post-traitement puisque le bruit est grand en comparaison avec variations en fréquence que l'on cherche observer. Pour quantifier le bruit de mesure, nous avons supposé celui du post-traitement comme négligeable. Ainsi, en calculant la différence entre les courbes orange et bleue, nous pouvons extraire le bruit de mesure comme présenté sur la figure 81.

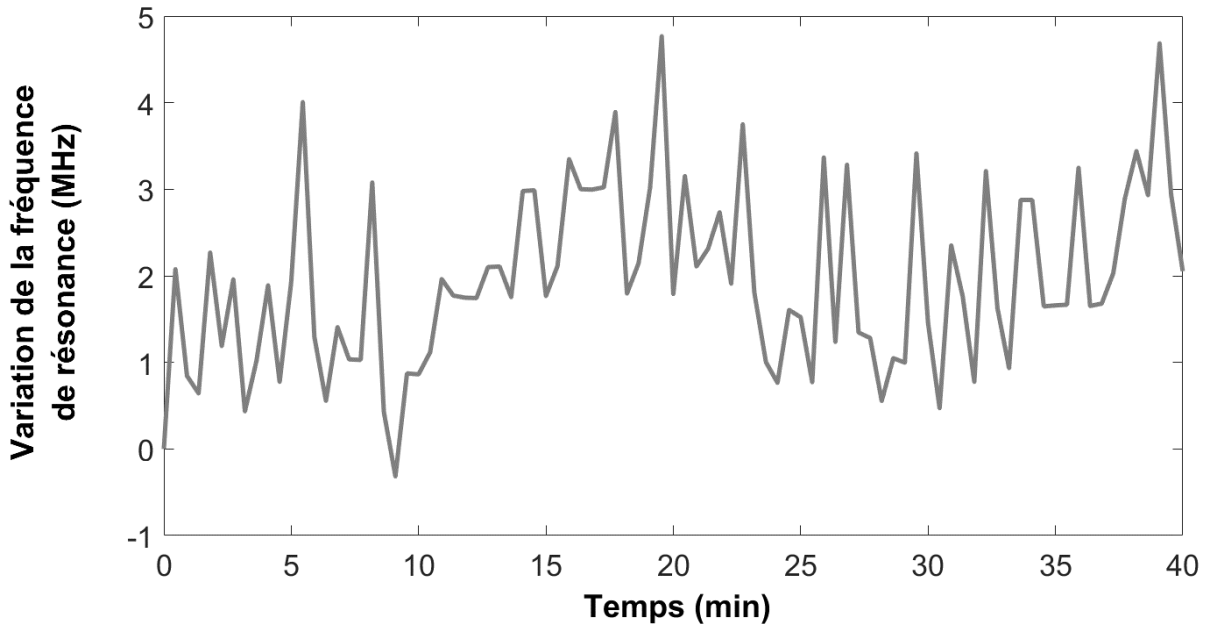


Figure 81 : Bruit de mesure

Le bruit moyen mesuré sur la période d'acquisition de 40 minutes est de 2,0 MHz avec un maximum de 4,8 MHz et un écart type de 5,1 MHz. Sachant qu'une partie des mesures sous gaz nous permettent d'obtenir des variations en fréquence de l'ordre du MHz (6 MHz dans cas présenté sur la figure 80), il semble que le post-traitement soit indispensable dans l'analyse des données de mesures.

Cette méthode peut s'avérer d'une haute précision mais nécessite une rigueur particulière concernant le paramétrage de la fenêtre de mesure. Aussi, une réponse avec un facteur de qualité assez faible ou un bruit un peu trop élevé peut compliquer le paramétrage et peut aller jusqu'à rendre cette méthode inexploitable. Aucune étude n'a cependant été menée afin d'en connaître ses limites.

Il est important de noter que cette méthode fonctionne quel que soit le sens de variation de la phase. En effet, comme cela l'avait déjà été évoqué dans la partie II.2.2.3, le sens de variation la phase dépend du couplage du résonateur.

### III.3.4. Méthode basée sur l'amplitude

La seconde méthode, basée sur l'amplitude, consiste à prédire, à partir de données de mesures, la réponse à l'aide d'un polynôme de degré 14. Même si l'ordre paraît surdimensionné, celui-ci est le plus fidèle, parmi ceux étudiés, pour la reconstruction de nos mesures. Comme pour la méthode basée sur la phase, ce traitement nécessite un paramétrage de la fenêtre de mesure. La figure 82 présente le cas d'une prédiction polynomiale du 14<sup>e</sup> ordre avec en bleu la mesure et en rouge le modèle théorique.

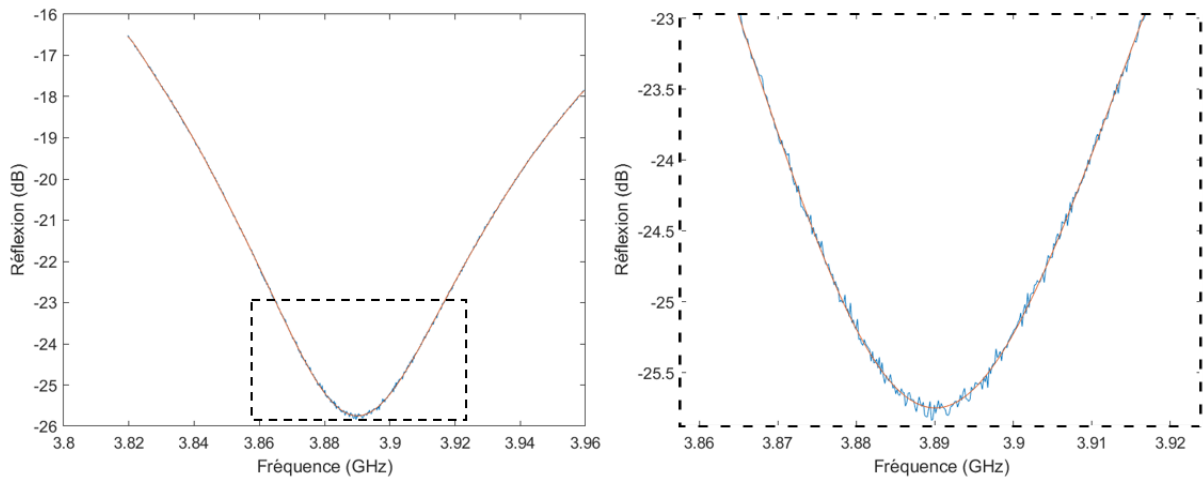


Figure 82 : Méthode de post-traitement basée sur l'amplitude

Cette méthode nécessite aussi un paramétrage de la fenêtre spectrale de données mais l'ajustement est plus aisé que dans le cas de la phase. En reprenant l'exemple de référence (figure 76), nous pouvons affirmer que la méthode de traitement basée sur l'amplitude permet d'obtenir des résultats dynamiques plus fiables comme le montre la figure 83.

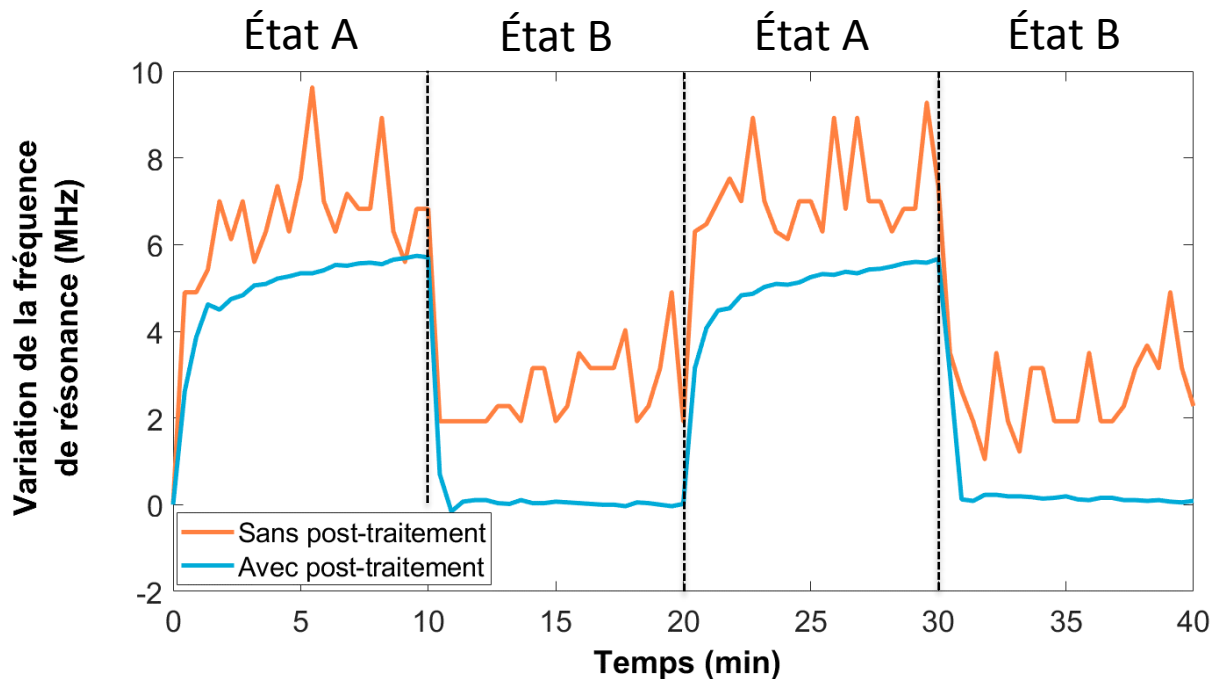


Figure 83 : Variation de la fréquence de résonance avant et après post-traitement basé sur l'amplitude

Comme pour la méthode basée sur la phase, le post-traitement présenté dans cette partie améliore de manière significative les résultats de mesures. Afin de déterminer la méthode la plus efficace, les deux post-traitements (PT) sont comparés sur la figure 84.

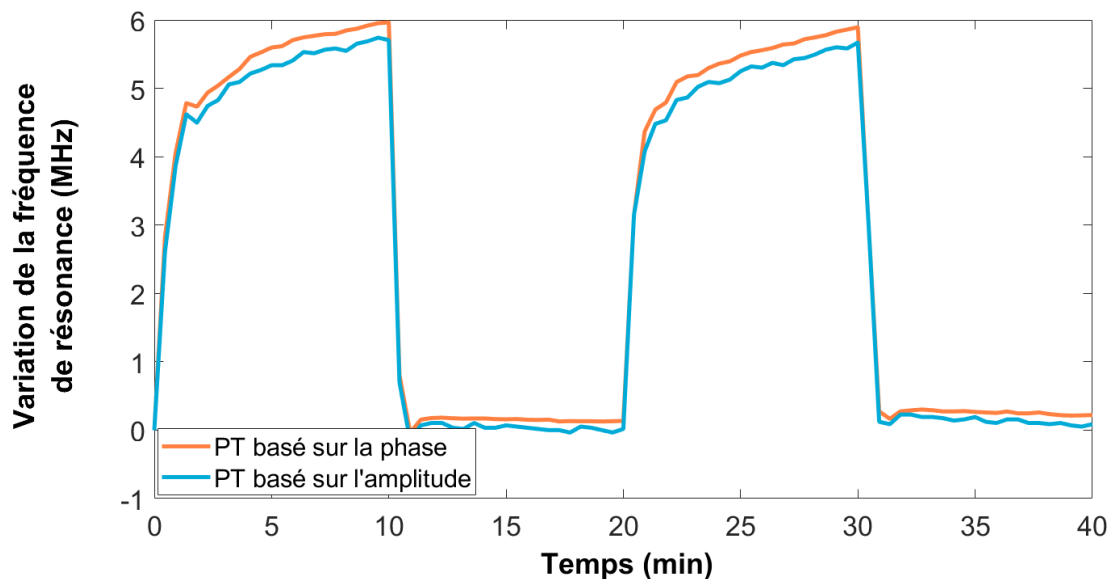


Figure 84 : Comparaison entre la méthode de post-traitement basée sur la phase et l'amplitude

La méthode basée sur l'amplitude (courbe bleue) possède des fluctuations plus importantes que celle basée sur la phase (courbe orange) ce qui la rend moins précise. En revanche, celle-ci est plus robuste au bruit et aux réponses de mauvaise qualité. Elle sera ainsi choisie dans les cas où la méthode basée sur la phase ne permettra pas de traiter nos mesures.

Après avoir décrit les méthodes de post-traitement utilisées, nous présentons ci-après la méthode d'analyse différentielle utilisée dans l'analyse des résultats de mesures.

### III.3.5. Analyse différentielle

Lors d'une mesure, que ce soit en condition de laboratoire ou réelle, la fréquence de résonance  $f_0$  du dispositif sensibilisé à la présence d'une espèce chimique est perturbée par des phénomènes extérieurs à la cible. Ces effets indésirables, pouvant être liés à une variation de pression, de température, d'humidité, etc., engendrent une dérive de  $f_0$ , c'est-à-dire un décalage de cette dernière dans le temps. L'ajout d'une référence, c'est-à-dire un circuit identique à la voie sensible mais qui n'a pas été sensibilisé, permet de mesurer ces influences non désirées. En procédant à une différence de la variation de  $f_0$  entre les deux voies, il est possible de corriger ces effets indésirables lors de l'analyse. Dans le cas où la référence est inexploitable, il est également possible de déterminer la dérive dans le temps à partir de la voie sensible. Pour ce faire, il suffit d'extraire la variation de fréquence mesurée à différents moments de la mesure correspondant à un état similaire (ou état de référence). Dans notre cas, l'état de référence correspond à celui obtenu après 10 minutes sous diazote. Nous avons constaté qu'au cours de nos études, la dérive était linéaire dans le temps sans que nous puissions parfaitement l'expliquer.

Après avoir décrit la méthode d'analyse différentielle, nous présentons ci-après les prototypes fabriqués des capteurs en anneau, demi-onde, et interdigité ainsi que leurs réponses sous toluène, éthanol, et humidité.

### III.4. Fabrication et caractérisation du capteur en anneau

#### III.4.1. Fabrication

Le capteur en anneau est présenté après fabrication, sur la figure 85 avec à gauche la voie de référence et à droite, la voie sensible.

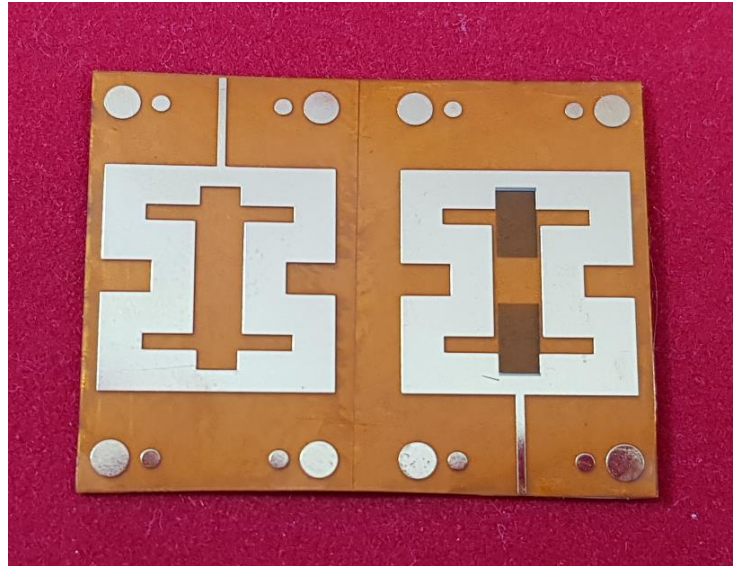


Figure 85 : Capteur en anneau fabriqué

La fabrication des anneaux résonants a rencontré plusieurs problèmes ayant affecté la suite de cette étude. Alors que nous avons commandé des circuits d'épaisseur de substrat de 200  $\mu\text{m}$ , nous avons constaté à la livraison, que celle-ci n'était finalement que de 100  $\mu\text{m}$ . Un tel changement engendre une modification de l'impédance caractéristique des lignes de 50 à 31  $\Omega$ . Le comportement fréquentiel des circuits est différent de celui prévu lors de la conception, le dispositif n'est plus optimisé. Comme nous l'avons expliqué dans la partie III.2.1, la mesure est réalisée à l'aide d'une cellule hermétique basée sur le principe de mise en contact direct entre ses accès et les résonateurs. En l'état, l'écart de 100  $\mu\text{m}$  sur l'épaisseur du substrat empêche tout contact entre le circuit et les sources d'excitation et par conséquent toute mesure. Pour remédier à ce problème, la solution retenue a consisté à ajouter un plan de masse adhésif au dos des circuits afin de combler les 100  $\mu\text{m}$ . Les mesures ont pu ensuite être réalisées sans problème de contact entre les accès et le circuit. Ces plans de masse posent cependant un autre problème car aucune caractérisation de la partie adhésive ainsi que du cuivre n'ont jamais été réalisées. Ainsi, cette solution permet de réaliser des mesures sous gaz mais complexifie grandement l'étape de rétro-simulation permettant de déterminer la variation de conductivité sous gaz.

Nous avons aussi rencontré des problèmes lors du dépôt du PEDOT:PSS-MWCNT. Nous rappelons que l'optimisation des dimensions de l'anneau est basée sur les résultats de fabrication et de mesure obtenus dans le projet ANR CAMUS, et notamment de l'épaisseur de PEDOT considérée à 0,6  $\mu\text{m}$  (pour obtenir une conductivité voisine de  $50 \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ). Dans ce travail de thèse, les circuits ont été optimisés avec ces valeurs.

La mesure de l'épaisseur des stubs de PEDOT:PSS-MWCNT obtenue à l'aide d'une mesure par MEB est présentée sur les figures 86 et 87. Pour davantage de clarté, la zone présentée

est située au niveau de la superposition du PEDOT:PSS-MWCNT avec le cuivre, dans le sens de la longueur du stub.

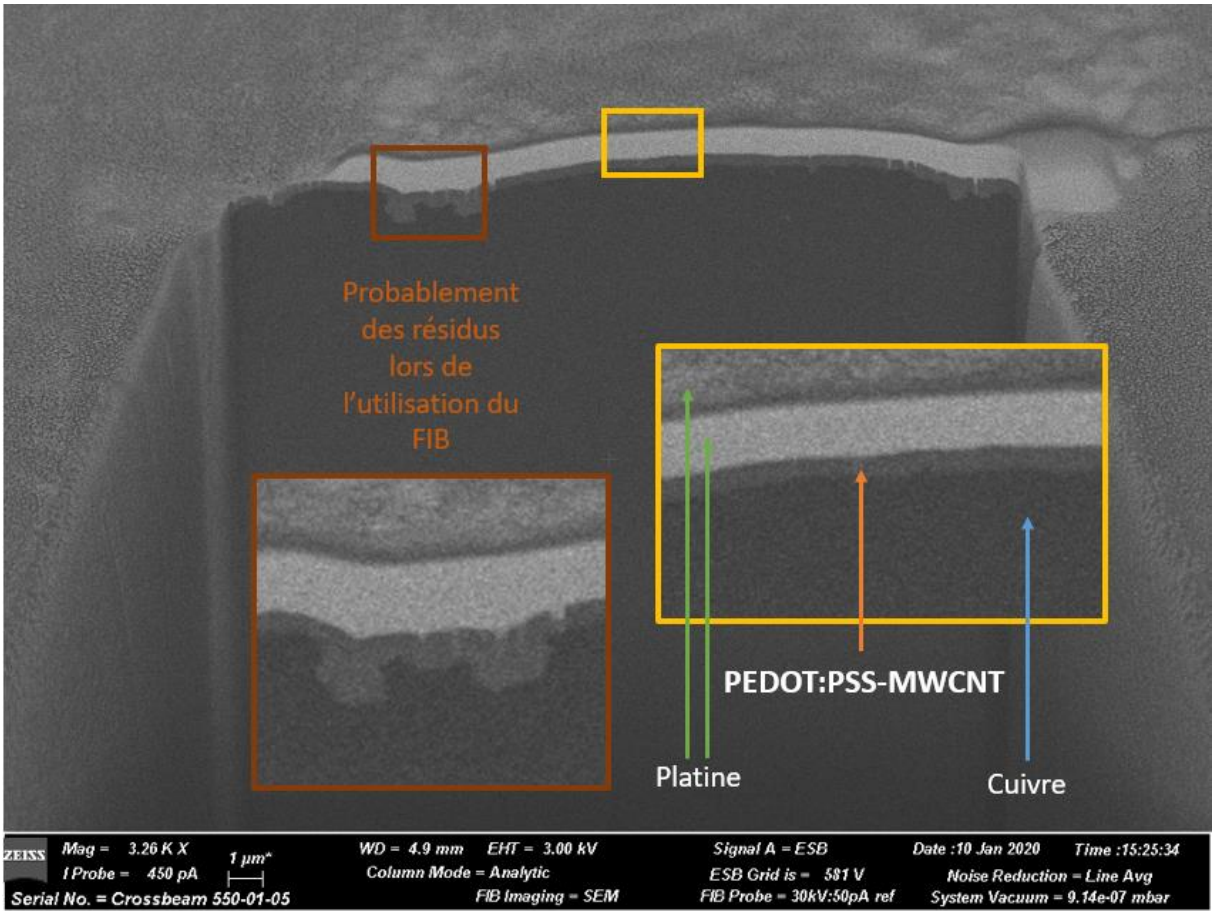


Figure 86 : Image MEB d'une cavité creusée par FIB sur le capteur en anneau



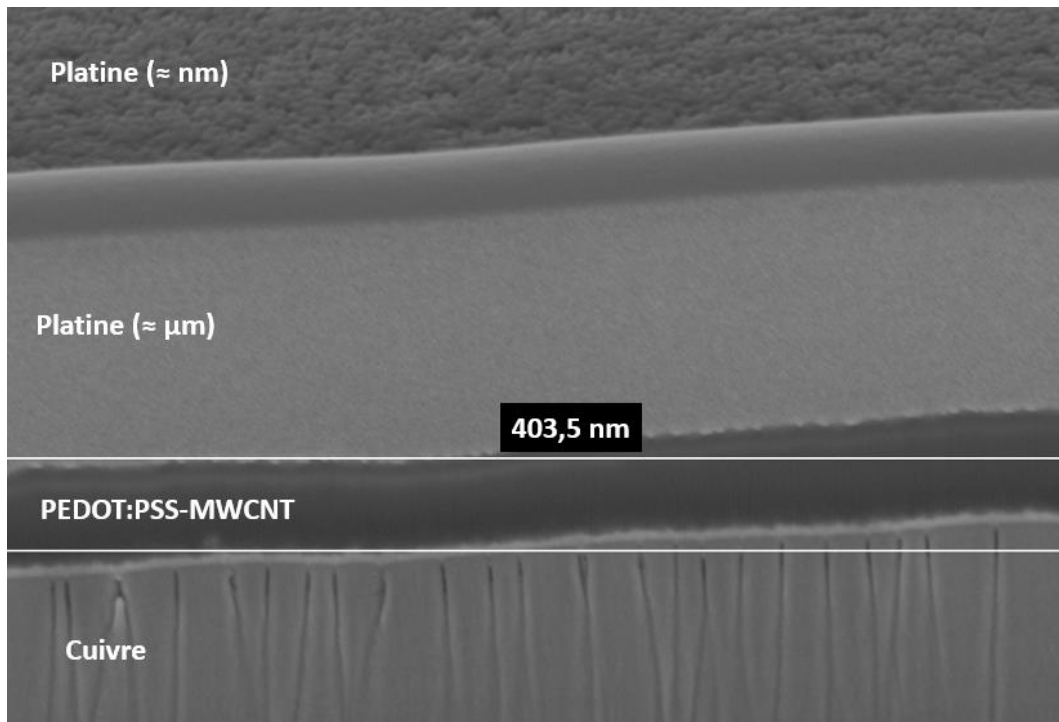


Figure 87 : Mesure de l'épaisseur de PEDOT:PSS-MWCNT déposé sur les capteurs en anneau

L'épaisseur mesurée de PEDOT:PSS-MWCNT est ainsi de  $0,4 \mu\text{m}$  soit  $0,2 \mu\text{m}$  de moins que dans les simulations de l'anneau. La conséquence directe est une diminution de la conductivité (estimée) passant de  $50 \cdot 10^3$  à  $42 \cdot 10^3 \text{ S.m}^{-1}$ . En considérant une augmentation de 10% de la conductivité du PEDOT:PSS-MWCNT sous gaz, nous estimons par simulation que la variation de la fréquence de résonance passe de 19 à 20 MHz. La différence d'épaisseur n'a donc pas d'effet notable.

Le dépôt du PEDOT:PSS-MWCNT a aussi rencontré des problèmes. La figure 88 présente une image au microscope d'un stub de PEDOT:PSS-MWCNT. Sur cette photo, nous observons, de manière régulière sur la longueur du stub, des coupures sur toute la largeur de la structure.

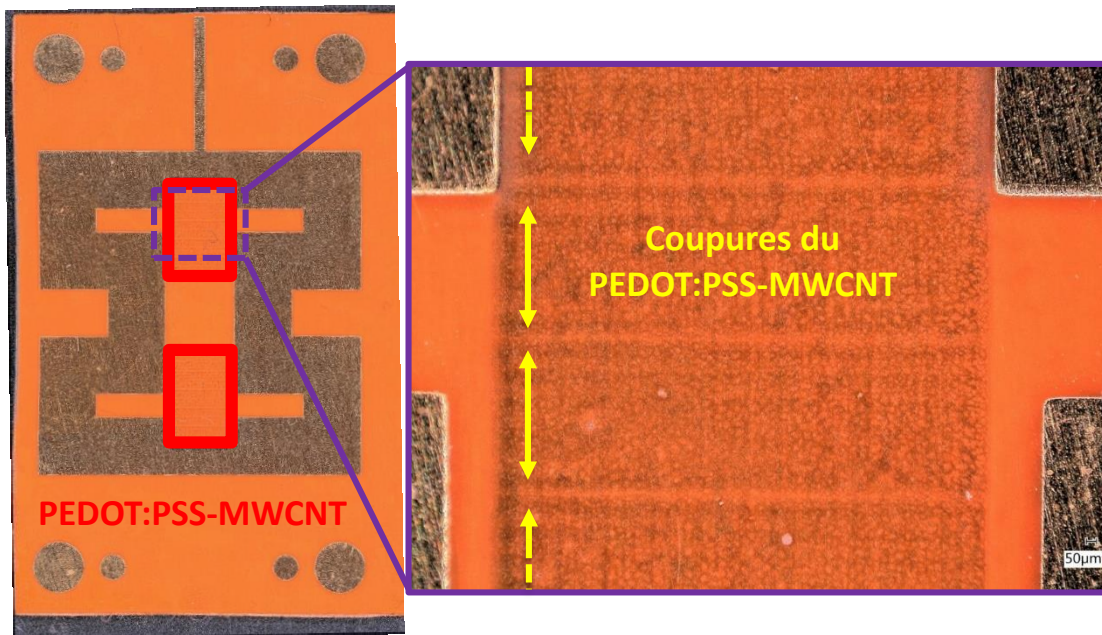


Figure 88 : Image microscope des stubs de PEDOT:PSS-MWCNT et mise en avant des défauts de fabrication

Lors d'une nouvelle campagne de dépôt de PEDOT:PSS-MWCNT, l'objectif était de monter en épaisseur jusqu'à atteindre 2  $\mu\text{m}$ . Le but était d'étudier l'influence éventuelle sur la variation de conductivité lors des mesures sous gaz. Dans ces conditions, une mesure profilométrique a été réalisée, comme présenté sur la figure 89.

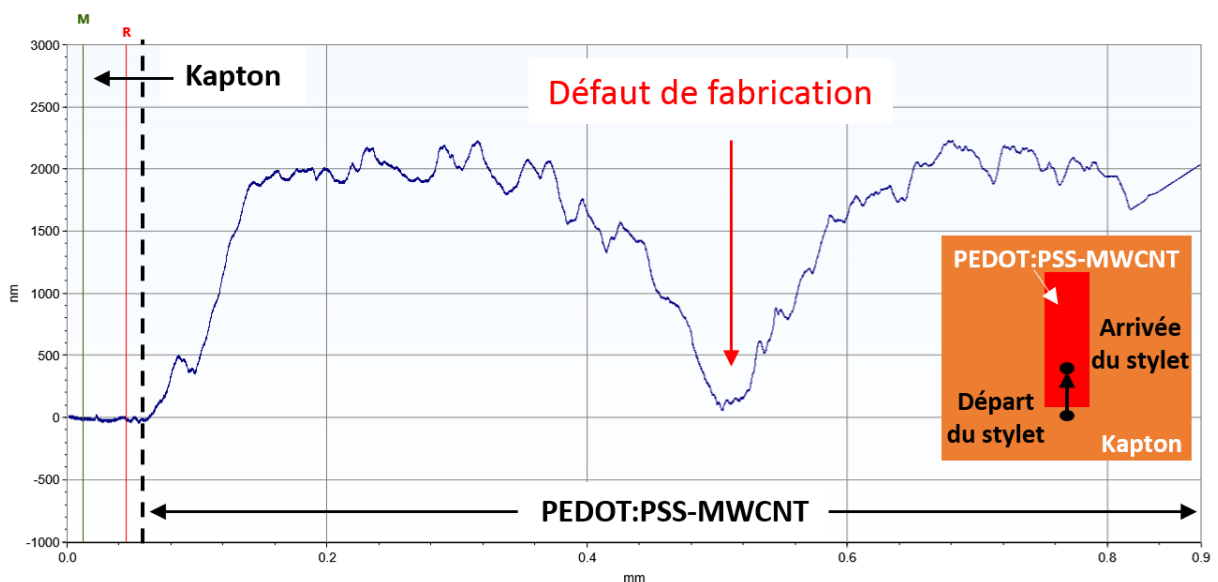


Figure 89 : Mesure profilométrique d'un stub de PEDOT:PSS-MWCNT avec des défauts de fabrication

Cette mesure permet de montrer que, dans la zone où les défauts apparaissent, l'épaisseur de PEDOT:PSS-MWCNT est pratiquement nulle ce qui signifie que la longueur équivalente de

nos stubs est très fortement réduite. Or lors de la phase d'optimisation en sensibilité du résonateur, la longueur s'est avérée être un paramètre déterminant.

Afin d'estimer l'influence de ces coupures, une simulation a été réalisée en supposant une longueur de PEDOT:PSS-MWCNT de 0,5 mm, soit la longueur avant la première coupure. Les résultats sont présentés sur la figure 90.

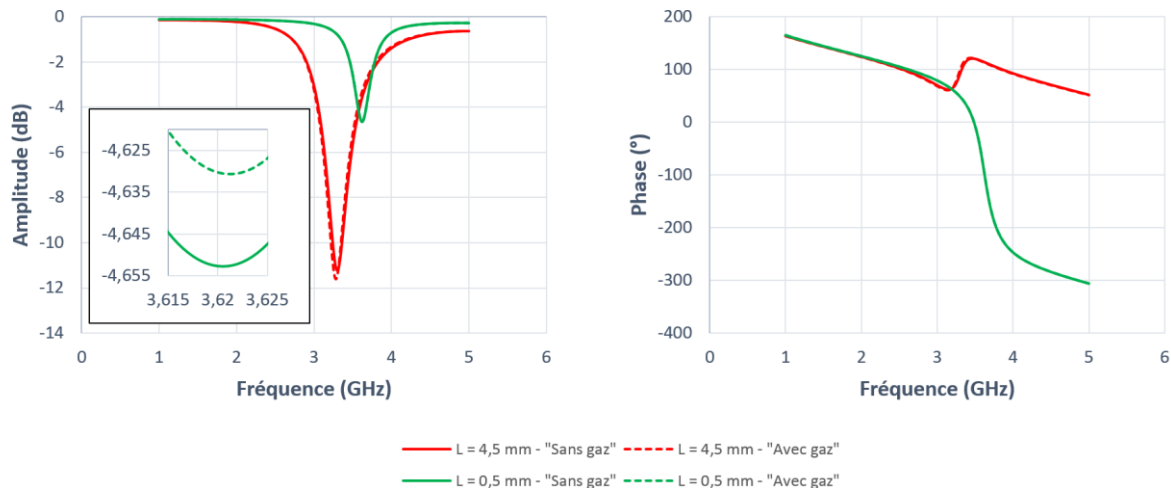


Figure 90 : Simulation de l'anneau pour une longueur de PEDOT:PSS-MWCNT de 0,5 mm

La fréquence de résonance de la voie sensible de longueur de PEDOT:PSS-MWCNT égale à 0,5 mm (courbe verte) est de 3,621 GHz tandis qu'elle est de 3,301 GHz pour une longueur de 4,5 mm (courbe rouge). Cette différence de fréquence s'explique par une modification de la longueur physique du circuit. Alors que la variation en fréquence du circuit optimisé, avec une longueur de PEDOT:PSS-MWCNT de 4,5mm, est de 19 MHz, celle d'un circuit avec une longueur de PEDOT:PSS-MWCNT de 0,5 mm est de 1 MHz. Le capteur a donc perdu sa sensibilité.

L'ensemble des défauts de fabrication présentés dans cette partie III.4.1 rend caduque l'optimisation effectuée. La partie suivante traite des résultats de mesure effectuée sous gaz.

### III.4.2. Caractérisation sous gaz et sous humidité

Trois vapeurs ont été mesurées lors de cette campagne de caractérisation : le toluène, l'éthanol, et l'eau.

#### III.4.2.1. Caractérisation de l'éthanol

La figure 91 présente la mesure statique du dispositif mesuré au début de cette étude, sous diazote.

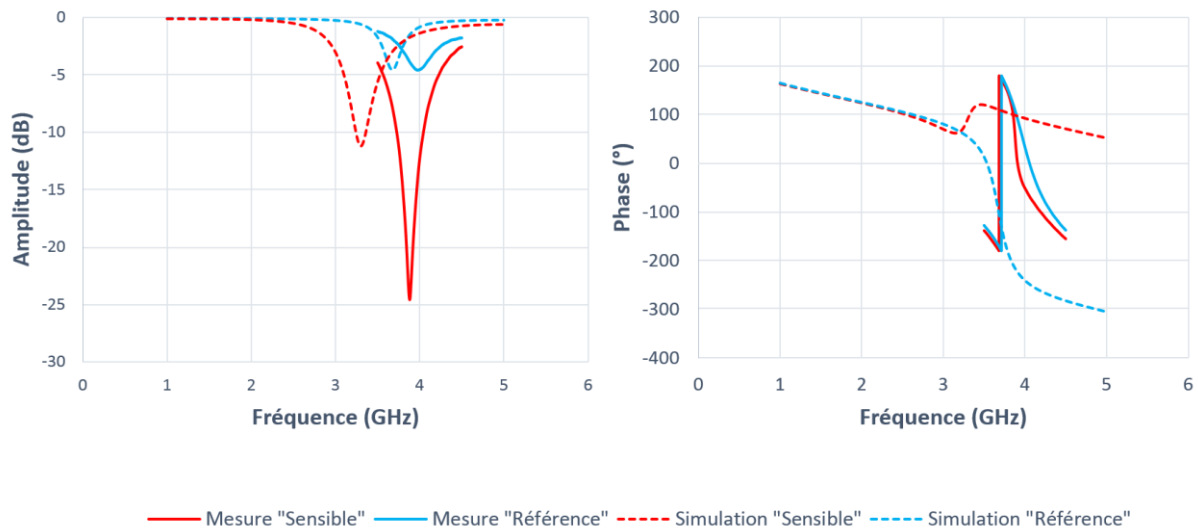


Figure 91 : Mesure statique du capteur en anneau sous diazote

En condition ambiante, la fréquence de résonance de la voie sensible est mesurée à 3,882 GHz tandis qu'elle avait été simulée à 3,301 GHz. La voie de référence est quant à elle mesurée à 3,975 GHz contre 3,676 GHz en simulation. Les différences entre simulation et mesure s'expliquent par les problèmes rencontrés lors de la fabrication du capteur et décrits dans la partie III.4.1. Nous avons eu alors à faire un choix entre analyser cette structure à l'aide de rétro-simulations ou se concentrer sur l'étude d'une nouvelle fabrication. Compte tenu de la complexité à rétro-simuler les résultats de cette première étude du fait de l'absence de données concernant le plan de masse adhésif et d'une rugosité de PEDOT:PSS-MWCNT importante, il a été décidé de se concentrer sur une nouvelle étude qui permettrait d'obtenir des résultats exploitables et bien plus fiables à travers notamment une nouvelle structure.

Les résultats de mesures dans le projet ANR CAMUS indiquent que sous éthanol, la conductivité du PEDOT:PSS-MWCNT augmente ce qui se traduit par une diminution de la fréquence de résonance de la voie sensible. Au contraire, lors d'une phase de « séchage » correspondant aux étapes à « 0 ppm », la cellule retourne dans ses conditions de référence et donc, la fréquence de résonance ré-augmente.

L'anneau a été mesuré après une phase de séchage au diazote sur une durée de 180 minutes. La séquence consiste en une succession de 10 minutes des concentrations suivantes : 0 ppm, 500 ppm, 0 ppm, 500 ppm, 0 ppm, 1000 ppm, 0 ppm, 1000 ppm, 0 ppm, 1300 ppm.

L'anneau a été mesuré après séchage à l'azote durant 180 minutes. La séquence mesurée est présentée sur la figure 92.

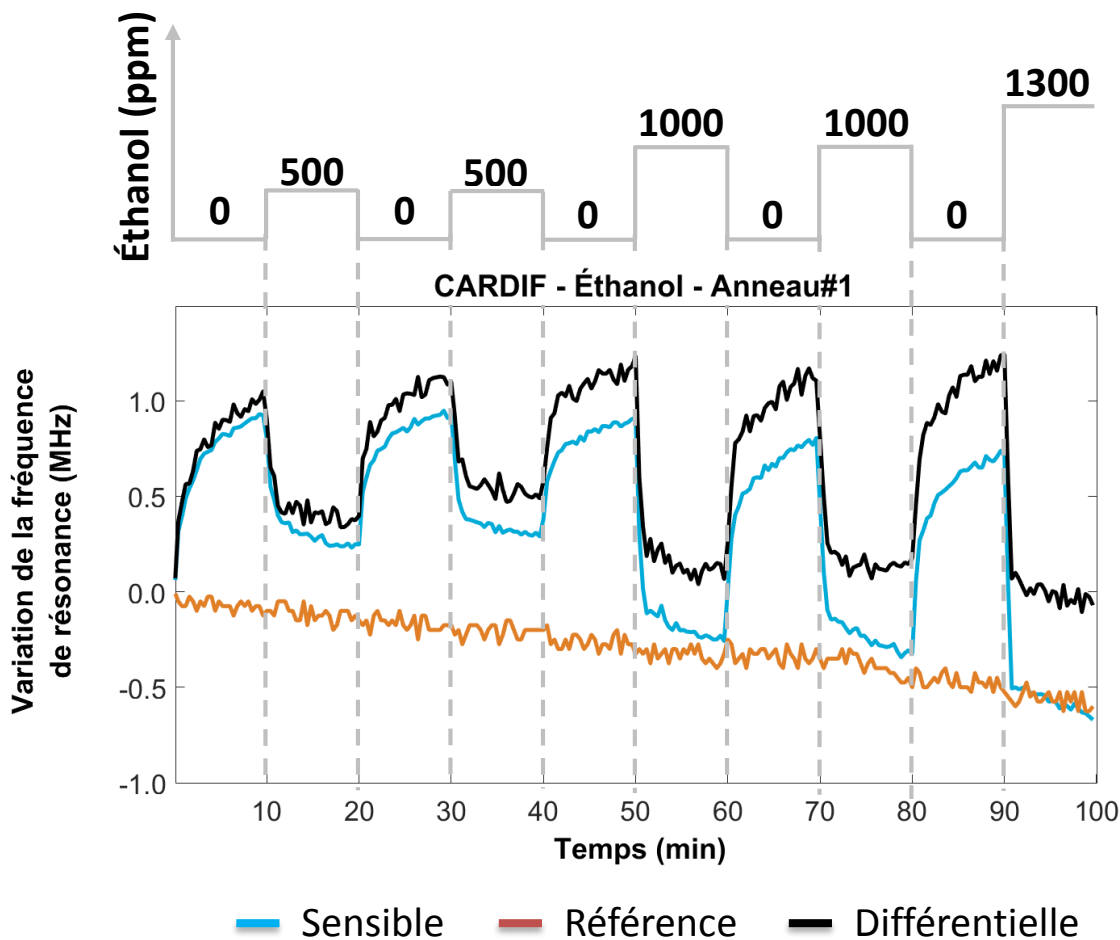


Figure 92 : Caractérisation sous éthanol du capteur en anneau

Le comportement de la voie sensible (bleue) est cohérent avec nos attentes. Lorsque du diazote (0 ppm) est envoyé dans la cellule, la fréquence de résonance du capteur en anneau augmente. Au contraire, en présence d'éthanol, la fréquence de résonance diminue. La voie de référence (orange) est indépendante des concentrations envoyées mais une dérive, que l'on suppose linéaire, est mesurée tout le long de la séquence. La dérive peut survenir pour de nombreuses raisons comme une évolution de la température, de l'humidité, de la pression, etc. La fréquence de résonance de la référence diminue de 670 kHz sur toute la période de la mesure (100min) ce qui correspond à une dérive de  $-6,7 \text{ kHz} \cdot \text{min}^{-1}$ .

En soustrayant cette dérive à la voie sensible, nous obtenons la réponse différentielle (noire) correspondant à la réponse de notre capteur. Sa sensibilité est présentée sur la figure 93.

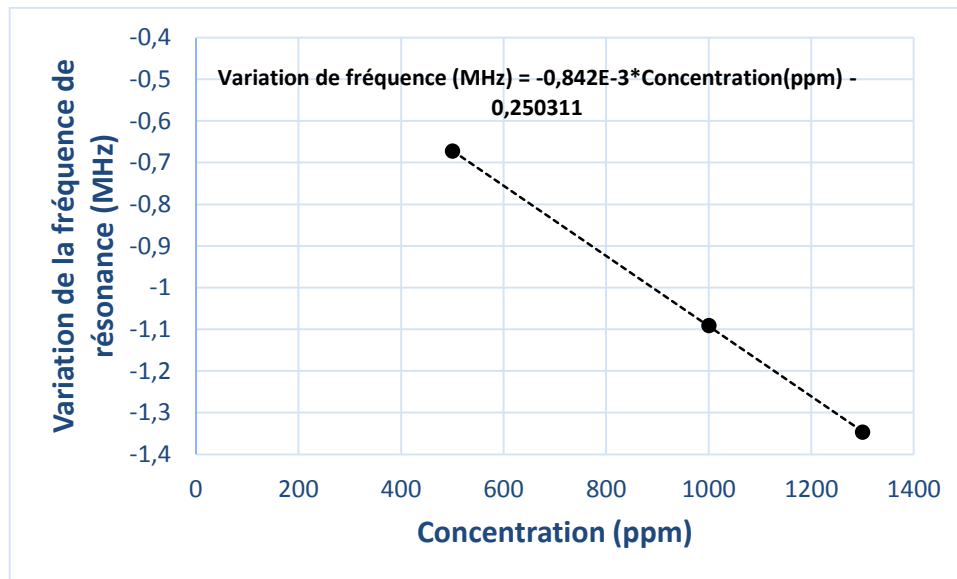


Figure 93 : Sensibilité du capteur en anneau lors de mesures sous éthanol

En présence d'éthanol, la sensibilité du capteur en anneau diminue de  $-0,842 \text{ kHz.ppm}^{-1}$ . En comparaison, le capteur capacitif du projet ANR CAMUS possède une sensibilité de  $-2,63 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  soit 3,12 fois plus que le capteur en anneau mesuré lors de cette campagne de caractérisation. La sensibilité espérée lors de la conception était quant à elle de  $-20,77 \text{ kHz.ppm}^{-1}$ . Compte tenu des nombreux problèmes rencontrés lors de la fabrication, il n'a pas été possible de mener une campagne de rétro-simulation satisfaisante face aux incertitudes de fabrication (dimensions des éléments, épaisseur des couches, propriétés réelles, etc.). Néanmoins, ces défauts permettent d'expliquer la différence entre les résultats attendus et ceux obtenus.

Afin de poursuivre la comparaison avec les résultats du projet ANR CAMUS, une étude sous toluène a été réalisée.

#### III.4.2.2. Caractérisation du toluène

De même que pour l'éthanol, les mesures réalisées dans le projet ANR CAMUS ont montré qu'en présence de toluène, la conductivité du PEDOT:PSS-MWCNT augmente ce qui entraîne une diminution de la fréquence de résonance de la voie sensible.

L'anneau a été mesuré après une phase de séchage au diazote sur une durée de 180 minutes. La séquence mesurée, présentée sur la figure 94, consiste en une succession de 10 minutes des concentrations suivantes : 0 ppm, 500 ppm, 0 ppm, 500 ppm, 0 ppm, 1000 ppm, 0 ppm, 1000 ppm, 0 ppm, 1300 ppm.

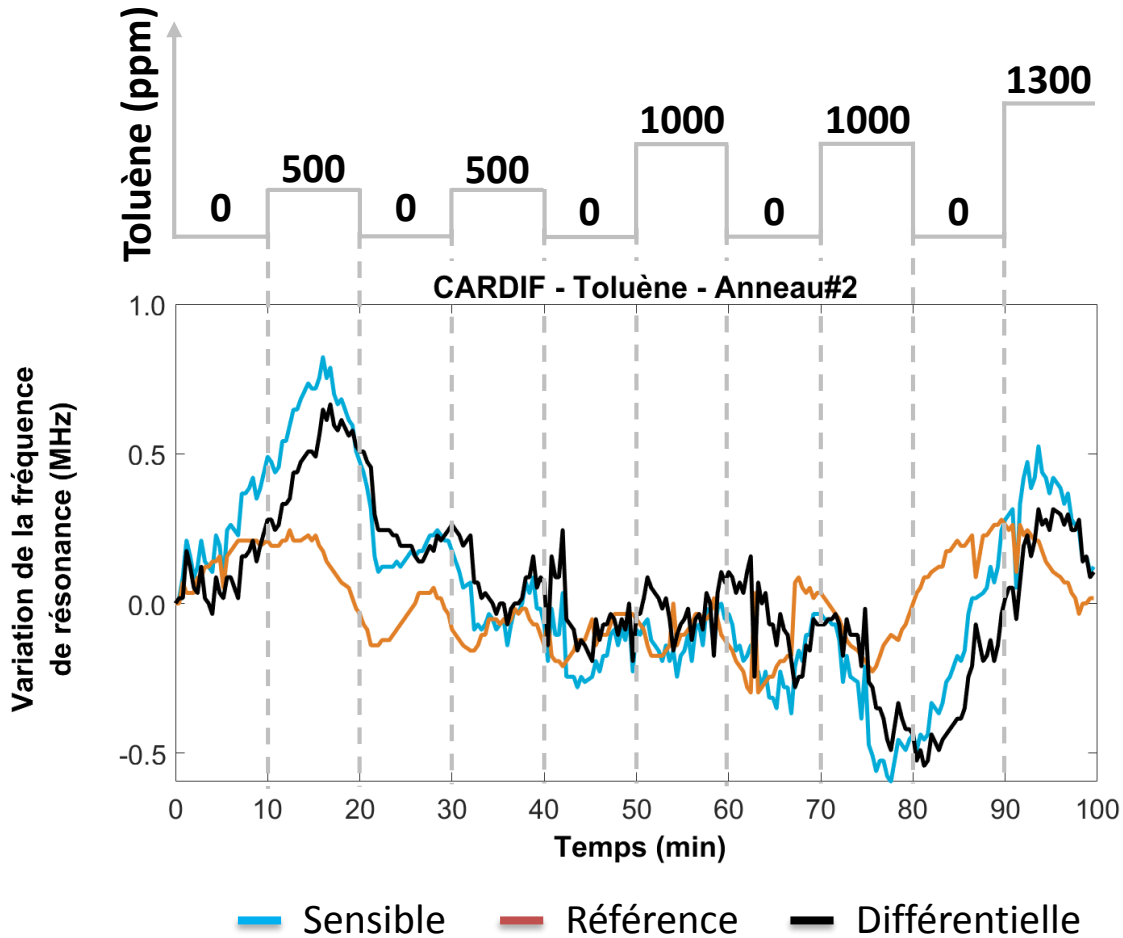


Figure 94 : Caractérisation sous toluène du capteur en anneau

Le comportement de la voie sensible, présentée en bleu, ne correspond pas aux résultats attendus puisque la variation de fréquence varie indépendamment des concentrations envoyées. La voie de référence, présentée en orange, possède un comportement similaire à la voie sensible avec des niveaux de variation plus faible. La différence entre ces deux voies, présentée en noir, doit nous permettre d'obtenir le comportement réel du capteur tenant compte de la dérive (liée à la variation de pression, température, humidité au cours de la mesure). La voie sensible n'ayant pas réagi à la présence de toluène, il est donc normal que la réponse différentielle ne nous apporte aucune information.

Aucune conclusion concernant la capacité du capteur en anneau à détecter du toluène ne peut être tirée de cette mesure puisqu'aucune des voies ne suit les concentrations envoyées. Ces résultats s'expliquent par les différents problèmes rencontrés lors de la fabrication et décrits dans la partie III.4.1.

L'humidité est un perturbateur omniprésent en condition ambiante pouvant affecter la fréquence de résonance de nos circuits ainsi que leurs sensibilités. Afin d'en mesurer l'ordre de grandeur, une étude complémentaire est présentée dans la suite de ces travaux. À terme, avec un générateur de vapeur le permettant, une étude de sensibilité pourra être effectuée lors des mesures sous gaz (éthanol, toluène, etc.) selon différents niveaux d'humidité.

### III.4.2.3. Mesure sous humidité

Les séquences de mesure réalisées dans cette étude consistent à générer un flux de diazote constant sur une durée de 180 minutes pour obtenir un état « sec » dans la cellule ainsi que pour éliminer les impuretés à la surface du dispositif à caractériser. Ensuite, une succession de 10 minutes de diazote et d'humidité sont générées pour une durée d'expérience totale de 100 minutes. Les phases sous diazote correspondent à un état de référence qui nous permettent de comparer les différentes concentrations entre elles. La séquence d'humidité devait initialement être composée de deux étapes de 28 %RH (humidité relative « HR » ou « RH » en anglais), suivie d'une deuxième phase à 35 %RH (deux fois) puis d'une dernière phase à 45 %RH. Cependant, suite à cette expérience, les vérifications réalisées à l'aide d'un capteur commercial ont montré que l'étalonnage sur lequel reposait notre estimation d'humidité relative n'était plus valide. Toutefois, ces nouvelles mesures d'humidité générées nous ont permis de constater une différence de 17 %RH entre l'état de référence et la limite du générateur. Cette vérification n'a pu être effectuée avant la caractérisation de notre dispositif sous humidité car le capteur commercial devant servir de référence était défaillant.

Les résultats de mesures présentés sur la figure 95 correspondent à 5 alternances d'état alternant entre référence et saturation.

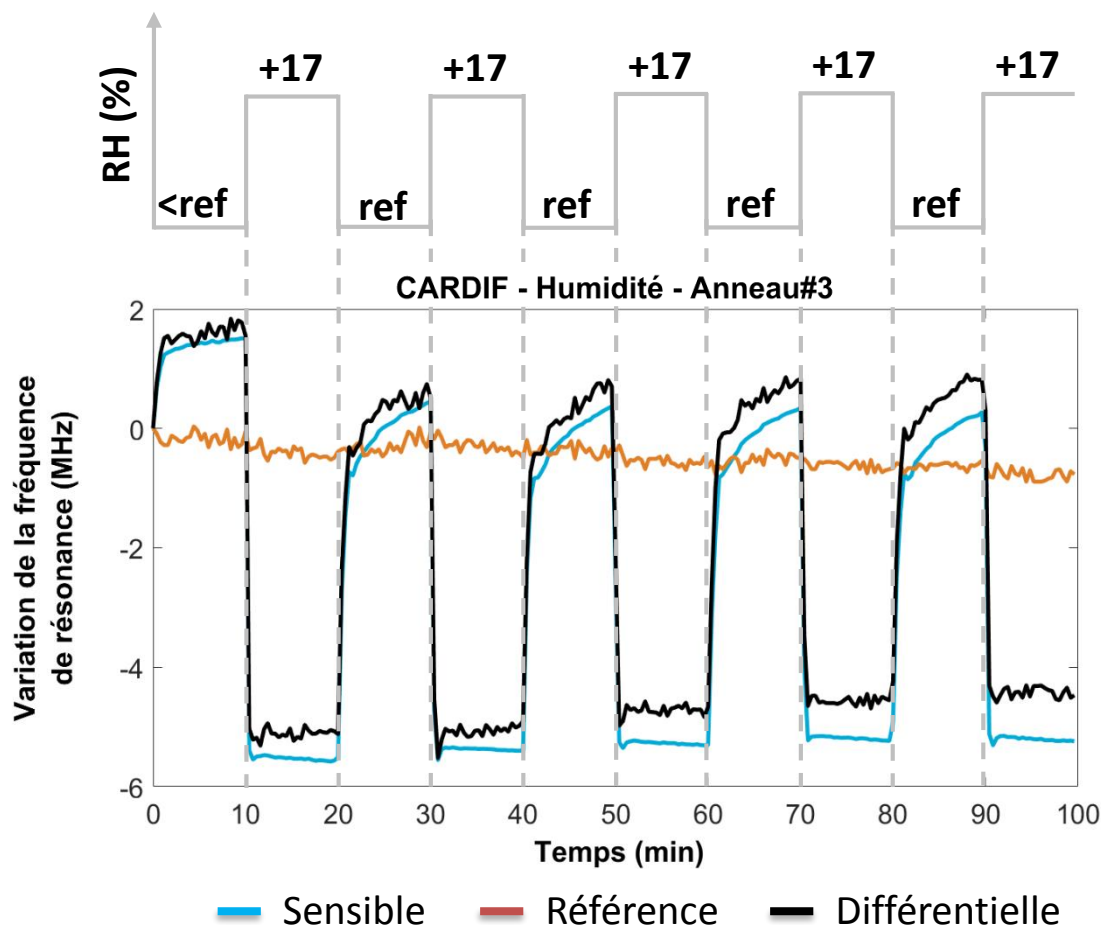


Figure 95 : Caractérisation sous humidité du capteur en anneau



Les mesures réalisées sous vapeur d'eau permettent d'obtenir des résultats significatifs. La fréquence de résonance de la voie sensible diminue de 6 MHz lorsque l'humidité dans la cellule augmente de 17 %RH avec un temps de réponse de 1 minute et 12 secondes. Les successions de concentrations permettent de mettre en évidence la répétabilité de la mesure sur un même dispositif. Une dérive de 1 MHz est mesurée sur la voie de référence après 100 minutes de mesure. Ces résultats sont d'autant plus intéressants que le capteur est sous optimisé suite aux problèmes de fabrication. Les films de PEDOT:PSS sont connus pour être sensibles à des environnements humides en raison de la nature hygroscopique (qui absorbe l'humidité de l'air) du PSS qui joue à la fois le rôle de contre-ion, c'est-à-dire d'ion qui, une fois ajouté à un autre permet d'obtenir un ensemble électriquement neutre, et d'agent dispersant aqueux. De plus, selon la concentration de PEDOT par rapport à celle de PSS, l'humidité ambiante peut avoir des effets opposés sur la conductivité du film [188]. Dans notre cas, le PSS gonfle en présence de vapeur d'eau. Ceci favorise la ségrégation et la percolation des nanodomains de PEDOT et a pour effet d'augmenter la conductivité du film de PEDOT. Ceci est en accord avec le phénomène de saturation observé lorsque le taux d'humidité augmente et ce, dû à l'excès de PSS hydrophile minoritaire. La sensibilité du capteur à l'humidité est ainsi de  $-352,94 \text{ kHz.RH}\%^{-1}$  soit  $-1,10 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  (cf. Annexe 1).

Cette étude met en lumière la forte sensibilité du PEDOT:PSS-MWCNT à l'humidité en comparaison avec l'éthanol. Sans problème de fabrication, on peut supposer que la sensibilité du capteur en anneau aurait été bien plus importante.

Après avoir présenté l'étude du capteur en anneau, nous décrivons dans la partie suivante les résultats de mesure du capteur demi-onde.

### III.5. Fabrication et caractérisation du capteur demi-onde en U

#### III.5.1. Fabrication

Le résultat de fabrication du capteur en U est présenté sur la figure 96 avec à gauche les références et à droite, les voies sensibles.

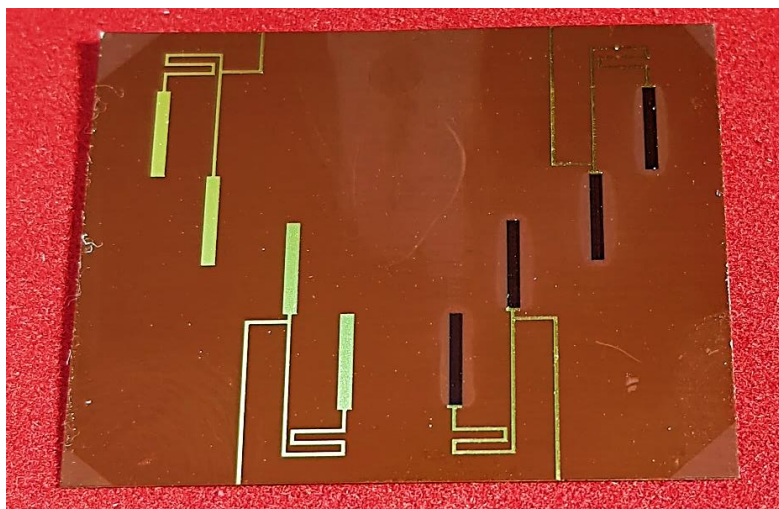


Figure 96 : Résultat de fabrication du capteur en U complet

La fabrication des capteurs en U s'est déroulée en deux temps, comme expliqué en partie II.2.1. Pour rappel, la partie en cuivre des résonateurs est fabriquée par l'entreprise BetaLAYOUT suivant une procédure industrielle. Cette étape de fabrication ne présente aucun problème particulier puisque la tolérance mesurée varie entre 0,6 à 12%.

La seconde étape consiste à imprimer par jet d'encre des stubs de PEDOT:PSS-MWCNT dans le but de transformer les résonateurs en voies sensibles. Cette dernière, réalisée par le CTTC, a rencontré différents problèmes concernant le positionnement des stubs, leurs épaisseurs, et le contact entre le matériau sensible et le cuivre. Enfin, des halos non désirés sont présents autour des motifs en PEDOT:PSS-MWCNT et nécessitent d'être étudiés. Ces différents points sont décrits dans la suite de cette partie.

### III.5.1.1. Positionnement des motifs en PEDOT:PSS-MWCNT

Le positionnement des motifs en PEDOT:PSS-MWCNT a dans un premier temps été analysé à partir de mesures optiques à l'aide du microscope numérique KEYENCE VHX-5000. Les figures 97 et 98 présentent les résultats de deux voies sensibles d'un même capteur.

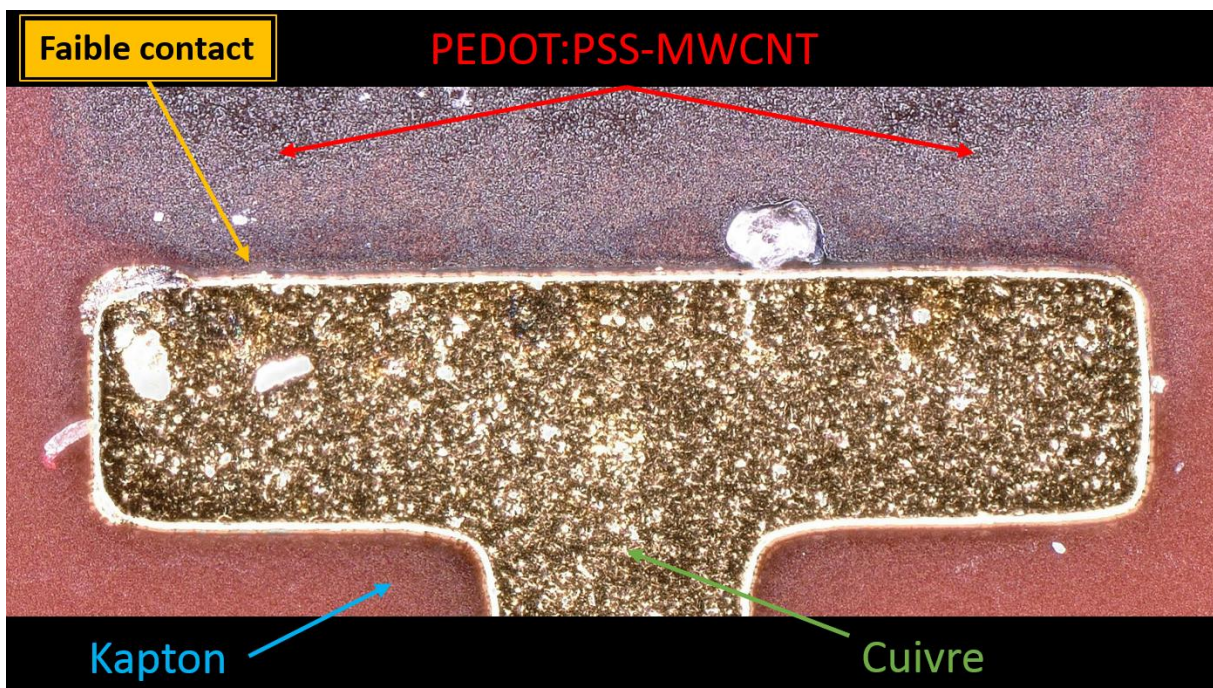


Figure 97 : Contact supposé « faible » du PEDOT:PSS-MWCNT avec le cuivre du résonateur en U

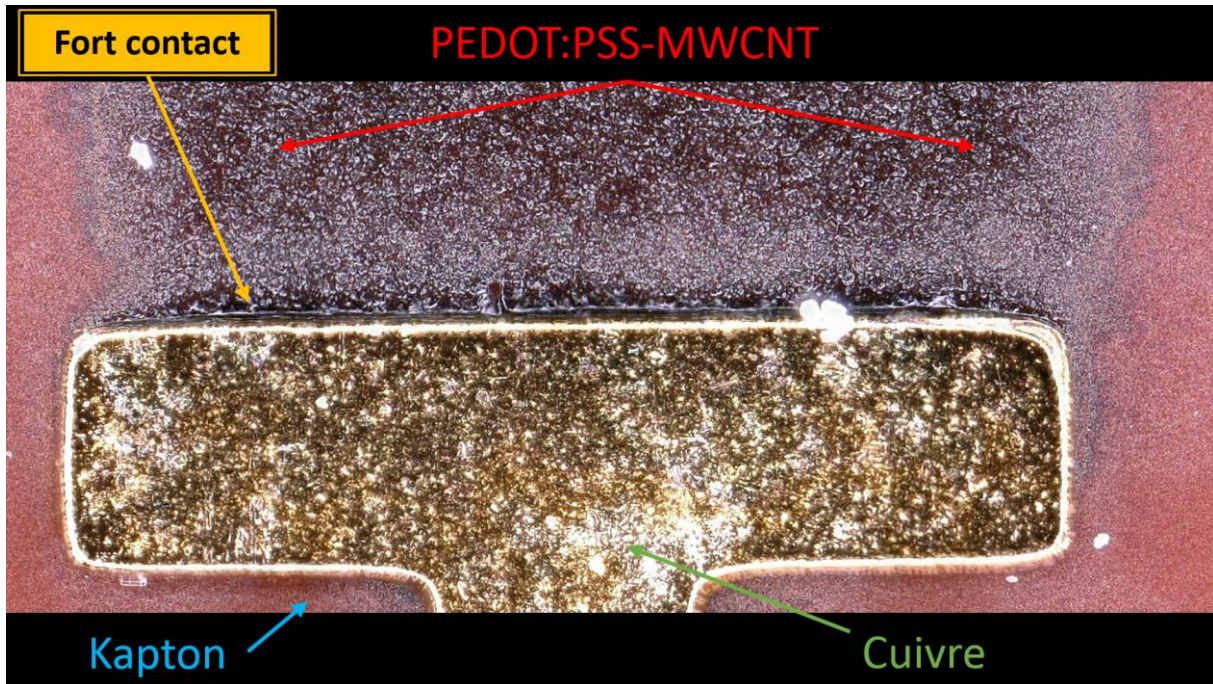


Figure 98 : Contact supposé « fort » du PEDOT:PSS-MWCNT avec le cuivre du résonateur en U

En observant l'intégralité des circuits fabriqués, nous constatons que tous possèdent une voie sensible où le PEDOT:PSS-MWCNT est superposé au cuivre tandis que pour la seconde, les deux matériaux semblent à peine en contact. Nous pouvons supposer que les quatre dépôts ont été réalisés au cours du même run de fabrication puisque le décalage entre les deux voies semble être le même pour tous les motifs. Un mauvais contact peut avoir une influence sur le comportement de la structure, c'est pourquoi une étude complémentaire a été réalisée.

### III.5.1.2. Problème de contact entre le cuivre et le PEDOT:PSS-MWCNT

#### III.5.1.2.1. Mesures optiques

Des mesures complémentaires ont été réalisées à l'aide d'un MEB dans l'objectif de confirmer celles effectuées avec le microscope numérique KEYENCE VHX-5000. Ainsi, la figure 99 présente la voie sensible avec un contact « faible »

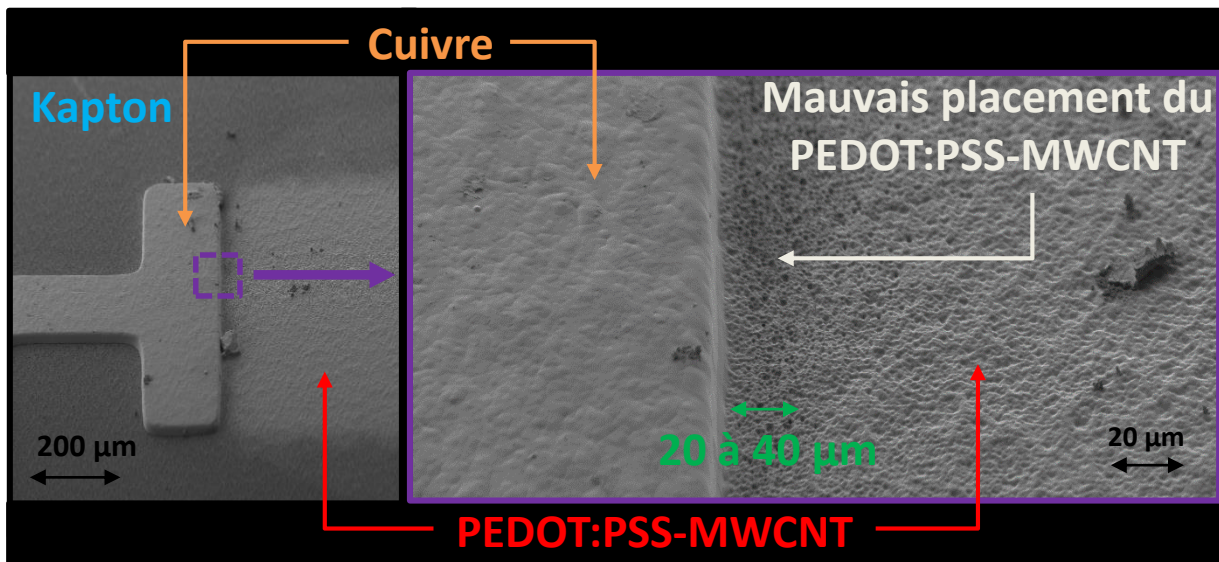


Figure 99 : Mesure MEB de la jonction entre le PEDOT:PSS-MWCNT et le cuivre d'un résonateur demi-onde

La mesure au MEB permet de confirmer qu'un contact existe entre le cuivre et le PEDOT:PSS-MWCNT. L'épaisseur de ce dernier semble cependant bien plus faible que sur le reste du motif sur une longueur comprise entre 20 à 40  $\mu\text{m}$ . La qualité du contact pouvant affecter nos résultats de mesures RF, nous avons décidé d'extruder, à l'aide d'un FIB, une zone à l'interface entre le cuivre et polymère sensible (figure 100).

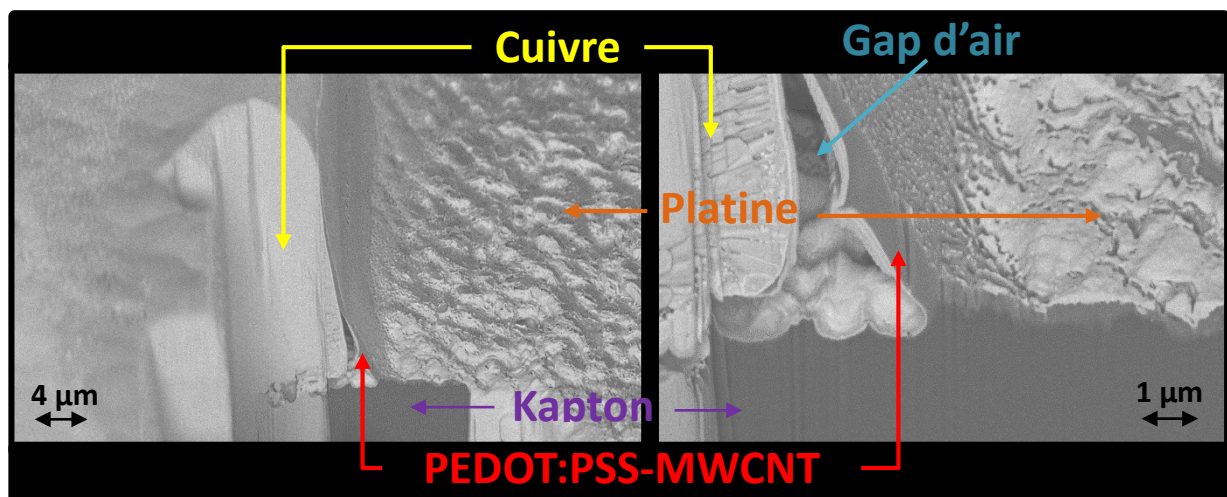


Figure 100 : Mesure MEB de la jonction entre le PEDOT:PSS-MWCNT et le cuivre d'un résonateur en U après découpe au FIB

Ainsi, nous observons un film de PEDOT:PSS-MWCNT d'une épaisseur de quelque centaines de nanomètres déposé le long de la paroi de cuivre. À son pied, le film de PEDOT:PSS-MWCNT se sépare du cuivre pour y laisser un gap d'air. Ainsi, le contact entre les deux matériaux, sur toute la surface du cuivre, n'est pas uniforme et le peu de matière

permettant le passage des électrons équivaut à introduire une résistance de contact dans notre modèle théorique.

La même analyse a été réalisée sur la voie où le contact entre le cuivre et le PEDOT:PSS-MWCNT semble « fort ». Contrairement à ce que la mesure sur microscope numérique KEYENCE VHX-5000 semblait indiquer (figure 98), la mesure au MEB fait apparaître un défaut de fabrication, comme présenté sur la figure 101.

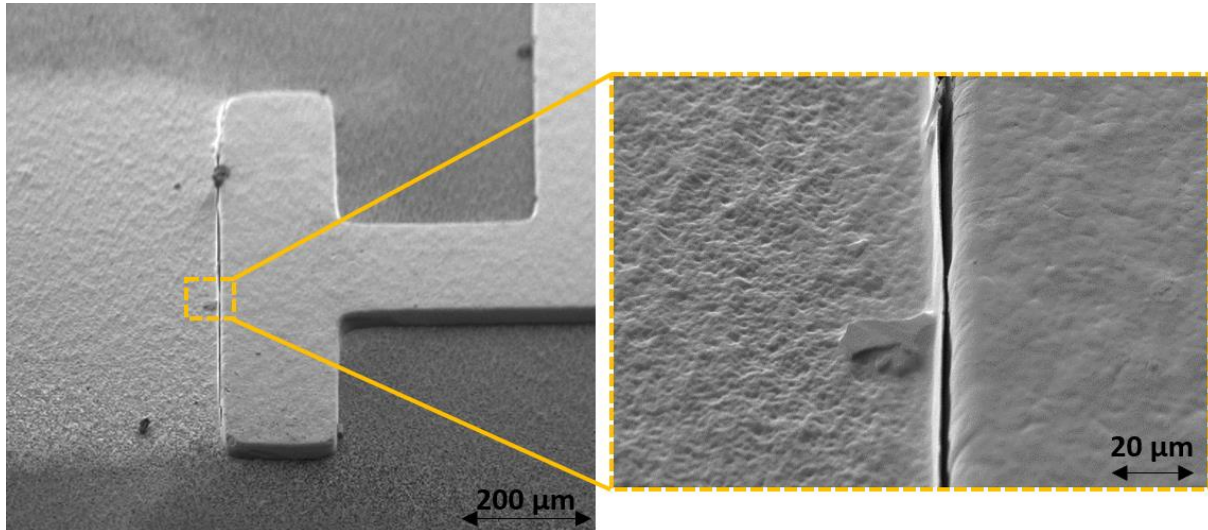


Figure 101 : Mesure MEB du contact entre le PEDOT :PSS-MWCNT et le cuivre du résonateur en U dans le cas où le contact semble « fort »

Un gap est présent entre le PEDOT:PSS-MWCNT et le cuivre sur une grande partie du motif ce qui peut entraîner une modification du comportement de la voie. Sans pouvoir garantir la raison d'un tel état, nous pouvons supposer que la séparation du PEDOT:PSS-MWCNT avec le cuivre fait suite à une différence de dilatation lors de la mise sous température lors de la fabrication. Également, il est possible que la déformation du kapton lors des différentes manipulations ait contribué à ces défauts.

La figure 102 présente la mesure de l'épaisseur du PEDOT:PSS-MWCNT au contact du cuivre.

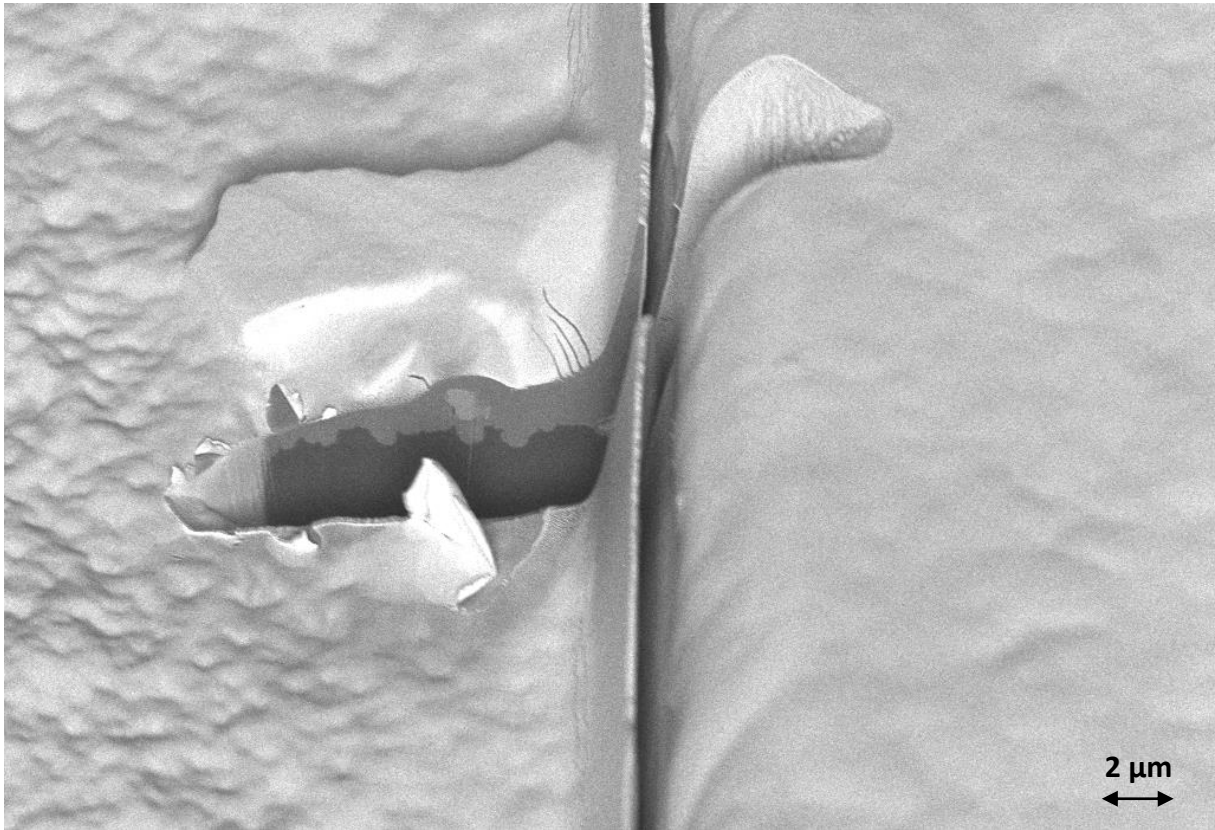


Figure 102 : Mesure MEB de la jonction entre le PEDOT :PSS-MWCNT et du cuivre du capteur en U lors d'un contact « fort »

Comme avec la voie avec un contact « faible », une fine épaisseur de quelques nanomètres de PEDOT:PSS-MWCNT remonte le long du cuivre. Cependant, dans le cas présent, l'épaisseur mesurée est bien plus importante avec une épaisseur maximum de 12  $\mu\text{m}$ , probablement due à un effet de capillarité. Cette épaisseur diminue ensuite rapidement jusqu'à converger vers l'épaisseur véritable du stub.

Ainsi, les deux voies sensibles sont toutes les deux potentiellement détériorée par un mauvais contact entre le PEDOT:PSS-MWCNT et le cuivre.

#### III.5.1.2.2. Conséquences

Afin d'observer si le mauvais contact entre le PEDOT:PSS-MWCNT et le cuivre pouvait influencer le comportement des voies sensibles, un renforcement à base de laque argent a été effectué à l'interface entre ces matériaux comme présenté sur la figure 103.

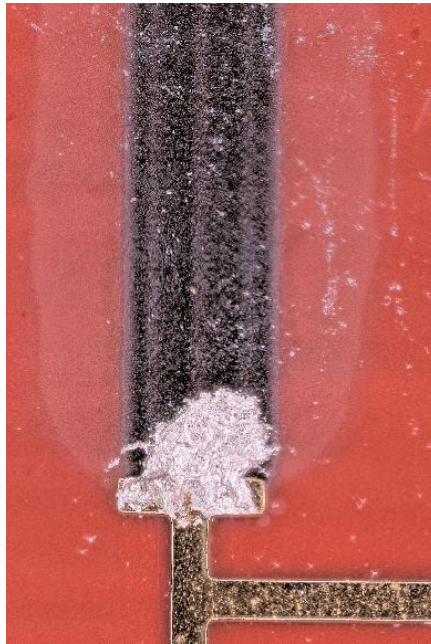
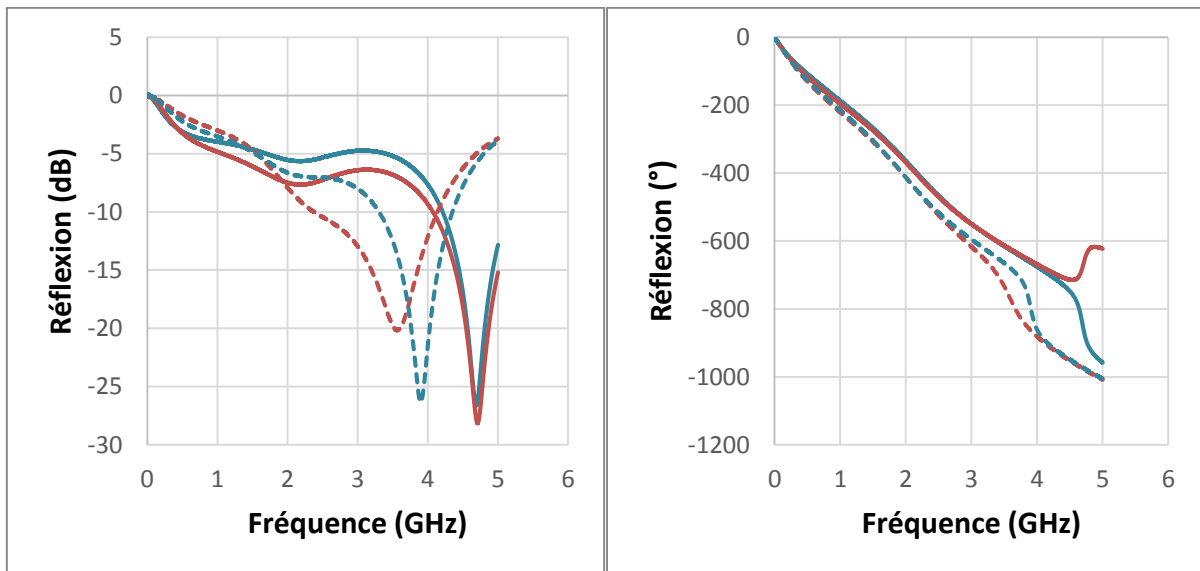


Figure 103 : Dépôt de laque argent entre le cuivre et le PEDOT:PSS-MWCNT

Les mesures des voies sensibles avec un contact « fort » et « faible » ont été réalisées entre 10 MHz et 5 GHz avec un pas de 625 kHz. Les résultats sont présentés avec et sans laque sur la figure 104.



— Voie sensible avec contact « faible »    — Voie sensible avec contact « fort »  
- - - Sans laque argent    - - - Avec laque argent

Figure 104 : Mesure des paramètres S de voies sensibles avant et après renfort des contacts entre le cuivre et le PEDOT :PSS-MWCNT

Sans laque, nous observons deux résonances à approximativement 2,18 GHz et 4,71 GHz pour les deux voies alors qu'en simulation, la fréquence fondamentale varie entre 2,54 et 3,62 GHz selon l'épaisseur de PEDOT:PSS-MWCNT. Ainsi, compte tenu des informations présentées, nous ne pouvons garantir si la résonance mesurée à 2,18 GHz est le mode fondamental du résonateur de la voie sensible ou si c'est une résonance parasite.

Pour vérifier que les réponses observées sur la figure 104 ne correspondent pas à la résonance de la partie cuivrée, nous avons rétro-simulé avec Ansys le circuit demi-onde sans PEDOT:PSS-MWCNT. Le résultat est présenté sur la figure 105.

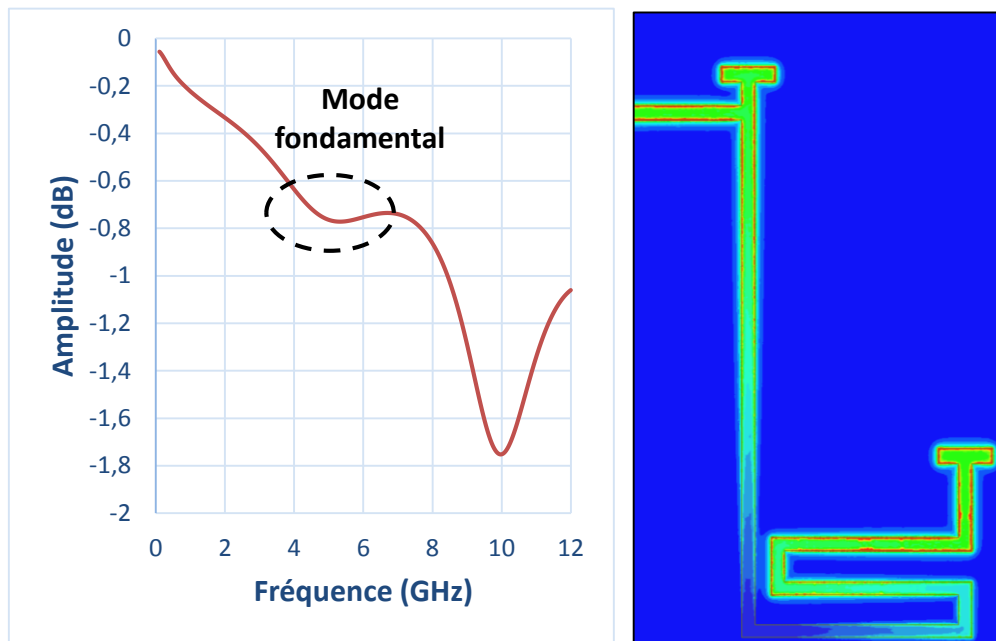


Figure 105 : Réponse du résonateur demi-onde sans PEDOT :PSS-MWCNT (gauche) et champ électrique du mode fondamental

En considérant un circuit sans PEDOT:PSS-MWCNT, c'est-à-dire ouvert à l'extrémité des taper, la fréquence de résonance du mode fondamental simulée est de 5,32 GHz. Cette fréquence est similaire au second mode observé sur la figure 104 mais l'amplitude simulée est de -0,77 dB tandis que nous obtenons approximativement -28 dB en mesure. La différence d'amplitude s'explique par la différence de couplage introduite par la présence, ou non, de PEDOT:PSS-MWCNT. Au vu de la différence entre les mesures (Fig. 104) et la rétro-simulation sans PEDOT:PSS-MWCNT (Fig.105), nous pouvons en conclure que la présence du matériau sensible influence bien le comportement du résonateur. Cependant, les problèmes de contact présentés sur les figures 96 et 98 semblent toutefois affecter nos résultats. En effet, après avoir renforcé le contact entre le PEDOT:PSS-MWCNT et le cuivre avec de la laque argent, nous observons une détérioration de la première résonance mais aussi un fort décalage en fréquence sur la seconde. Dans le cas où la voie avait un contact plus faible (bleu), la variation de fréquence mesurée est de 820 MHz tandis que la voie où le contact semblait plus fort (rouge), la fréquence a diminué de 1,2 GHz. Ainsi, nous pouvons en déduire que le mauvais contact entre le stub sensible et le cuivre impacte directement la



fréquence de résonance du résonateur en U ce qui complexifie fortement l'analyse par rétro-simulation.

La figure 106 présente une simulation du résonateur en anneau où une résistance discrète est insérée entre le cuivre et le PEDOT:PSS-MWCNT. L'objectif est de comparer l'influence d'une modification de résistance, tel une résistance de contact, avec le comportement observé sur la figure 104.

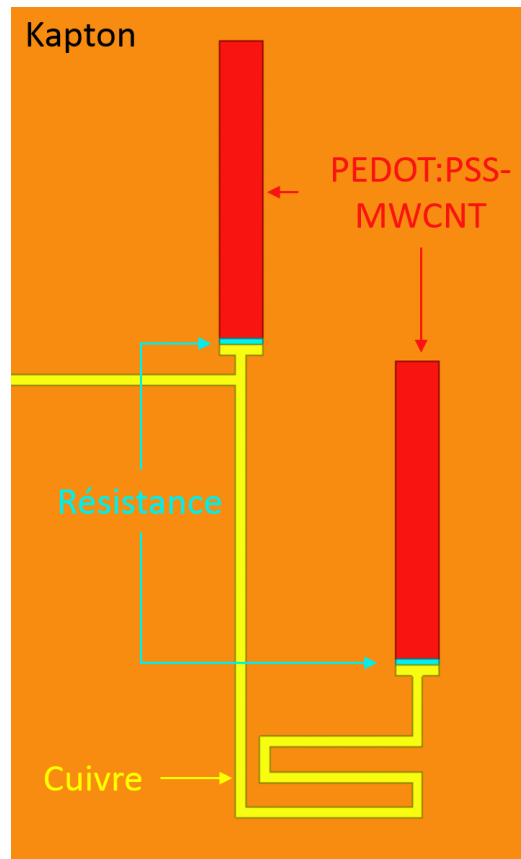
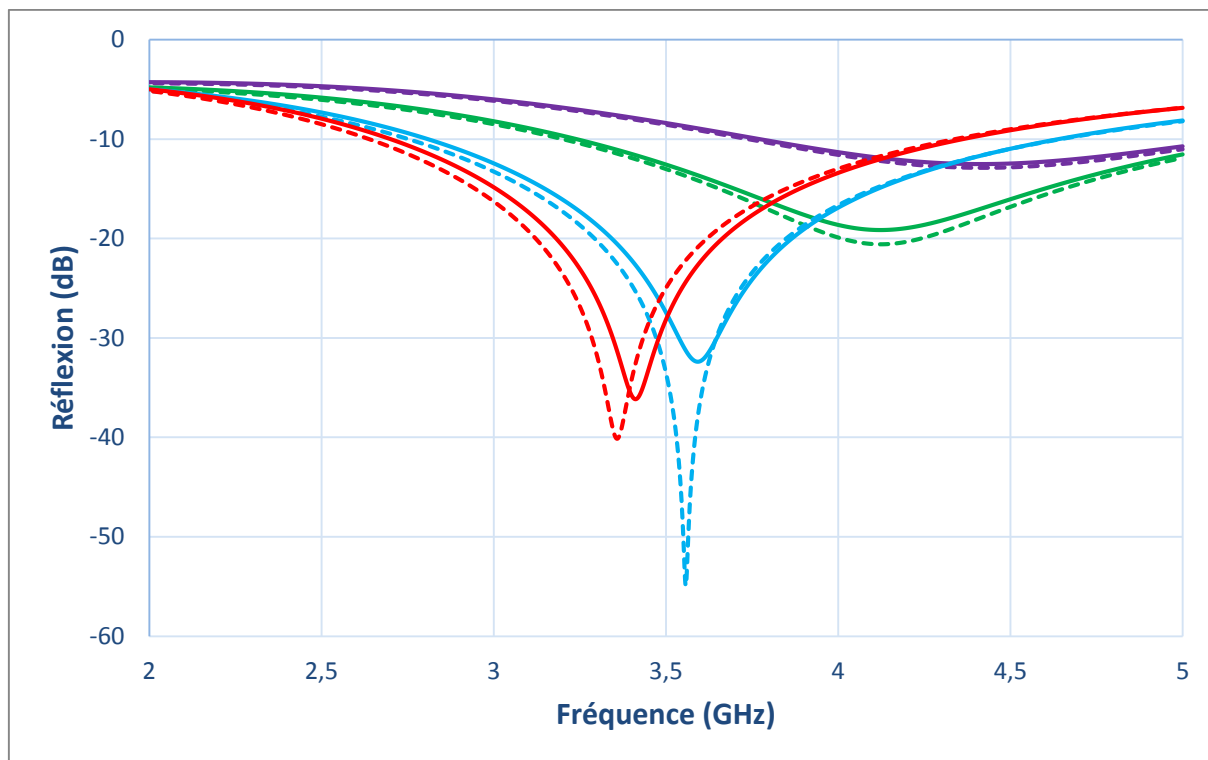


Figure 106 : Simulation de la voie sensible du capteur demi-onde avec des résistance discrètes entre le cuivre et le PEDOT:PSS-MWCNT

Les résultats de simulations sont présentés sur la figure 107 et dans le tableau 15.



— "Sans gaz" - - - "Avec gaz" — R100 — R50 — R10 — R0

Figure 107 : Simulation sous Ansys de la voie sensible du capteur demi-onde selon différentes résistances

Tableau 15 : Résultats de simulation du capteur demi-onde selon différentes résistances

R	0		10		50		100	
Conductivité (kS.m <sup>-1</sup> )	60	66	60	66	60	66	60	66
Fréquence de résonance (GHz)	3,412	3,358	3,592	3,557	4,122	4,124	4,420	4,420
Variation de fréquence (MHz)	54		35		2		0	

La fréquence de résonance du circuit simulé augmente de la même manière que la résistance discrète localisée entre le PEDOT:PSS-MWCNT et le cuivre. Ces résultats corroborent les mesures présentées sur la figure 104 puisque la fréquence de résonance des voies sensibles diminue après avoir renforcé le contact entre le cuivre et le PEDOT:PSS-MWCNT.

De plus, le comportement observé en simulation confirme que la première résonance observée lors des mesures (figure 104) est un parasite puisque seule la seconde résonance est impactée par le dépôt de laque argent.

Nous constatons également qu'une augmentation de la résistance de contact entre le PEDOT:PSS-MWCNT et le cuivre diminue la variation de fréquence pour une même variation de conductivité. Ainsi, nous supposons que le mauvais contact observé entre ces matériaux est susceptible de dégrader la sensibilité du capteur demi-onde pouvant aller jusqu'à la rendre nulle.

En tenant compte des différents éléments présentés dans cette étude, nous concluons que le mauvais contact entre le PEDOT:PSS-MWCNT et le cuivre peut être assimilé à une forte résistance (qui tend vers la résistance équivalente d'un circuit ouvert). La réalisation de retro-simulations montre que l'augmentation d'une résistance discrète, disposée à l'interface des deux matériaux, diminue la fréquence de résonance et dégrade la sensibilité du résonateur. Ces effets peuvent tous deux s'expliquer par une diminution de l'influence du PEDOT:PSS-MWCNT avec diminution de la longueur électrique du circuit et un éloignement de sa condition d'optimisation.

### III.5.1.3. Épaisseur du PEDOT:PSS-MWCNT

L'optimisation des circuits a été réalisée pour une épaisseur de PEDOT:PSS-MWCNT comprise entre 1 et 2,5  $\mu\text{m}$ . La figure 108 présente les résultats profilométriques des dépôts de PEDOT:PSS-MWCNT.

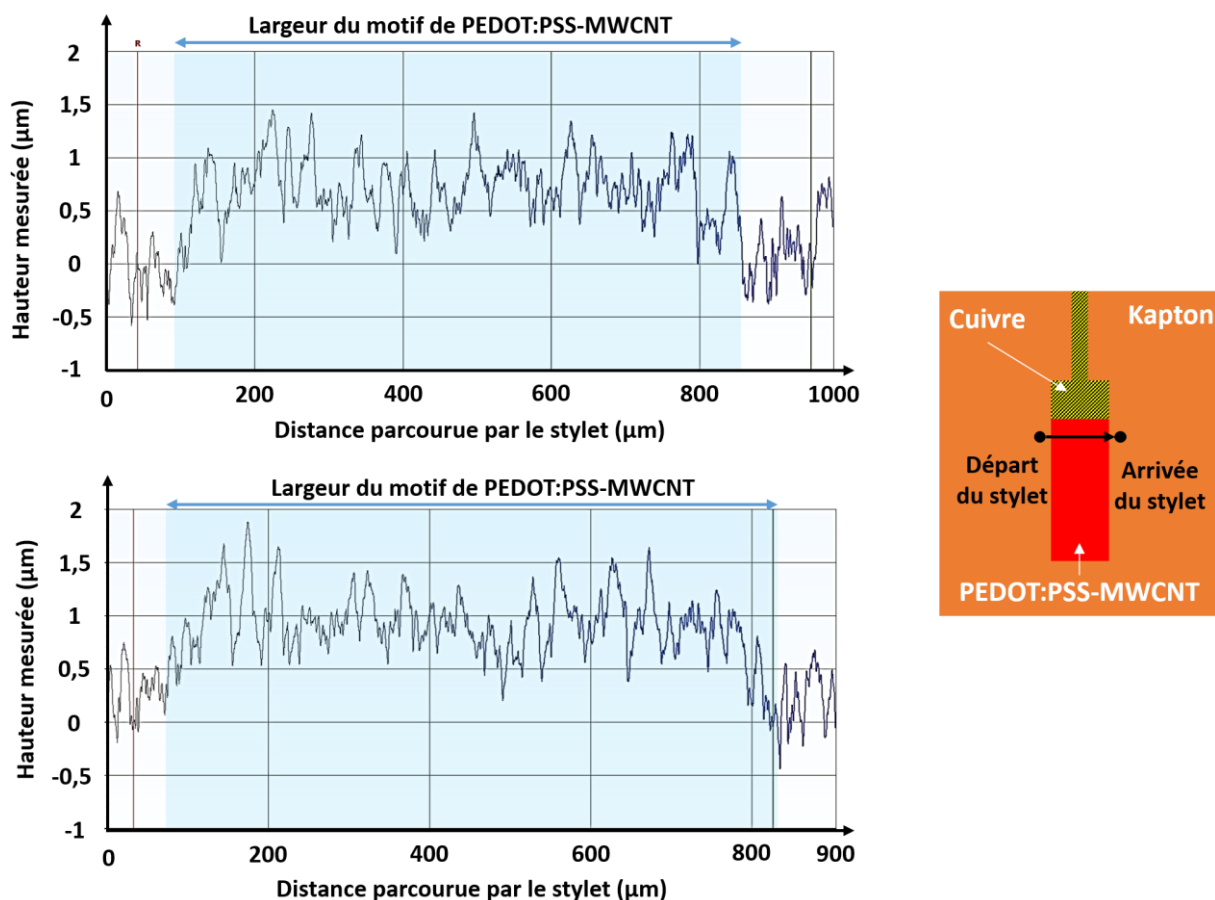


Figure 108 : Mesures d'épaisseur de plusieurs motifs en PEDOT:PSS-MWCNT

La forte rugosité du substrat kapton rend difficile les mesures de couches minces ce qui signifie que l'épaisseur des motifs en PEDOT:PSS-MWCNT est inférieure à nos attentes. En effet, les motifs imprimés d'une largeur de 750  $\mu\text{m}$  semblent présenter une épaisseur comprise entre 0,6 et 1  $\mu\text{m}$ . Pour plus de précision, et comme cela avait déjà été le cas avec le circuit en anneau, l'épaisseur a été extraite à l'aide d'une mesure au MEB (figure 109). Cette épaisseur, déterminée au centre des motifs où l'épaisseur est maximale, est finalement estimée entre 0,5 et 1,5  $\mu\text{m}$ .

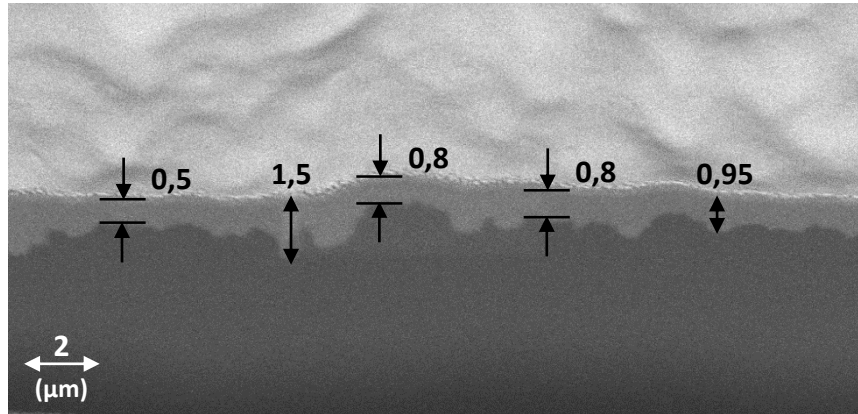


Figure 109 : Mesure d'épaisseur des motifs en PEDOT:PSS-MWCNT à l'aide du MEB

Tenant compte de ces résultats de mesure d'épaisseur, nous avons réalisé de nouvelles simulations en supposant que toutes les autres dimensions sont correctes sans aucun défaut de fabrication. Ainsi, les résultats de simulation du capteur demi-onde pour des épaisseurs de 0,5  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$  sont présentées sur la figure 110 :

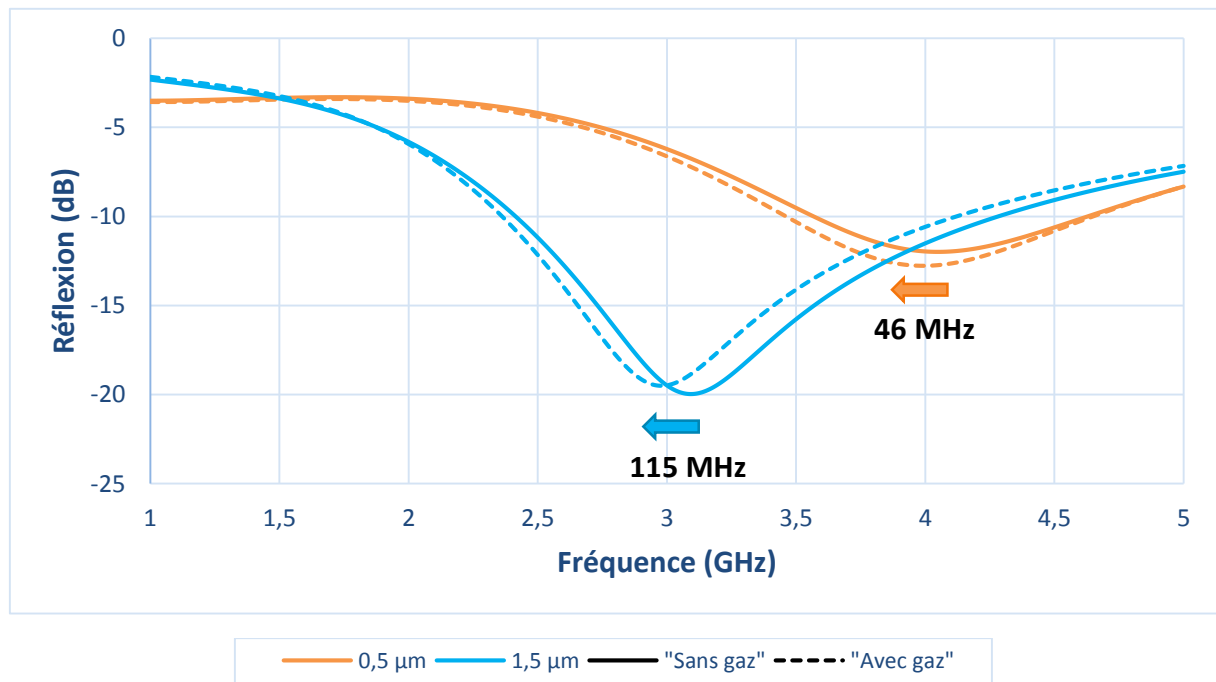


Figure 110 : Simulation du capteur demi-onde replié en U pour des épaisseurs de 0,5  $\mu\text{m}$  et 1,5  $\mu\text{m}$

La fréquence de résonance du capteur demi-onde est de 4,038 GHz pour une épaisseur de 0,5  $\mu\text{m}$  et de 3,093 GHz pour une épaisseur de 1,5  $\mu\text{m}$ . Ainsi, la variation en fréquence estimée pour 1300 ppm d'éthanol est comprise entre 46 MHz et 115 MHz.

#### III.5.1.4. Halo

Une forme de halo entoure les motifs en PEDOT:PSS-MWCNT, comme il est possible de voir sur les figures 96 et 103, contrairement à ce qui avait été observé avec le capteur en anneau. Nous supposons que ces traces sont des résidus de solvants présents dans le PEDOT:PSS-MWCNT. Une mesure, présentée sur la figure 111, permet de déterminer si son épaisseur est suffisamment importante pour influencer sur le comportement de nos voies sensibles.

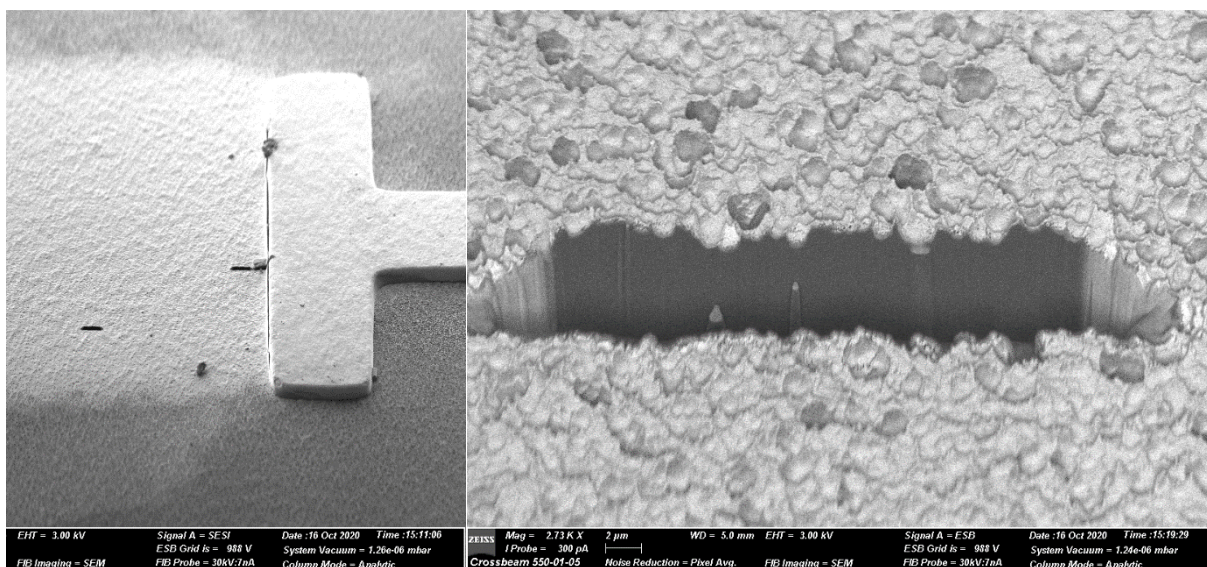


Figure 111 : Mesure d'épaisseur au MEB des halos autour des motifs en PEDOT:PSS-MWCNT

La mesure au MEB n'a pu déterminer l'épaisseur de ces imperfections ce qui signifie que celle-ci est probablement inférieure à la centaine de nanomètres. Nous n'en tiendrons donc pas compte dans la suite de ces travaux.

L'analyse des dispositifs demi-onde fabriqués a permis de mettre en évidence des problèmes concernant l'épaisseur, et le placement du PEDOT:PSS-MWCNT. De surcroît, le contact entre ce dernier et le cuivre a une influence sur le comportement fréquentiel du capteur et probablement sur sa sensibilité. Celle-ci est étudiée dans la suite de cette partie à travers une campagne de caractérisation sous gaz et sous humidité.

#### III.5.2. Caractérisation sous gaz et sous humidité

Les mesures ont été réalisées sous éthanol, toluène et humidité. L'étude portant sur les défauts de fabrication ayant été réalisée après les caractérisations sous gaz, aucune mesure n'a été réalisée avec la laque argent. Enfin, chaque élément à caractériser a été mesuré avec un dispositif différent afin de ne pas être affecté par une expérimentation précédente.

### III.5.2.1. Caractérisation sous éthanol

Les mesures ont été réalisées dans la bande de fréquence allant de 1 à 5 GHz avec un pas de 1 MHz. Le large spectre de mesure permet d'afficher les deux premières résonances des voies sensibles. Ainsi, nous cherchons à confirmer que la première résonance ne correspond pas à la résonance fondamentale que l'on cherche à étudier. Lors de cette campagne de caractérisation sous éthanol, le capteur U#1 a été étudié. Sa réponse en amplitude et en phase pour les voies sensibles (U#1\_S1 et U#2\_S2), la voie de référence (U#1\_R) et la voie de référence adaptée (U#1\_RA) sont présentées sur la figure 112.

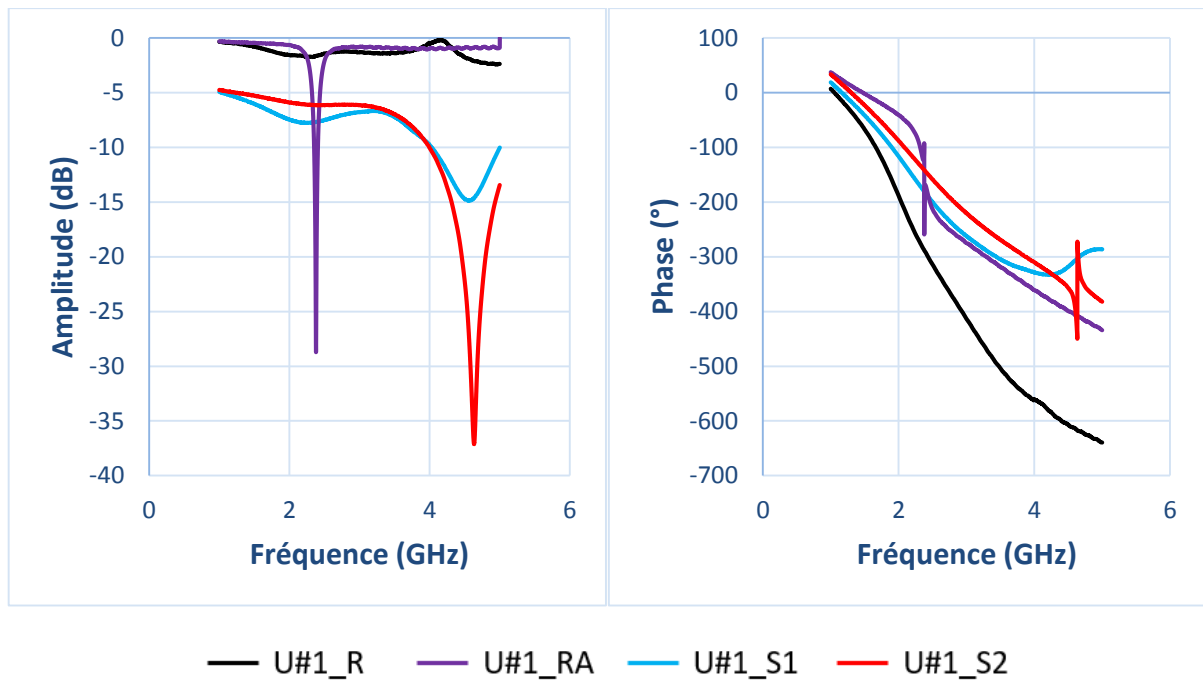


Figure 112 : Réponse statique en amplitude et en phase du résonateur U#1

Les résultats de ces mesures sont présentés dans le tableau 16.

Tableau 16 : Mesure sous diazote du capteur U#1

	Référence U#1_R	Référence adaptée U#1_RA	Sensible U#1_S1	Sensible U#1_S2
Fréquence de résonance f0 (GHz)	2,328	2,379	2,242	2,476
Amplitude (dB)	-1,74	-28,72	-7,76	-6,15
Fréquence de résonance f1 (GHz)	/	/	4,564	4,633
Amplitude (dB)	/	/	-14,87	-37,12

La résonance des voies de référence et la première résonance des voies sensibles sont du même ordre de grandeur et peuvent donc être comparées. La voie de référence U#1\_R, correspondant à une référence non réadaptée et donc identique en couplage à la voie sensible, possède une réponse détériorée rendant l'étude différentielle impossible. En ce qui concerne les secondes résonances mesurées sur les voies sensibles, celles-ci ne pourront être directement comparées à la référence adaptée puisqu'il existe un rapport 2 entre ces dernières.

Les réponses dynamiques, c'est-à-dire les variations de fréquence de résonances au cours du temps, des voies sensibles U#1\_S1 et U#1\_S2 sont présentées sur la figure 113.

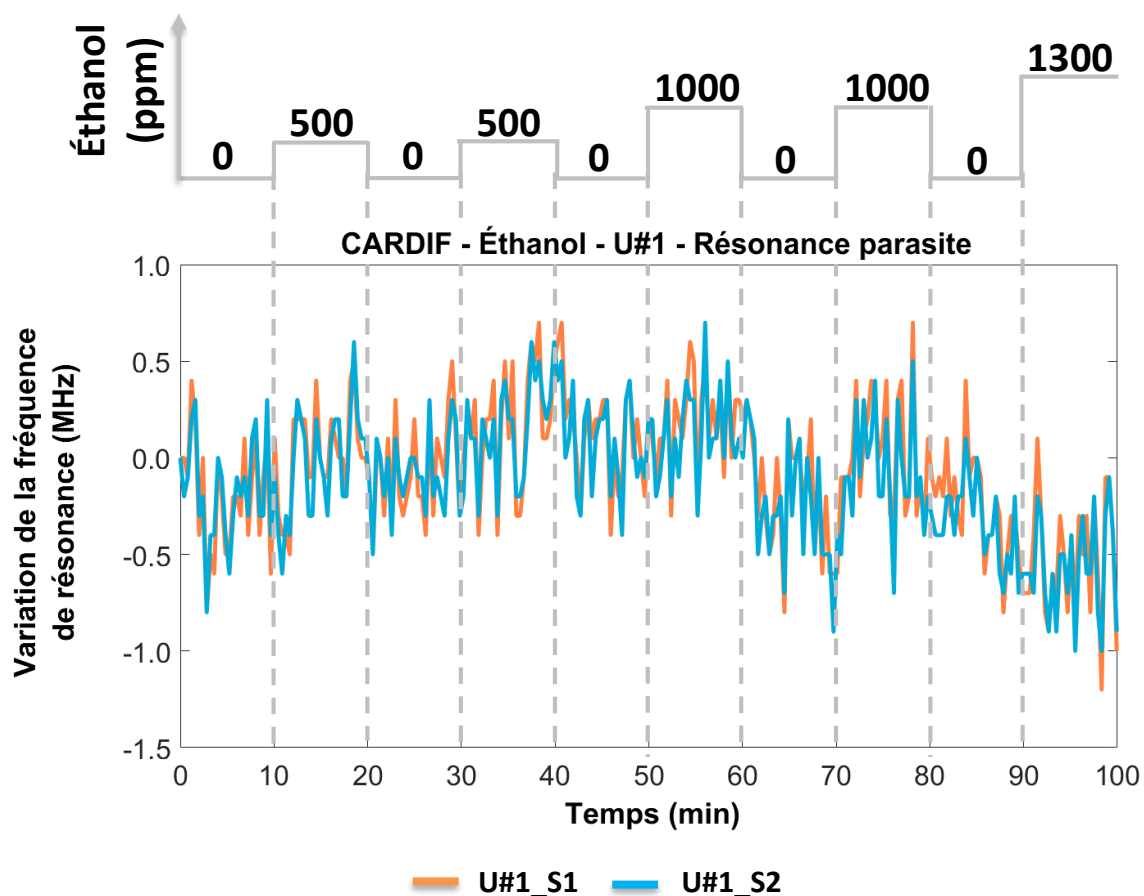


Figure 113 : Réponse dynamique de la résonance parasite sur les voies sensibles du capteur U#1 sous éthanol

La première résonance des voies sensibles ne semble pas réagir à la présence d'éthanol puisqu'aucun comportement lié au changement d'état n'est identifiable. De plus, la faible dynamique en amplitude a pour conséquence de bruyeter la réponse dynamique. Ce résultat nous conforte dans l'idée que le mode fondamental de nos capteurs demi-onde résonne autour de 4,5 GHz. Cependant, les mesures présentées au cours de la partie III.5.1.2 n'ont permis de déterminer l'origine de cette résonance observable sur l'intégralité des dispositifs fabriqués.

Les réponses dynamiques des voies sensibles U#1\_S1 et U#1\_S2 pour la seconde résonance sont présentées sur la figure 114.

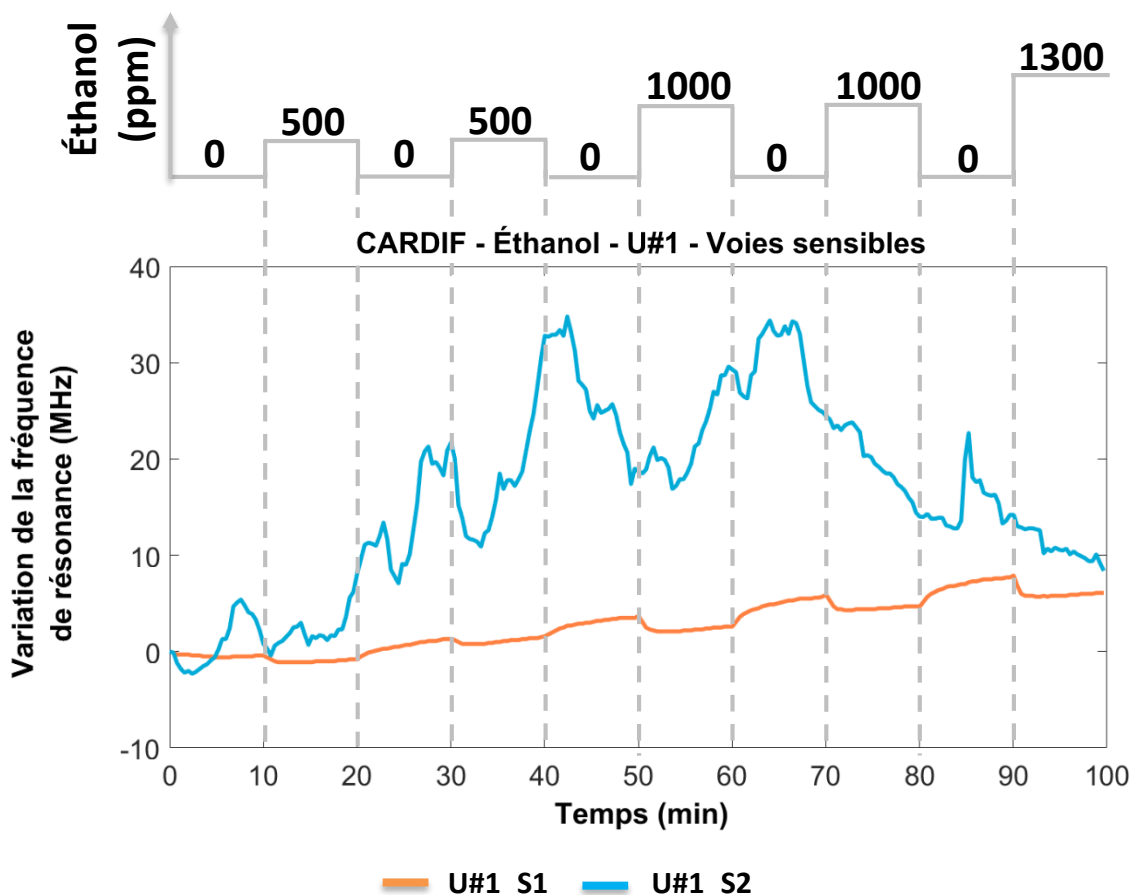


Figure 114 : Réponse dynamique des voies sensibles du capteur U#1 sous éthanol

Les résultats dynamiques entre les deux voies sont très différents. La voie sensible U#1\_S1 est conforme à nos attentes avec une diminution de la fréquence de résonance en présence d'éthanol et d'une augmentation lors de l'envoi de diazote. La voie sensible U#1\_S2 n'est cependant pas exploitable car son comportement n'est pas cohérent avec les séquences envoyées. Sans pouvoir expliquer une telle réponse, nous pouvons émettre l'hypothèse que les légères vibrations ambiantes, et la variation de pression, due à l'envoi de gaz, dans la cellule de caractérisation a pu engendrer une modification du contact au cours du temps entre le PEDOT:PSS-MWCNT et le cuivre notamment par une légère déformation du substrat. Nous précisons aussi que la réponse dynamique de la voie U#1\_S2 ne découle pas d'une erreur liée au post-traitement puisque les données brutes présentent le même résultat.



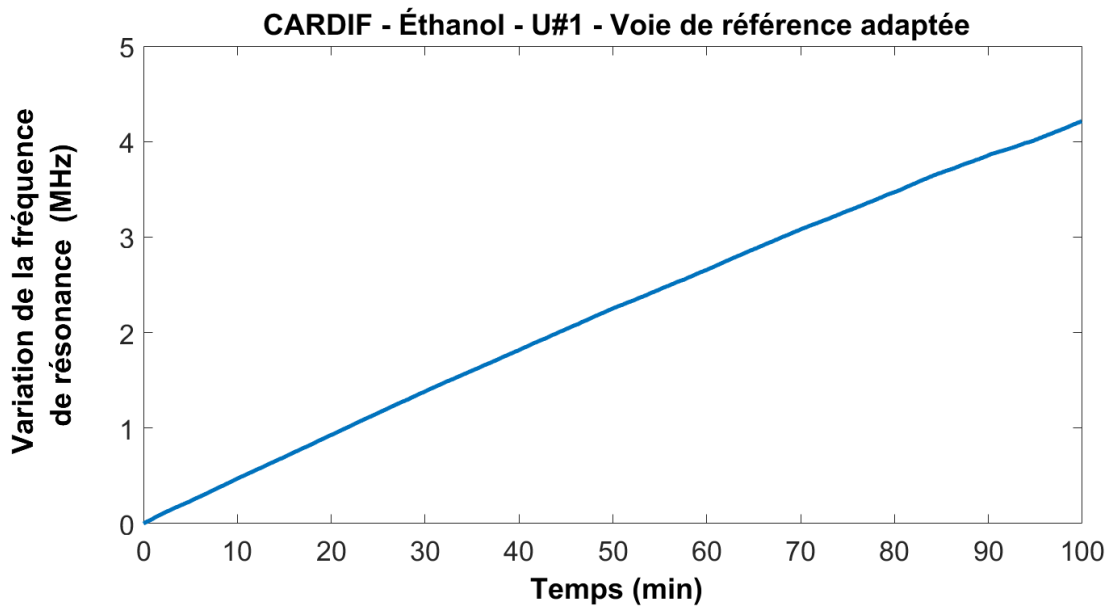


Figure 115 : Réponse dynamique de la référence adaptée du capteur U#1 sous éthanol

La référence adaptée (figure 115) présente une dérive croissante de  $42,45 \text{ kHz}\cdot\text{min}^{-1}$ . La linéarité de cette réponse, et par conséquent l'absence de réaction aux différentes concentration envoyées, nous permet d'affirmer que les variations mesurées sur la voie sensible U#1\_S1 sont issues d'une réaction du PEDOT:PSS-MWCNT avec l'éthanol. Du fait d'une importante différence de fréquence entre la voie de référence adaptée et la voie sensible U#1\_S1, nous ne pouvons ainsi corriger la dérive de cette dernière. Afin de remonter à la sensibilité du résonateur U#1\_S1 en présence d'éthanol, nous avons extrait la dérive de la pente de la réponse présentée sur la figure 114. Ainsi, la voie sensible possède une dérive de  $109,90 \text{ kHz}\cdot\text{min}^{-1}$ .

La variation de fréquence en fonction des concentrations envoyées est présentée sur la figure 116 après avoir supprimé la dérive.

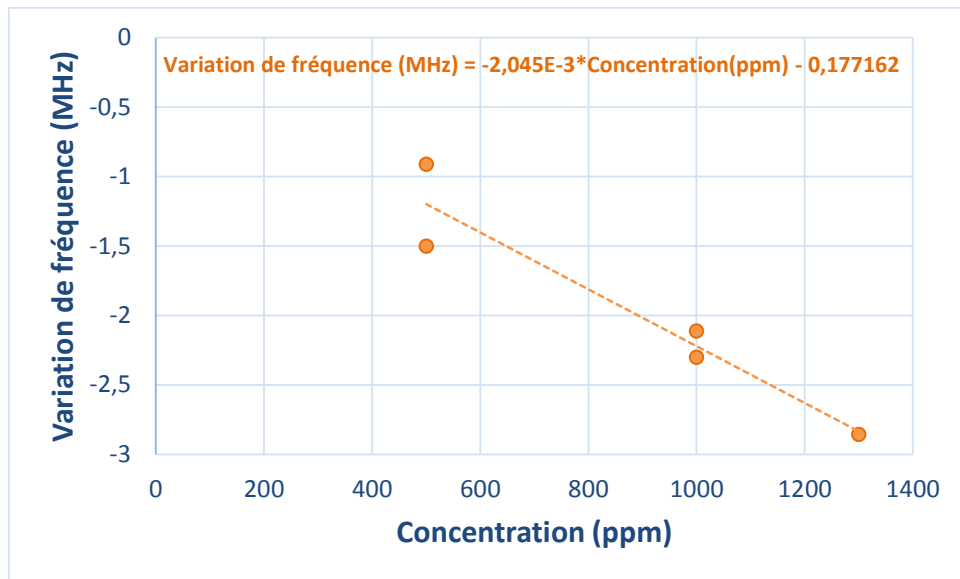


Figure 116 : Variation de la fréquence de résonance du capteur U#1\_S1 à l'éthanol selon différentes concentrations

La sensibilité du capteur U#1 en présence d'éthanol est ainsi de  $-2,045 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  à  $4,564 \text{ GHz}$ . D'après la formule (13) le coefficient de sensibilité de ce circuit est ainsi de  $0,448$  alors que nous attendions entre  $10,90$  et  $28,63$ . Ces résultats sont probablement imputables aux problèmes liés à la fabrication et présentés en partie III.5.1.

### III.5.2.2. Caractérisation sous toluène

Les mesures ont été réalisées dans la bande de fréquence allant de  $3,73$  à  $5,23 \text{ GHz}$  avec un pas de  $250 \text{ kHz}$ . Lors de cette campagne de caractérisation sous toluène, le circuit U#2 a été étudié. La réponse des voies sensibles U#2\_S1 et U#2\_S2, en amplitude et en phase, sont présentées sur la figure 117.

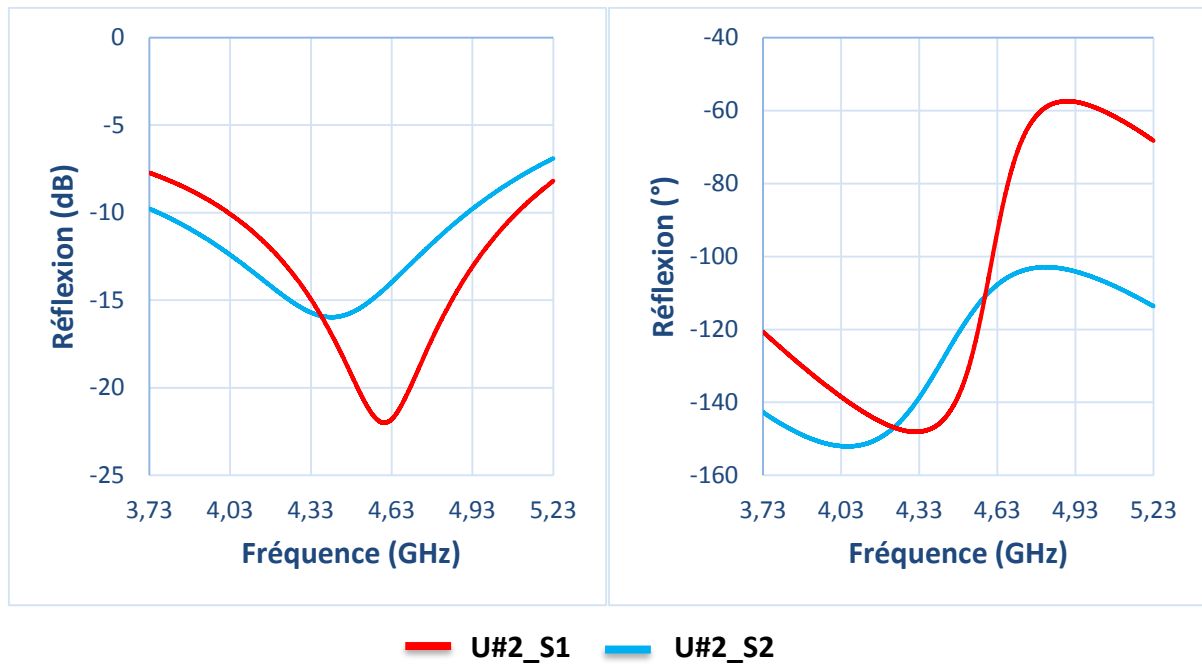


Figure 117 : Réponse statique en amplitude et en phase du résonateur U#2

La voie sensible 1 (rouge) présente une résonance à 4,600 GHz et possède une amplitude de -22,01 dB. La voie sensible 2 (bleue) résonne quant à elle à 4,412 GHz avec une amplitude de -15,97 dB.

Les résultats dynamiques de la caractérisation sous toluène sont présentés sur la figure 118.

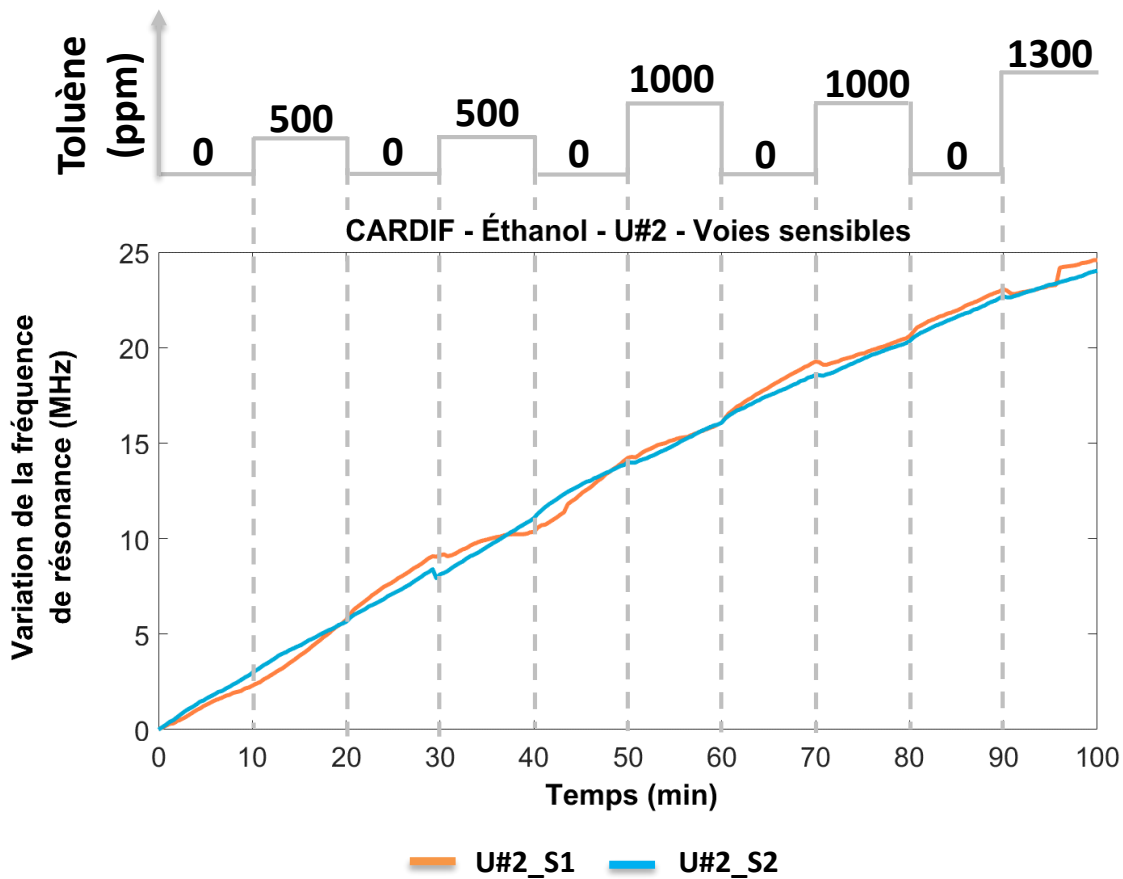


Figure 118 : Réponse dynamique des voies sensibles du capteur U#2 sous éthanol

Les deux voies U#2\_S1 et U#2\_S2 sont dans l'ensemble conformes à nos attentes avec une diminution de la fréquence de résonance en présence de toluène puis une ré-augmentation lors de l'envoi de diazote. On note cependant que le comportement de la voie 1 entre 30 et 50 minutes semble légèrement perturbé ce qui peut avoir des répercussions sur l'analyse des mesures. La sensibilité des deux voies semble très faible car les deux voies varient peu en comparaison avec la dérive. Les capteurs demi-onde fabriqués ne disposant pas de référence pour supprimer cette dernière, nous l'avons nous-même déterminée à partir de la pente des voies sensibles. Ainsi, la dérive de U#2\_S1 est de 258,3 kHz.min<sup>-1</sup> tandis que celle de U#2\_S2 est de 249,3 kHz.min<sup>-1</sup>.

La sensibilité des voies sensibles U#2\_S1 et U#2\_S2 est présentée sur la figure 119.

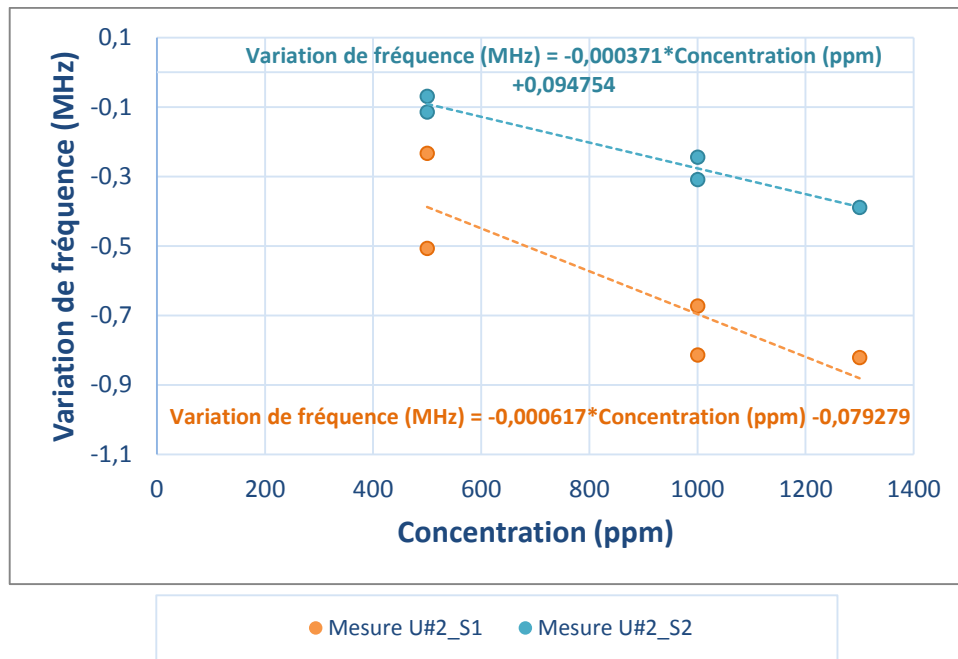


Figure 119 : Variation de la fréquence de résonance du capteur U#2\_S1 et U#2\_S2 au toluène selon différentes concentrations

D'après les résultats de mesure, la sensibilité à la présence de toluène de la voie 1 est estimée à  $-0,617 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  tandis que celle de la seconde voie U#2\_S2 est de  $-0,371 \text{ kHz.ppm}^{-1}$ .

En reprenant la formule (13), le coefficient de sensibilité de la voie U#2\_S1 est ainsi de 0,134 tandis que celui de la voie U#2\_S2 est de 0,084. Ces faibles résultats sont probablement imputables aux problèmes liés à la fabrication et décrits en partie III.5.1.

### III.5.2.3. Mesure sous humidité

Les mesures ont été réalisées dans l'intervalle de fréquences de 4 à 6,2 GHz avec un pas de 366,67 kHz. Lors de cette campagne de caractérisation sous toluène, le circuit U#3 a été étudié. Ses réponses en amplitude et en phase sont présentées sur la figure 120.

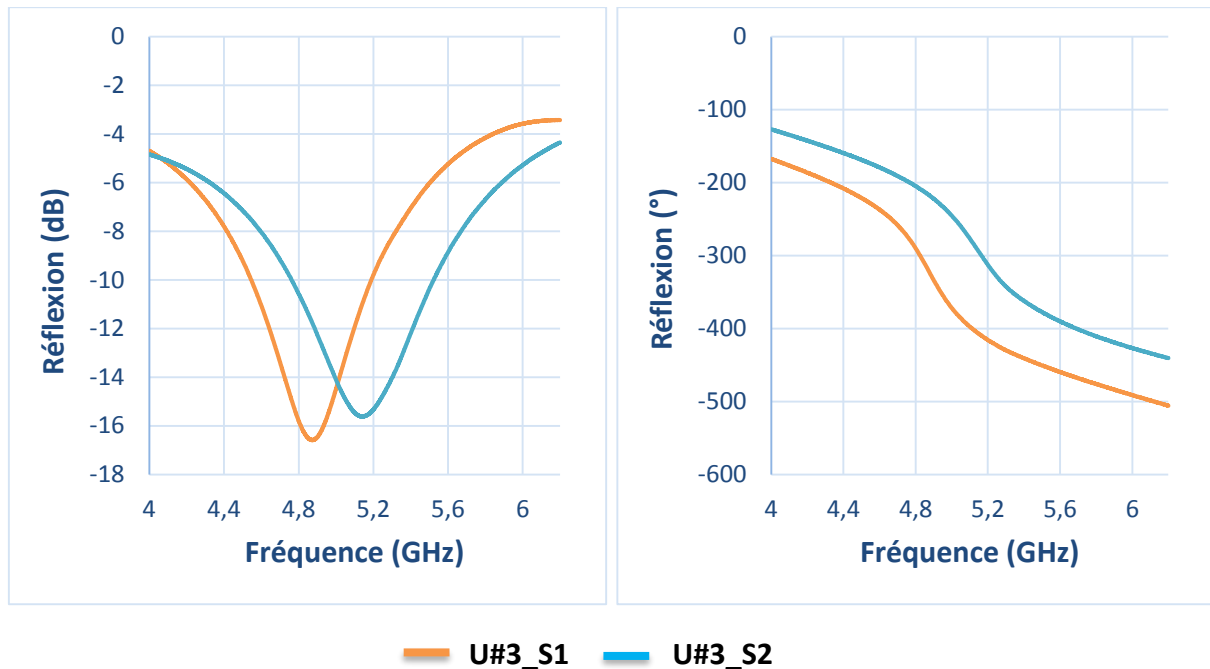


Figure 120 : Réponse statique en amplitude et en phase du résonateur U#3

La voie sensible 1 (orange) présente une résonance à 4,882 GHz et possède une amplitude de -16,58 dB. La voie sensible 2 (bleue) résonne quant à elle à 5,142 GHz avec une amplitude de -15,62 dB.

Les résultats dynamiques de la caractérisation sous toluène sont présentés sur la figure 121.

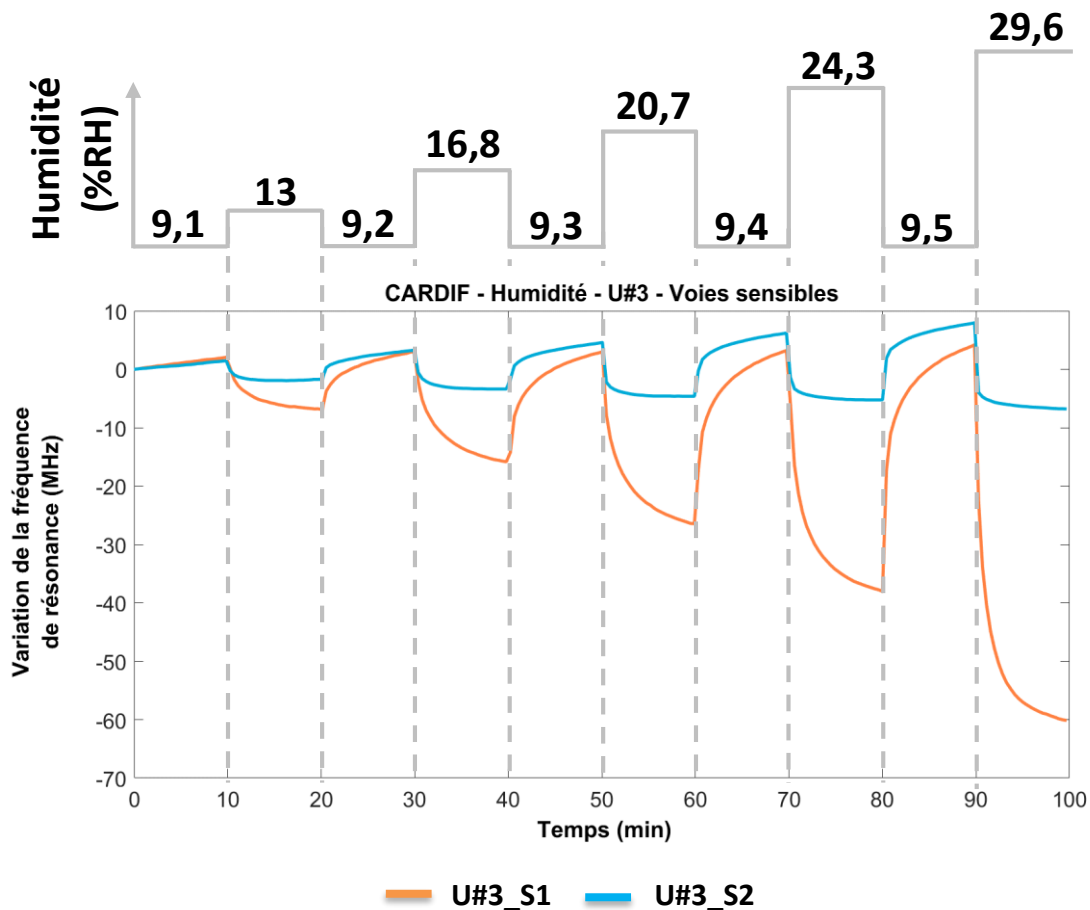


Figure 121 : Réponse dynamique des voies sensibles du capteur U#2 sous humidité

Les deux voies U#3\_S1 et U#3\_S2 sont conformes à nos attentes avec une diminution de la fréquence de résonance en présence d'humidité puis une ré-augmentation lors de l'envoi de diazote. À la différence des mesures réalisées sous éthanol et toluène, la dérive de nos deux voies est bien inférieure à la variation de fréquence mesurée. Ainsi, la dérive de la voie U#3\_S1 est de  $22,1 \text{ kHz}\cdot\text{min}^{-1}$  tandis que celle de U#3\_S2 est de  $79,7 \text{ kHz}\cdot\text{min}^{-1}$ .

La sensibilité des voies sensibles U#3\_S1 et U#3\_S2 est présentée sur la figure 122.

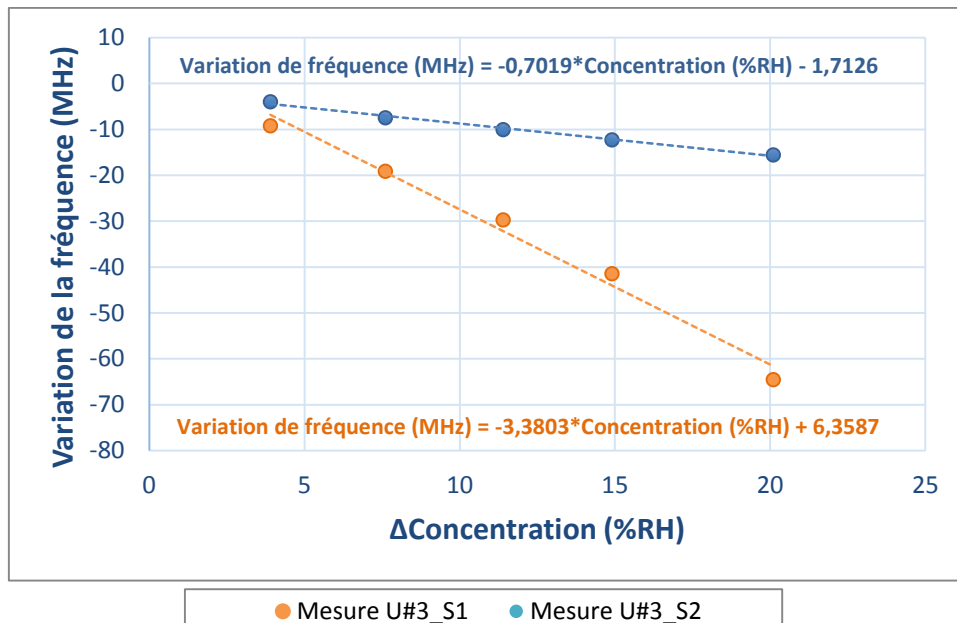


Figure 122 : Variation de la fréquence de résonance du capteur U#3\_S1 et U#3\_S2 à l'humidité selon différentes concentrations

La sensibilité à la présence d'humidité de la voie 1 est estimée à  $-3,380 \text{ MHz} \cdot \%RH^{-1}$ , soit  $10,567 \text{ kHz} \cdot ppm^{-1}$ , tandis que la seconde voie possède une sensibilité de  $-0,702 \text{ MHz} \cdot \%RH^{-1}$ , soit  $2,194 \text{ kHz} \cdot ppm^{-1}$ . En reprenant la formule (13), le coefficient de sensibilité de la voie U#3\_S1 est ainsi de 2,167 tandis que celui de la voie U#3\_S2 est de 0,137.

Après avoir présenté l'étude du capteur demi-onde sensibilisé à l'aide de PEDOT:PSS-MWCNT, nous décrivons dans la partie suivante les résultats de mesure du capteur interdigité dont le matériau sensible est l'EB-PEI.



### III.6. Fabrication et caractérisation du capteur interdigité

#### III.6.1. Fabrication

Le résultat de fabrication du capteur interdigité est présenté sur la figure 123 avec à gauche la référence et à droite la voie sensible.

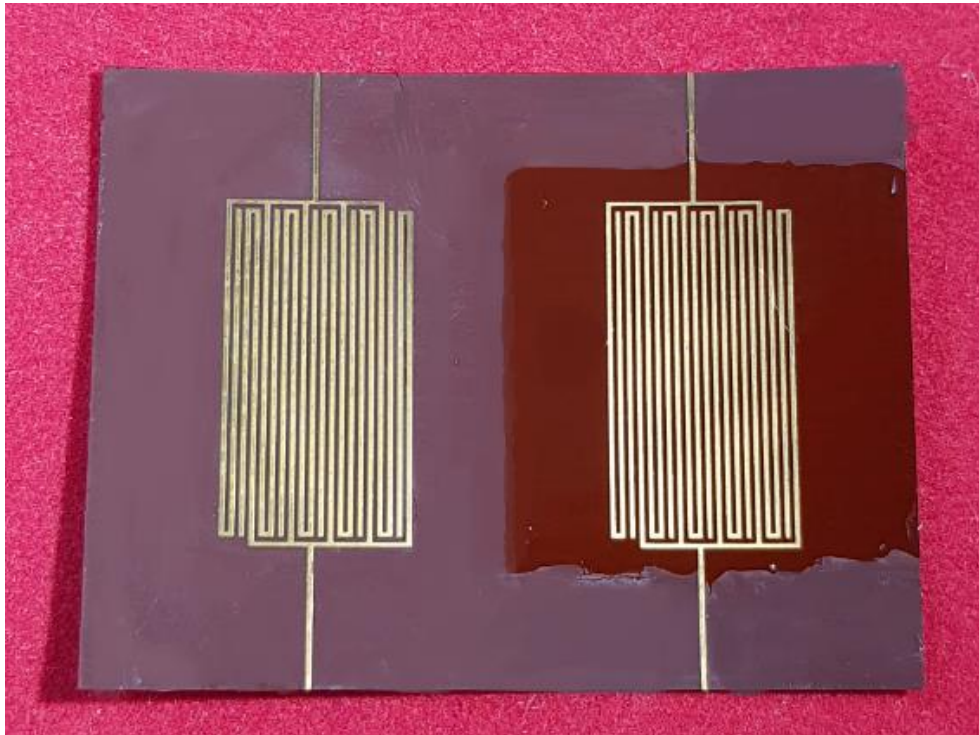


Figure 123 : Résultat de fabrication du capteur interdigité complet

La fabrication des capteurs interdigités est réalisée suivant la procédure décrite dans la partie II.2.1. Pour rappel, les résonateurs ont été fabriqués par l'entreprise Beta LAYOUT suivant une procédure industrielle. Une seconde étape consiste à sensibiliser l'une des voies en réalisant un dépôt par « spin coating » d'un matériau réactif à la présence d'une ou plusieurs cibles. Dans notre cas, le matériau sensible est l'1,2-epoxybutane polyethylenimine (EB-PEI). La mesure de l'épaisseur d'EB-PEI a été réalisée à l'aide du microscope numérique KEYENCE VHX-5000. Cependant, le matériau étant transparent, aucune mesure optique n'est réalisable directement. Ainsi, un dépôt de quelques nanomètres de platine a été réalisé au sein du laboratoire IRCER pour l'opacifier, comme présenté sur la figure 124.

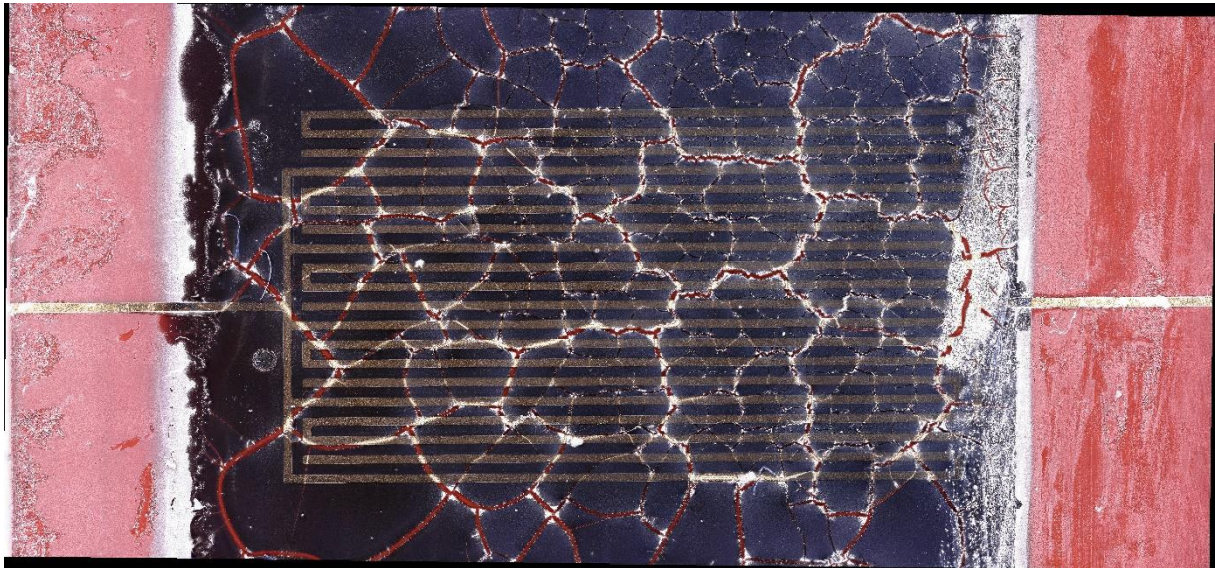


Figure 124 : Mesure au microscope numérique KEYENCE VHX-5000 de l'EB-PEI recouvert de platine

Le platine est craquelé sur toute sa surface laissant apparaître en différents points l'EB-PEI qu'il recouvre. Nous ne connaissons pas les raisons exactes expliquant un tel résultat, cependant, il est possible que la déformation du substrat souple lors des manipulations en soit la raison. Les bords du circuit ayant été protégés par un masque, nous pouvons y constater des résidus de colle partiellement retirés à l'acétone.

La figure 125 présente le résultat de mesure de l'épaisseur à l'aide du microscope numérique KEYENCE VHX-5000.

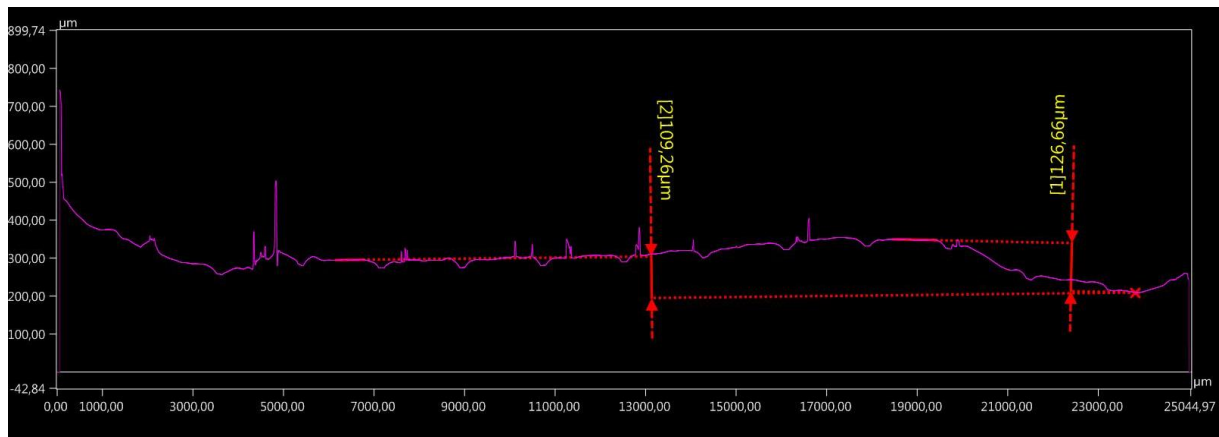


Figure 125 : Mesure au microscope numérique KEYENCE VHX-5000 de l'épaisseur de l'EB-PEI recouvert de platine

Ainsi, l'épaisseur d'EB-PEI mesurée sur les circuits interdigités est comprise entre 110 et 130  $\mu\text{m}$ . Le polymère sensible nécessite à présent d'être étudié sous gaz et sous humidité.

## III.6.2. Caractérisation sous gaz et sous humidité

### III.6.2.1. Caractérisation sous éthanol

Les mesures ont été réalisées à partir du capteur interdigité#1 dans la bande de fréquence allant de 2,75 à 3,75 GHz avec un pas de 167 kHz. La réponse en amplitude et en phase de la voie de référence Interdigité#1\_R et de la voie sensible Interdigité#1\_S sont présentées sur la figure 126.

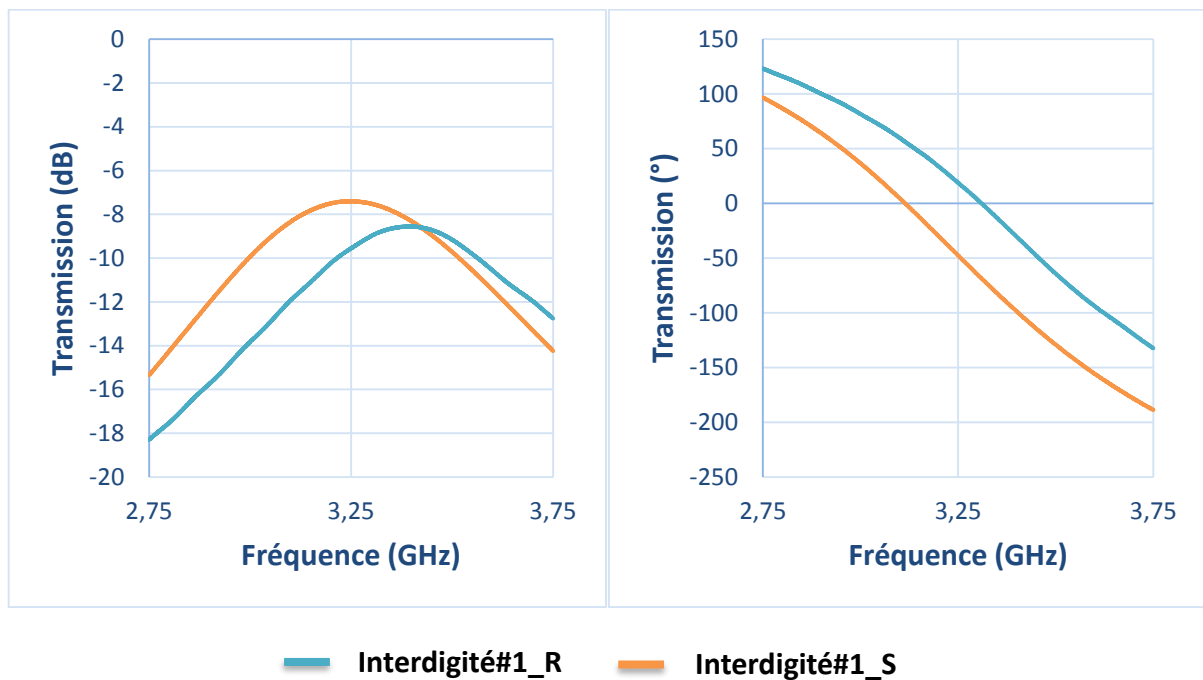


Figure 126 : Réponse statique en amplitude et en phase du résonateur Interdigité#1

La voie de référence (bleue) présente une résonance à 3,397 GHz et possède une amplitude de -8,55 dB tandis que la voie sensible (orange) résonne à 3,249 GHz avec une amplitude de -7,40 dB. Ces deux voies sont comparables car les fréquences de résonance sont proches. D'après l'équation (10), l'augmentation de la permittivité effective (du fait de la présence d'EB-PEI) diminue la fréquence de résonance d'un résonateur. C'est bien ce que nous retrouvons sur la figure 130 avec une voie sensibilisée possédant une fréquence de résonance inférieure à sa référence. Ces deux voies sont également comparables car de fréquences proches.

Les résultats dynamiques de la caractérisation sous toluène de la voie de référence Interdigités#1\_R et de la voie sensible Interdigité#1\_S sont présentés sur la figure 127.

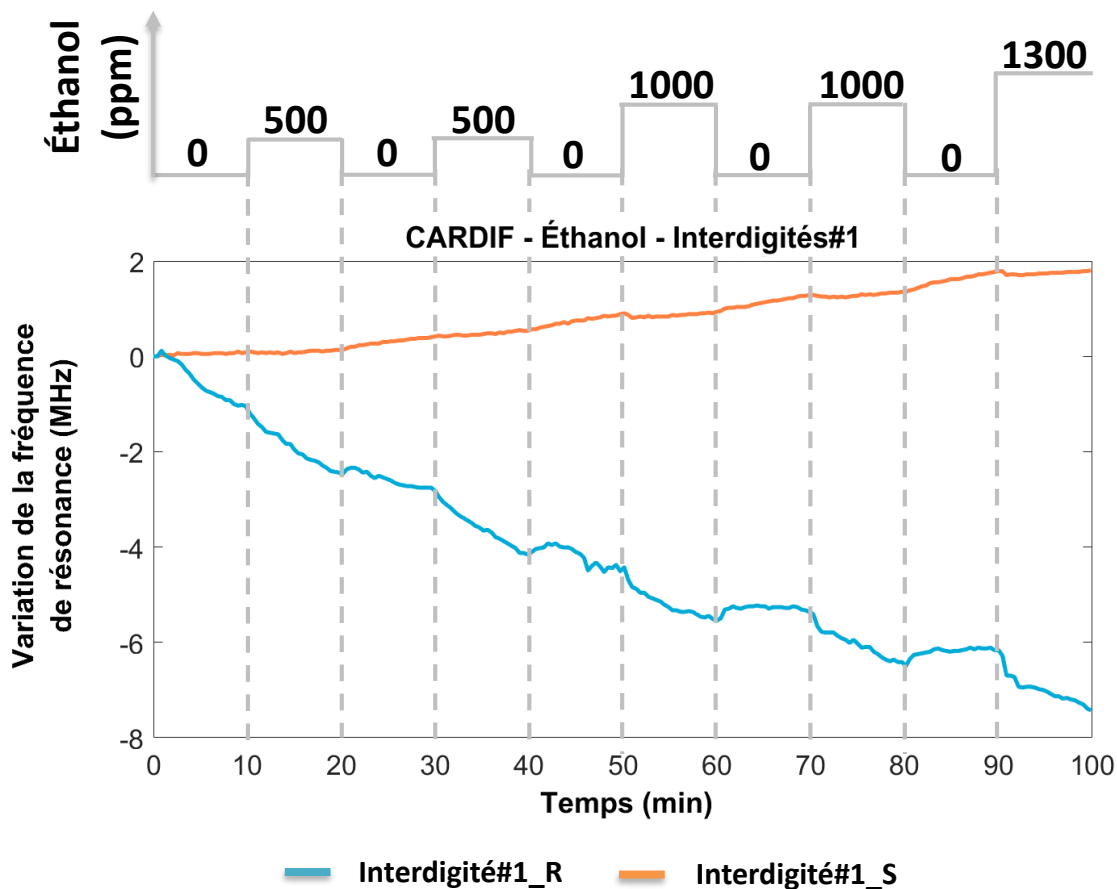


Figure 127 : Réponse dynamique des voies sensibles du capteur Interdigité#1 sous éthanol

Le circuit interdigité est sensible à la présence d'éthanol sans avoir à être sensibilisé puisque la fréquence de résonance de la voie de référence (bleue) réagit aux différentes concentrations envoyées. Ce résultat n'est pas surprenant car l'intérêt de cette structure est d'avoir autant que possible du champ électrique en surface. Ainsi, le léger changement de permittivité introduit dans la cellule affecte directement le comportement de la structure. On note cependant des fluctuations parsemées tout le long de la séquence qui sont incohérentes avec les séquences envoyées. En effet, nous nous attendions à ce que le comportement d'une voie soit monotone au cours d'une même concentration et il est possible que le post-traitement soit à l'origine de ces imperfections.

La voie sensibilisée par le dépôt d'EB-PEI réagit également aux différentes concentrations envoyées mais avec un niveau bien plus faible. Ce polymère sensible a été sélectionné dans l'objectif de détecter le  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , ou  $\text{SO}_2$  et non pas à l'éthanol qui dans notre cas, est assimilable à un interférent.

La référence présente une dérive de  $-83,7 \text{ kHz}\cdot\text{min}^{-1}$  tandis que la voie sensible dérive de  $21,4 \text{ kHz}\cdot\text{min}^{-1}$ . La mesure des deux voies ayant été réalisée au cours de la même expérience, nous pouvons supposer que la différence entre les deux voies est issue de l'EB-PEI.

La sensibilité des voies Interdigité#1\_R et Interdigité#1\_S sont présentées sur la figure 128.

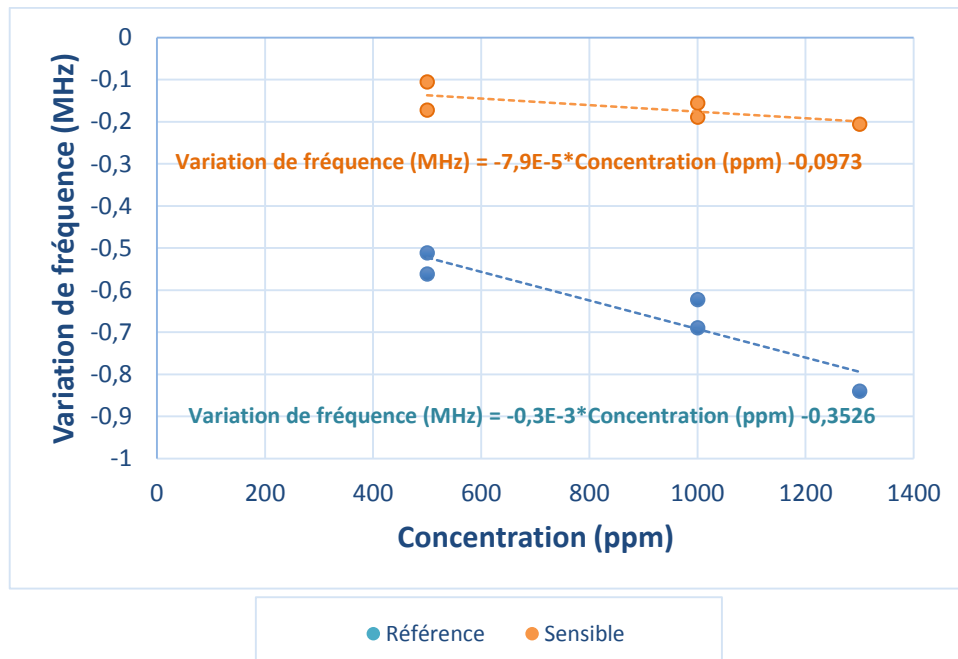


Figure 128 : Variation de la fréquence de résonance de la voie sensible et de référence du capteur Interdigité#1 à l'éthanol selon différentes concentrations

La sensibilité de la voie de référence à la présence d'éthanol est estimée à  $-0,353 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  tandis que celle de la voie sensible est estimée à  $-0,079 \text{ kHz.ppm}^{-1}$ . Le dépôt d'EB-PEI diminue ainsi la sensibilité de  $0,274 \text{ kHz.ppm}^{-1}$ .

Par conséquent, nous pouvons considérer que l'EB-PEI est peu ou insensible à la présence d'éthanol.

### III.6.2.2. Mesure sous humidité

Les mesures ont été réalisées dans l'intervalle de fréquences de 2,6 à 4,1 GHz avec un pas de 167,67 kHz. Lors de cette campagne de caractérisation sous humidité, le circuit Interdigité#2 a été étudié. Les réponses de la voie de référence Interdigité#2\_R et de la voie sensible Interdigité#2\_S sont présentées en amplitude et en phase sur la figure 129.

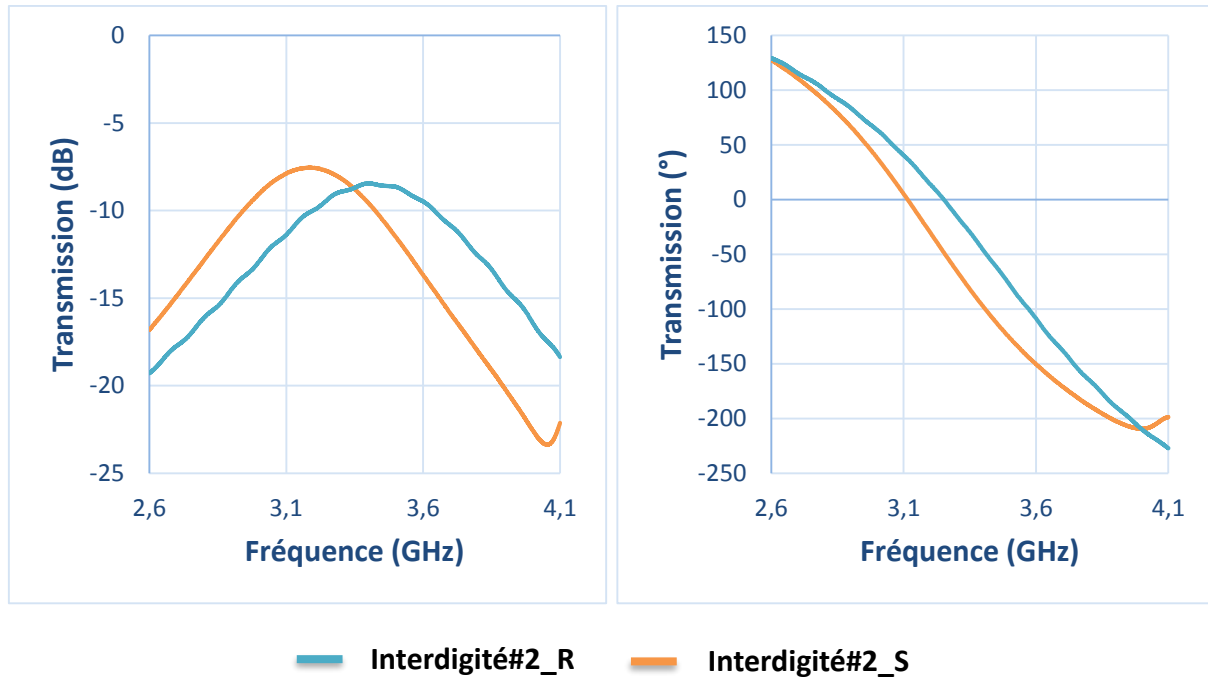


Figure 129 : Réponse statique en amplitude et en phase du résonateur Interdigité#1

La voie de référence (bleue) présente une résonance à 3,400 GHz et possède une amplitude de -8,44 dB tandis que la voie sensible (orange) résonne à 3,187 GHz avec une amplitude de -7,55 dB.

Les résultats dynamiques de la caractérisation sous humidité sont présentés sur la figure 130.

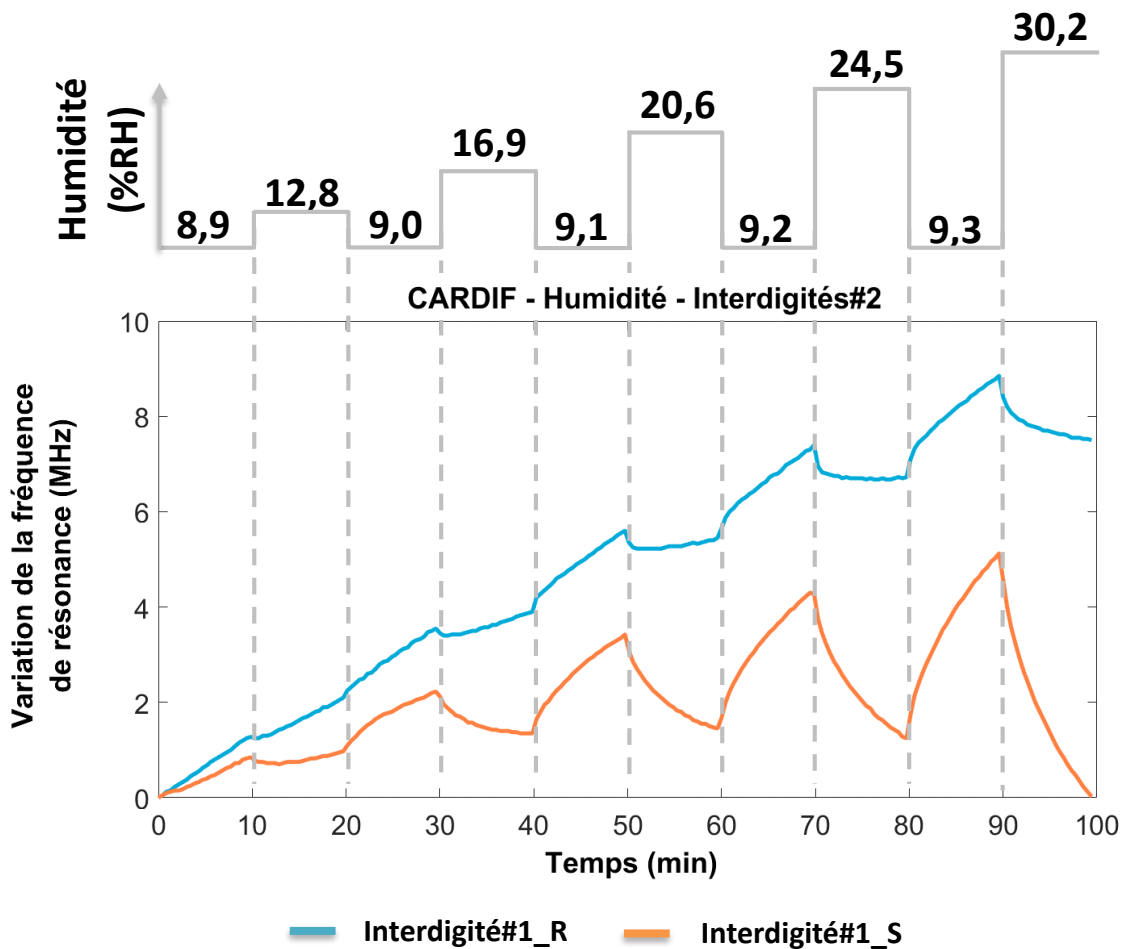


Figure 130 : Réponse dynamique des voies sensibles du capteur Interdigité#2 sous humidité

Le résonateur interdigité est sensible à la présence d'humidité sans aucune sensibilisation puisque la fréquence de résonance de la voie de référence (bleue) réagit aux différentes concentrations envoyées. De même la voie sensible (orange) réagit parfaitement à la séquence avec des variations de fréquence supérieures à la voie de référence.

La voie de référence possède une dérive de  $95,1 \text{ kHz}\cdot\text{min}^{-1}$  tandis que la voie sensible dérive de  $53,3 \text{ kHz}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Les sensibilités des voies Interdigité#2\_R et Interdigité#2\_S sont présentées sur la figure 131.

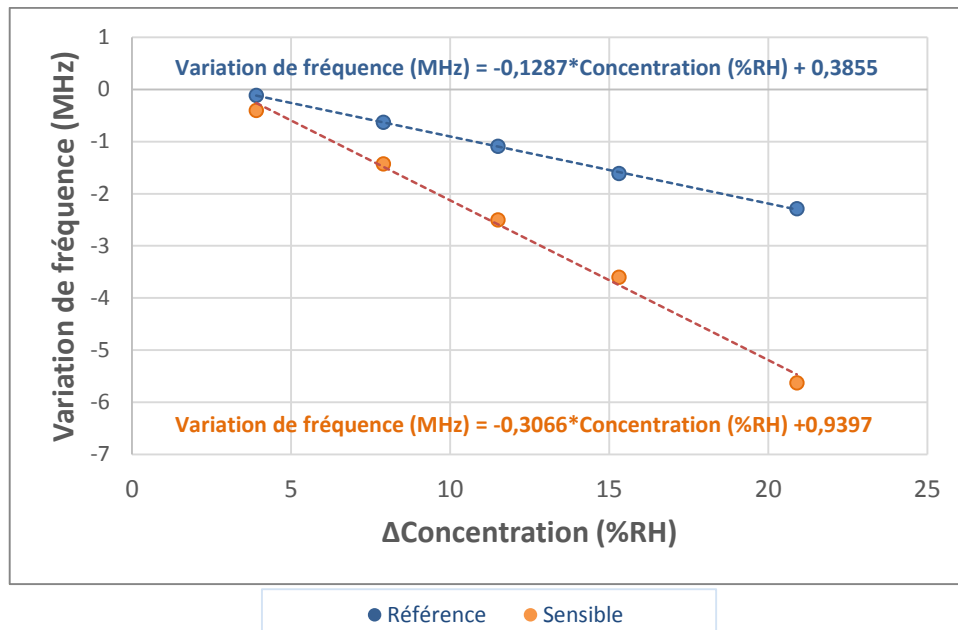


Figure 131 : Variation de la fréquence de résonance de la voie sensible et de référence du capteur Interdigité#2 à l'humidité selon différentes concentrations

La sensibilité à la présence d'humidité de la voie de référence est estimée à  $-128,7 \text{ kHz} \cdot \%RH^{-1}$ , ce qui correspond à  $-0,402 \text{ kHz} \cdot \text{ppm}^{-1}$  (voir Annexe1), tandis que la voie avec EB-PEI possède une sensibilité de  $-306,6 \text{ kHz} \cdot \%RH^{-1}$ , soit  $-0,959 \text{ kHz} \cdot \text{ppm}^{-1}$ . En reprenant la formule (13), le coefficient de sensibilité de la voie Interdigité#2\_R est ainsi de 0,125 tandis que celui de la voie Interdigité#2\_S est de 0,282.

La voie de référence possédant une sensibilité inférieure à la voie avec EB-PEI, nous pouvons considérer, dans l'intervalle expérimental, que ce matériau est sensible à la présence d'humidité. Ce résultat est contraire à nos attentes puisque l'EB-PEI a été conçu pour être hydrophobe et par conséquent insensible aux variations d'humidité.



### III.7. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté l'équipement utilisé pour réaliser les mesures sous gaz ainsi que la méthode d'acquisition des données au cours des séquences.

Les données ont ensuite été traitées à l'aide d'un programme développé au sein du laboratoire XLIM permettant de retirer le bruit, de retrouver la fréquence de résonance pour chaque acquisition, puis de la tracer en fonction du temps. Le traitement est opéré par une reconstruction des mesures à l'aide de la méthode des moindres carrés. Cette méthode peut être appliquée sur la phase du paramètre  $S$  mesuré mais ne fonctionne qu'avec des résonateurs à forts facteurs de qualité ou bien sur l'amplitude du paramètre  $S$  mesuré, avec un résultat final moins précis mais avec une robustesse bien supérieure.

Le capteur en anneau a été mesuré sous éthanol et sous toluène pour pouvoir être comparé aux résultats du projet ANR CAMUS sur lesquels reposent nos simulations. De plus, une étude sous humidité a été réalisée pour établir l'influence de cet interférent dans nos mesures. La fabrication ayant rencontré des problèmes avec le substrat et le dépôt de PEDOT:PSS-MWCNT, les mesures de sensibilité sont moins importantes que prévu avec  $-0,842 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  contre  $-14,62 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  en simulation. Cette différence peut s'expliquer par les nombreux problèmes de fabrication identifiés. Les mesures sous toluène sont quant à elle inexploitable du fait d'une sensibilité inférieure au bruit de post-traitement. Enfin, la mesure sous humidité a montré une sensibilité du capteur en anneau de  $-1,103 \text{ kHz.ppm}^{-1}$ , soit plus que sous éthanol signifiant que dans cette configuration, le PEDOT:PSS-MWCNT est plus sensible à l'eau qu'à l'éthanol et au toluène.

Le capteur demi-onde, lui aussi sensibilisé par le PEDOT:PSS-MWCNT, a été mesuré sous éthanol, toluène et humidité. Des problèmes liés au dépôt de PEDOT:PSS-MWCNT, différents de l'anneau, ont été observés et ont rendu le capteur quasi inopérant. La mesure sous éthanol a permis de déterminer une sensibilité de ce circuit de  $-0,842 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  tandis que les simulations permettent d'obtenir entre  $-27,69 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  et  $-48,46 \text{ kHz.ppm}^{-1}$ . Contrairement au capteur en anneau, la mesure sous toluène a pu être réalisée avec une sensibilité du capteur demi-onde de  $-0,617 \text{ kHz.ppm}^{-1}$ . Enfin, la sensibilité du capteur demi-onde à l'humidité a été mesurée comme étant de  $-10,567 \text{ kHz.ppm}^{-1}$ . Ce résultat semble confirmer le fait que le PEDOT:PSS-MWCNT est plus sensible à l'humidité qu'à l'éthanol et au toluène. Néanmoins, l'importante différence de sensibilité entre l'humidité et les autres cibles mesurées peut être due à des différences intrinsèques aux dispositifs et liés aux défauts de fabrication. En effet, chaque mesure a été réalisée avec un circuit différent.

Pour terminer, le chapitre se conclut sur les mesures du capteur interdigité sous éthanol et sous humidité. Dans le premier cas, la sensibilité mesurée diminue de  $0,274 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  par rapport à la voie de référence ce qui peut s'expliquer, dans ce cas précis, de deux manières. Premièrement, celui-ci ne réagit pas, ou peu, à la présence d'éthanol. Également, la présence d'EB-PEI empêche les molécules cibles de rentrer en contact avec la surface du substrat où se trouve une partie du champ électrique du résonateur, et donc, limite la perturbation qui en découle. Concernant la mesure sous humidité, nous constatons une augmentation de la sensibilité de la voie avec EB-PEI de  $0,557 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  par rapport à la voie de référence. L'EB (1,2-epoxybutane) associé au PEI (polyéthylèneimine) doit en théorie rendre le matériau hydrophobe. La mesure ici obtenue semble cependant indiquer que ce traitement n'est pas suffisant.

## Conclusion générale et perspectives proches

---

Au cours de cette thèse, nous avons confirmé la faisabilité d'un transducteur radiofréquence à travers des mesures sous vapeur d'éthanol, de toluène et d'humidité. Ainsi, les capteurs en anneau et demi-onde ont été conçus sur la base d'une variation de conductivité du PEDOT:PSS-MWCNT. Le capteur interdigité a quant à lui été conçu pour réagir à la variation de permittivité, et sensibilisé à l'EB-PEI afin de détecter le  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , et  $\text{NH}_3$ . Cependant, ces éléments n'ont pu être mesurés suite à des problèmes techniques liés au banc de mesure. Par conséquent, notre étude a finalement porté sur des interférents comme l'éthanol et l'humidité qui en théorie ne doivent pas réagir avec l'EB-PEI.

D'après les conclusions du projet ANR CAMUS, la conductivité du PEDOT:PSS-MWCNT augmente de 10 à 30% en présence d'une concentration de 1300 ppm d'éthanol. En nous basant sur une estimation basse, les simulations du capteur en anneau réalisées avec Ansys nous ont permis d'obtenir une variation de fréquence de 19 MHz. La voie de référence de cette structure ne peut cependant pas être optimisée ce qui complique son suivi lors des mesures sous gaz. La fabrication des dispositifs a rencontré des difficultés avec une épaisseur de substrat de 100  $\mu\text{m}$  contre 200  $\mu\text{m}$  attendu. L'ajout d'un plan de masse adhésif a permis de résoudre les problèmes engendrés par cette différence d'épaisseur mais complique les travaux de caractérisation puisque nous ne connaissons pas les caractéristiques de ce matériau. Le dépôt de PEDOT:PSS-MWCNT a aussi rencontré des difficultés avec l'apparition régulière de coupures sur toute la largeur des stubs modifiant leurs longueurs équivalentes et ainsi dégradant une fois encore l'optimisation réalisée. Les mesures sous gaz ont présenté des résultats bien inférieurs aux estimations réalisées lors des simulations. La mesure sous éthanol a permis de mesurer une sensibilité de ce capteur comme étant de  $-0,842 \text{ kHz.ppm}^{-1}$ . La sensibilité du capteur sous toluène n'a pu être mesurée du fait d'une variation de la fréquence de résonance inférieure au niveau de bruit de mesure. Enfin, une étude portant sur la sensibilité du PEDOT:PSS-MWCNT à l'humidité a été menée dans le but de comprendre si cet interférent omniprésent en condition ambiante avait une influence sur nos dispositifs. Ainsi, nous avons constaté que l'augmentation de 17% de l'humidité relative engendre un décalage de 6 MHz sur la fréquence de résonance sur la voie sensible. Cette variation est bien plus importante que celles mesurées lors des caractérisations sous toluène et sous éthanol avec une sensibilité de  $-352,941 \text{ kHz.RH}\%^{-1}$  soit  $-1,103 \text{ kHz.ppm}^{-1}$ .

Le capteur demi-onde replié en U, lui aussi basé sur la variation de conductivité du PEDOT:PSS-MWCNT en présence de gaz a été optimisé de sorte à obtenir une variation de fréquence comprise entre 36 et 115 MHz pour des épaisseurs de PEDOT:PSS-MWCNT allant de 1 à 2,5  $\mu\text{m}$ . La fabrication des dispositifs concernant la partie cuivrée et le substrat s'est déroulée correctement. Cependant, des problèmes ont été rencontrés avec le dépôt de PEDOT:PSS-MWCNT. Dans un premier temps, les mesures réalisées sur microscope numérique ont permis d'observer des anomalies concernant le placement des stubs. En effet, une partie des motifs sensibles semblent superposés au cuivre tandis que d'autres sont au contraire en limite de contact. De plus, les mesures réalisées à l'aide d'un MEB ont permis d'observer des problèmes de contact entre le PEDOT:PSS-MWCNT et le cuivre, et ce, indépendamment du positionnement des stubs. En réalisant un dépôt de laque argent à l'interface entre ces deux matériaux, nous observons une diminution de la fréquence de résonance de 820 MHz pour un premier circuit ainsi que de 1,2 GHz pour un second. De manière empirique, nous avons supposé que le faible contact entre le PEDOT:PSS-MWCNT et le cuivre est assimilable à une augmentation de la résistance de contact entre ces deux

matériaux. En réalisant des simulations avec Ansys, nous avons constaté que le mauvais contact entre le PEDOT:PSS-MWCNT et le cuivre pouvait être assimilé à une résistance discrète impactant la longueur électrique du résonateur et par conséquent sa fréquence de résonance, ce qui semble converger avec les résultats de mesures. De la même manière, ces simulations mettent en avant le fait qu'au-delà d'un simple décalage de la fréquence de résonance, la sensibilité est détériorée pouvant même devenir nulle. Enfin, les mesures réalisées au MEB permettent d'estimer l'épaisseur du PEDOT:PSS-MWCNT entre 0,5 et 1,5  $\mu\text{m}$  alors que l'optimisation avait été réalisée pour un intervalle entre 1  $\mu\text{m}$  et 2,5  $\mu\text{m}$ . À l'instar de l'anneau, le capteur demi-onde a été mesuré sous éthanol, sous toluène et sous humidité. La mesure du capteur demi-onde sous éthanol a permis de mesurer, pour 1300 ppm d'éthanol, une variation de la fréquence de résonance de -2,85 MHz. La sensibilité est ainsi estimée à -2,045  $\text{kHz.ppm}^{-1}$ . Conformément aux mesures réalisées dans le projet ANR CAMUS, la sensibilité du PEDOT:PSS-MWCNT au toluène semble inférieure à celle à l'éthanol avec, dans le cas du capteur demi-onde, une sensibilité est de -2,833  $\text{kHz.ppm}^{-1}$ . Enfin, les mesures réalisées ont permis de mettre en évidence l'importante sensibilité du PEDOT:PSS-MWCNT à l'humidité avec une sensibilité de 3,380  $\text{MHz.}\%RH^{-1}$  correspondant à 10,567  $\text{kHz.ppm}^{-1}$ .

Les capteurs RF sont comparables à travers le coefficient de sensibilité (formule (13)) tenant compte de la fréquence de résonance des dispositifs. Le tableau 17 résume les meilleurs résultats des capteurs capacitifs, en anneau, et demi-onde sous éthanol.

Tableau 17 : Récapitulatif des résultats expérimentaux sous éthanol

	Capacitif	Anneau	Demi-onde
Fréquence de résonance (GHz)	3,430	3,882	4,564
Sensibilité ( $\text{kHz.ppm}^{-1}$ )	-2,63	-0,842	-2,045
Coefficient de sensibilité ( $10^{-6}.\text{ppm}^{-1}$ )	0,767	0,217	0,448

Le capteur capacitif conçu dans le projet ANR CAMUS présente un coefficient de sensibilité nettement supérieur aux capteurs étudié dans cette thèse. Néanmoins, les nombreux problèmes de fabrication liés au substrat et au dépôt de PEDOT:PSS-MWCNT ont probablement contribué à dégrader la sensibilité des capteurs en anneau et demi-onde. En effet, en tenant compte des conclusions du projet ANR CAMUS, le capteur en anneau possède en théorie une sensibilité de -14,62  $\text{kHz.ppm}^{-1}$  soit un coefficient de sensibilité de 4,429. Le capteur demi-onde a quant à lui été optimisé de sorte à être robuste aux tolérances de fabrication lors du dépôt par jet d'encre du PEDOT:PSS-MWCNT. Ainsi, pour des épaisseurs de 1 à 2,5  $\mu\text{m}$ , ce capteur possède en théorie une sensibilité comprise entre -27,69  $\text{kHz.ppm}^{-1}$  et -88,46  $\text{kHz.ppm}^{-1}$  correspondant à un coefficient de sensibilité compris entre 10,90 et 28,63.

En ce qui concerne les mesures sous toluène, une seule mesure a pu être exploitée avec le capteur demi-onde. Le meilleur résultat est présenté dans le tableau 18.

Tableau 18 : Récapitulatif des résultats expérimentaux sous toluène

	Capacitif	Demi-onde
<b>Fréquence de résonance (GHz)</b>	3,432	4,600
<b>Sensibilité (kHz.ppm<sup>-1</sup>)</b>	-1,90	-0,617
<b>Coefficient de sensibilité (10<sup>-6</sup>.ppm<sup>-1</sup>)</b>	0,553	0,134

Le coefficient de sensibilité du capteur demi-onde est 5,4 fois inférieur à celui du capteur capacitif. Le rapport du coefficient de sensibilité entre la structure capacitive et demi-onde est très différent d'un gaz à l'autre. Cela peut s'expliquer par le fait que chaque mesure sous gaz est réalisée avec un dispositif différent.

L'étude sous humidité a été introduite au cours de cette thèse et n'est donc pas comparable avec les résultats du projet ANR CAMUS. Le tableau 19 présente les meilleurs résultats des capteurs en anneau et demi-onde sous vapeur d'eau.

Tableau 19 : Récapitulatif des résultats expérimentaux sous humidité

	Anneau	Demi-onde
<b>Fréquence de résonance (GHz)</b>	3,946	4,876
<b>Sensibilité (kHz.ppm<sup>-1</sup>)</b>	-1,103	-10,567
<b>Coefficient de sensibilité (10<sup>-6</sup>.ppm<sup>-1</sup>)</b>	0,280	2,167
<b>Sensibilité relative (%.%RH<sup>-1</sup>)</b>	2,8.10 <sup>-5</sup>	62.10 <sup>-3</sup>

Le capteur en anneau et le capteur demi-onde présentent tous deux des sensibilités supérieures sous humidité que sous éthanol. Ces résultats peuvent ainsi être interprétés comme le fait que le PEDOT:PSS-MWCNT est d'avantage sensible à la variation d'humidité que d'éthanol. À notre connaissance, la plus grande sensibilité mesurée sous humidité par un capteur de gaz radiofréquence passif a été réalisée à partir d'une structure coplanaire [138] avec 62.10<sup>-3</sup>%.%RH<sup>-1</sup>. Les mesures réalisées au cours de nos travaux à partir de la structure demi-onde nous a permis d'obtenir une sensibilité relative de 69.10<sup>-3</sup>%.%RH, soit une

augmentation de 12%. Ce résultat nous conforte dans le choix de la structure et met en avant le manque de répétabilité dû aux problèmes de fabrication. Enfin, les mesures réalisées sur les circuits RF interdigités sous éthanol et sous humidité présentent une sensibilité intrinsèque au changement de milieu avec des sensibilités respectives de  $-0,353 \text{ kHz.ppm}^{-1}$  et  $-0,402 \text{ kHz.ppm}^{-1}$ . La plus forte sensibilité à l'humidité s'explique par le fait que la permittivité relative de l'eau est de 80 tandis que celle de l'éthanol est de 24,3 (voir formule 13). Dans le cas de la mesure sous éthanol, la voie recouverte d'EB-PEI présente une sensibilité ( $-0,079 \text{ kHz.ppm}^{-1}$ ) inférieure à la référence ce qui laisse à penser que l'EB-PEI est peu ou insensible à l'éthanol. En revanche, la mesure sous humidité indique que l'EB-PEI réagit aux variations d'humidité puisque la sensibilité de la voie sensible ( $-0,959 \text{ kHz.ppm}^{-1}$ ) est supérieure à la référence. L'EB-PEI étant conçu pour être hydrophobe et par conséquent insensible aux variations d'humidité, de nouveaux travaux concernant sa fabrication sont nécessaires.

À noter, que le confinement de Mars 2020 a grandement perturbé les campagnes de fabrication et de mesures. Dans ces conditions très particulières, il n'a pas été possible de procéder à une nouvelle campagne de fabrication.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons mis en évidence :

- des difficultés technologiques sur lesquelles nous devons porter notre attention lors des prochaines fabrications
- des grandes tendances en terme de fonctionnement électrique des structures étudiées soumises ou non aux gaz ou à l'humidité

La compréhension des phénomènes mesurés ne peut se faire précisément avec des dispositifs défectueux. La caractérisation de nos capteurs sous gaz doit se faire avec une maîtrise de la procédure de fabrication et des matériaux. Ainsi, la réalisation d'une nouvelle campagne de fabrication, tenant compte de l'expérience acquise lors de cette étude, et des mesures sous gaz est nécessaire afin d'analyser avec précision le comportement du capteur à travers l'évolution des propriétés électriques du PEDOT:PSS-MWCNT. En supposant que les mesures issues d'une nouvelle fabrication confirment les résultats de simulations, une étude complémentaire basée sur la comparaison entre plusieurs matériaux sensibles, et selon différentes concentrations de CNT permettrait d'aller plus loin dans l'optimisation de capteurs de gaz radiofréquence à base de polymères conducteurs.

Le capteur interdigité a présenté, lors des mesures, une sensibilité à la présence d'éthanol et de toluène sans avoir été sensibilisé. Ainsi, des études complémentaires avec des éléments réagissant avec l'EB-PEI tels que le  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , ou  $\text{SO}_2$  semble prometteur. Enfin, si cette sensibilité est bien confirmée, une étude complémentaire selon différentes épaisseurs d'EB-PEI pourrait s'avérer très intéressante afin d'améliorer la sensibilité du capteur.

## Publications

---

### Journal international avec comité de lecture :

1. CNT-Based Inkjet-Printed RF Gas Sensor: Modification of Substrate Properties during the Fabrication Process

*J. George, A. Abdelghani, P. Bahoumina, O. Tantot, D. Baillargeat, K. Frigui, S. Bila, H. Hallil, C. Dejous.*

Sensors 2019, 19, 1768

### Conférence nationale avec comités de lecture :

1. Influence du procédé de fabrication par impression jet d'encre sur les propriétés diélectriques d'un substrat papier photo

*J. George, A. Abdelghani, P. Bahoumina, K. Frigui, S. Bila, D. Baillargeat, H. Hallil, C. Dejous.*

XXIème journées Nationales Microondes, Caen, France, 2019

2. Humidity Influence on New Dual RF Gas Detection Sensor

*J. George, H. Hallil, C. Dejous, E. Cloutet, A. Perigaud, S. Bila, D. Baillargeat.*

3rd IEEE Sensors France Workshop, Lille, France, 2020

### Conférence internationale avec comités de lecture :

1. Optimizing the Conductivity of Ink-Jet Printed Microwave Components on Polymer Substrates by Laser Sintering

*C. E. Hajjaji, J. George, S. Lmansouri, N. Delhote, S. Verdeyme, D. Baillargeat, M. Piechowiak, O. Durand.*

49th European Microwave Conference (EuMC), Paris, France, 2019

2. A new dual RF sensor in gas detection and humidity influence

*J. George, H. Hallil, C. Dejous, E. Cloutet, A. Perigaud, S. Bila, D. Baillargeat.*

IEEE Sensors, Rotterdam, Netherlands, 2020

3. Inkjet-Printed RF Gas Sensors based on conductive nanomaterials for VOCs monitoring

Julien George, Aymen Abdelghani, Prince Bahoumina, Eric Cloutet, Nicolas Bernardin, Kamel Frigui, Hamida Hallil, Corinne Dejous, Stéphane Bila, Dominique Baillargeat

IEEE International Microwave Symposium, 7-10 June 2021, Atlanta, GA

## Références bibliographiques

---

### Rubrique 1

- [1] P. J. Landrigan *et al.*, « The Lancet Commission on pollution and health », *The Lancet*, vol. 391, n° 10119, Art. n° 10119, févr. 2018.
- [2] République Française, *Arrêté du 22 juillet 2004 relatif aux indices de la qualité de l'air*, 2020, p. Article 2.
- [3] P. Bahoumina *et al.*, « Microwave flexible gas sensor based on polymer multi wall carbon nanotubes sensitive layer », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 249, p. 708-714, oct. 2017.
- [4] A. Abdelghani *et al.*, « Capacitive microwave resonator printed on a paper substrate for CNT based gas sensor », Honolulu, United States, juin 2017.
- [5] European Commission, « Air - Politiques - Environment ».
- [6] « Pollution de l'air : origines, situation et impacts », *Ministère de la Transition écologique*. <https://www.ecologie.gouv.fr/pollution-lair-origines-situation-et-impacts>.
- [7] « Directive 1999/13/CE du Conseil du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations », *Journal officiel n° L 085*.
- [8] CITEPA, « Composés organiques volatiles non méthaniques », *Citepa*, 2018. <https://www.citepa.org/fr/2019-covnm/>.
- [9] Organisation Mondiale de la Santé, « Guidelines for indoor air quality: selected pollutants », 2010.
- [10] C. Chabanel, L. Nerrière, et A. Pean, « Réduction des émissions de COV dans l'industrie », *ADEME*.
- [11] Pierre LECLOIREC, « COV (composés organiques volatils) », 2004.
- [12] J. A. Rached, « Production d'hydrogène par reformage catalytique du toluène sur des oxydes mixtes Ni-Mg-Al : Effet de l'ajout de cérium ou de lanthane », Université du Littoral Côte d'Opale, 2017.
- [13] G. TOUPANCE, A. PERSON, Y. L. MOULLEC, P. MASCLET, et P. E. PERROS, « Pollution atmosphérique gazeuse - Mesure des gaz », *Techniques de l'Ingénieur*, sept. 2004.
- [14] ADEME, « Quel cadre réglementaire pour les COV ? », *ademe.fr*, nov. 2018.
- [15] Organisation Mondiale de la Santé, Europe, « Economic cost of the health impact of air pollution in Europe: Clean air, health and wealth ».
- [16] INRS, « Dioxyde de soufre - Pathologie - Toxicologie - Fiche toxicologique », *inrs.fr*, 2006.
- [17] INRS, « Éthanol - Pathologie - Toxicologie - Fiche toxicologique », *inrs.fr*, nov. 2019.
- [18] INRS, « Toluène (FT 74). Pathologie - Toxicologie - Fiche toxicologique - INRS », *inrs.fr*, 2012.

- [19] Institut National de Sécurité, « Les Cahiers de notes documentaires : hygiène et sécurité du travail », 2004.
- [20] Y. PARMANTIER et F. KRATZ, « Capteurs - Définitions, principes de détection », *Techniques de l'ingénieur*, sept. 2009.
- [21] James Hayward, « Wearable Sensors 2018-2028: Technologies, Markets & Players », *IDTechEx*, sept. 2017.
- [22] Yole, « Yole's analysts believe in a wide adoption of gas sensors in consumer products », *yole.fr*, févr. 2016.
- [23] A. Abdelghani, « Capteur de gaz hyperfréquence à base de nanotubes de carbone, imprimé par technologie jet d'encre », Thèse, Université de Limoges, 2017.
- [24] « Capteur : Introduction », <https://fr.wikiversity.org/wiki/Capteur/Introduction>.
- [25] Pierre Bonnet, « Capteurs - Chaines de mesures ». Université Lille 1.
- [26] S.-H. Bae, Y. Lee, B. K. Sharma, H.-J. Lee, J.-H. Kim, et J.-H. Ahn, « Graphene-based transparent strain sensor », *Carbon*, vol. 51, p. 236-242, janv. 2013.
- [27] F. Yavari et K. Nikhil, « Graphene-Based Chemical Sensors », *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012.
- [28] Y. Seekaew, A. Wisitsoraat, D. Phokharatkul, et C. Wongchoosuk, « Room temperature toluene gas sensor based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles decorated 3D graphene-carbon nanotube nanostructures », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 279, p. 69-78, janv. 2019.
- [29] O. A. Al-Hartomy, S. Khasim, A. Roy, et A. Pasha, « Highly conductive polyaniline/graphene nano-platelet composite sensor towards detection of toluene and benzene gases », *Appl. Phys. A*, vol. 125, n° 1, p. 12, déc. 2018.
- [30] D. Li *et al.*, « A SAW hydrogen sensor based on decoration of graphene oxide by palladium nanoparticles on AlN/Si layered structure », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 29, n° 4, Art. n° 4, févr. 2019.
- [31] D. Li, X. Le, J. Pang, et J. Xie, « A Saw Hydrogen Sensor Based on the Composite of Graphene Oxide and Palladium Nanoparticles », in *2019 IEEE 32nd International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, janv. 2019, p. 500-503.
- [32] K. Arora, S. Srivastava, P. R. Solanki, et N. K. Puri, « Electrochemical Hydrogen Gas Sensing Employing Palladium Oxide/Reduced Graphene Oxide (PdO-rGO) Nanocomposites », *IEEE Sens. J.*, vol. 19, n° 18, Art. n° 18, sept. 2019.
- [33] M. Dosi, I. Lau, Y. Zhuang, D. S. A. Simakov, M. W. Fowler, et M. A. Pope, « Ultrasensitive Electrochemical Methane Sensors Based on Solid Polymer Electrolyte-Infused Laser-Induced Graphene », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, n° 6, Art. n° 6, févr. 2019.
- [34] H. Song, J. Liu, H. Lu, C. Chen, et L. Ba, « High sensitive gas sensor based on vertical graphene field effect transistor », *Nanotechnology*, vol. 31, n° 16, Art. n° 16, janv. 2020.



- [35] T. Hayasaka, Y. Kubota, Y. Liu, et L. Lin, « The influences of temperature, humidity, and O<sub>2</sub> on electrical properties of graphene FETs », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 285, p. 116-122, avr. 2019.
- [36] J. D. Adams *et al.*, « A Molecularly Imprinted Polymer-Graphene Sensor Antenna Hybrid for Ultra Sensitive Chemical Detection », *IEEE Sens. J.*, vol. 19, n° 16, Art. n° 16, août 2019.
- [37] S. K. Singh, N. K. Tiwari, A. K. Yadav, M. J. Akhtar, et K. K. Kar, « Design of ZnO/N-Doped Graphene Nanohybrid Incorporated RF Complementary Split Ring Resonator Sensor for Ammonia Gas Detection », *IEEE Sens. J.*, vol. 19, n° 18, Art. n° 18, sept. 2019.
- [38] S. Iijima, « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, vol. 354, n° 6348, Art. n° 6348, nov. 1991.
- [39] H. Chang, J. D. Lee, S. M. Lee, et Y. H. Lee, « Adsorption of NH<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> molecules on carbon nanotubes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, n° 23, Art. n° 23, nov. 2001.
- [40] J. Kong *et al.*, « Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors », *Science*, vol. 287, n° 5453, Art. n° 5453, janv. 2000.
- [41] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, et A. Zettl, « Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 287, n° 5459, Art. n° 5459, mars 2000.
- [42] F. Villalpando-Páez, A. H. Romero, E. Muñoz-Sandoval, L. M. Martínez, H. Terrones, et M. Terrones, « Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CN<sub>x</sub> nanotubes », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 386, n° 1, Art. n° 1, mars 2004.
- [43] J. Li, H. N. Y. Lu, et J. Han, « Methane detection using palladium doped single-walled carbon nanotube sensors », *Chem. Sens.*, vol. 20, p. 710-711, 2004.
- [44] H. Lee, K. Naishadham, M. Tentzeris, et 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*, p. 1593-1596, août 2011.
- [45] N. Van Duy, N. Van Hieu, P. T. Huy, N. D. Chien, M. Thamilselvan, et J. Yi, « Mixed SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> included with carbon nanotubes for gas-sensing application », *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 41, n° 2, Art. n° 2, déc. 2008.
- [46] K. H. An, S. Y. Jeong, H. R. Hwang, et Y. H. Lee, « Enhanced Sensitivity of a Gas Sensor Incorporating Single-Walled Carbon Nanotube-Polypyrrole Nanocomposites », *Adv. Mater.*, vol. 16, n° 12, Art. n° 12, 2004.
- [47] J. Kong, M. Chapline, et H. Dai, « Functionalized Carbon Nanotubes for Molecular Hydrogen Sensors », *Adv. Mater.*, vol. 13, p. 1384-1386, sept. 2001.
- [48] Y. D. Lee *et al.*, « Gas sensing properties of printed multiwalled carbon nanotubes using the field emission effect », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 433, n° 1, Art. n° 1, déc. 2006.
- [49] R. Liu, H. Ding, J. Lin, F. Shen, Z. Cui, et T. Zhang, « Fabrication of platinum-decorated single-walled carbon nanotube based hydrogen sensors by aerosol jet printing », *Nanotechnology*, vol. 23, n° 50, Art. n° 50, nov. 2012.

- [50] J. Hester, M. Tentzeris, et Y. Fang, « Inkjet-Printed, Flexible, High Performance, Carbon Nanomaterial Based Sensors for Ammonia and DMMP gas detection », sept. 2015, p. 857-860.
- [51] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, et H. Ning, « A Survey on Gas Sensing Technology », *Sensors*, vol. 12, n° 7, p. 9635-9665, 2012.
- [52] N. Yamazoe et K. Shimano, « Theory of power laws for semiconductor gas sensors », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 128, n° 2, p. 566-573, 2008.
- [53] S. Kanan, O. El-Kadri, I. Abu-Yousef, et M. Kanan, « Semiconducting Metal Oxide Based Sensors for Selective Gas Pollutant Detection », *Sensors*, vol. 9, p. 8158-96, 2009.
- [54] A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, E. Comini, G. Sberveglieri, et W. Wlodarski, « Characterization of n-type and p-type semiconductor gas sensors based on NiOx doped TiO2 thin films », *Thin Solid Films*, vol. 517, n° 8, p. 2775-2780, févr. 2009.
- [55] Z. Zhan, W.-N. Wang, L. Zhu, W.-J. An, et P. Biswas, « Flame aerosol reactor synthesis of nanostructured SnO2 thin films: High gas-sensing properties by control of morphology », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 150, n° 2, p. 609-615, oct. 2010.
- [56] R. H. Bari, S. B. Patil, et A. R. Bari, « Spray-pyrolized nanostructured CuO thin films for H2S gas sensor », *Int. Nano Lett.*, vol. 3, n° 1, p. 12, mars 2013.
- [57] Y. Li, J. Liang, Z. Tao, et J. Chen, « CuO particles and plates: Synthesis and gas-sensor application », *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, n° 8, p. 2380-2385, août 2008.
- [58] T. Kida, A. Nishiyama, M. Yuasa, K. Shimano, et N. Yamazoe, « Highly sensitive NO2 sensors using lamellar-structured WO3 particles prepared by an acidification method », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 135, n° 2, p. 568-574, janv. 2009.
- [59] C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, et G. Sberveglieri, « TiO2 thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 68, n° 1, p. 189-196, août 2000.
- [60] K. D. Benkstein et S. Semancik, « Mesoporous nanoparticle TiO2 thin films for conductometric gas sensing on microhotplate platforms », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 113, n° 1, p. 445-453, janv. 2006.
- [61] A. Teleki, S. E. Pratsinis, K. Kalyanasundaram, et P. I. Gouma, « Sensing of organic vapors by flame-made TiO2 nanoparticles », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 119, n° 2, p. 683-690, déc. 2006.
- [62] B. Karunakaran, P. Uthirakumar, S. J. Chung, S. Velumani, et E.-K. Suh, « TiO2 thin film gas sensor for monitoring ammonia », *Mater. Charact.*, vol. 58, n° 8, p. 680-684, août 2007.
- [63] M. Batzill et U. Diebold, « The surface and materials science of tin oxide », *Prog. Surf. Sci.*, vol. 79, n° 2, p. 47-154, janv. 2005.
- [64] A. Dey, « Semiconductor metal oxide gas sensors: A review », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 229, p. 206-217, mars 2018.

- [65] R. Artzi-Gerlitz *et al.*, « Fabrication and gas sensing performance of parallel assemblies of metal oxide nanotubes supported by porous aluminum oxide membranes », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 136, n° 1, p. 257-264, févr. 2009.
- [66] S. Lin, D. Li, J. Wu, X. Li, et S. A. Akbar, « A selective room temperature formaldehyde gas sensor using TiO<sub>2</sub> nanotube arrays », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 156, n° 2, p. 505-509, août 2011.
- [67] F. Selampinar, L. Toppare, U. Akbulut, T. Yalçin, et Ş. Süzer, « A conducting composite of polypyrrole II. As a gas sensor », *Synth. Met.*, vol. 68, n° 2, p. 109-116, janv. 1995.
- [68] S. Dasarathy *et al.*, « Ammonia toxicity: from head to toe? », *Metab. Brain Dis.*, vol. 32, n° 2, p. 529-538, avr. 2017.
- [69] J.-H. Cho, J.-B. Yu, J.-S. Kim, S.-O. Sohn, D.-D. Lee, et J.-S. Huh, « Sensing behaviors of polypyrrole sensor under humidity condition », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 108, n° 1, p. 389-392, juill. 2005.
- [70] S. T. Navale, A. T. Mane, M. A. Chougule, R. D. Sakhare, S. R. Nalage, et V. B. Patil, « Highly selective and sensitive room temperature NO<sub>2</sub> gas sensor based on polypyrrole thin films », *Synth. Met.*, vol. 189, p. 94-99, mars 2014.
- [71] I. Fratoddi, I. Venditti, C. Cametti, et M. V. Russo, « Chemiresistive polyaniline-based gas sensors: A mini review », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 220, p. 534-548, déc. 2015.
- [72] N. R. Tanguy, M. Thompson, et N. Yan, « A review on advances in application of polyaniline for ammonia detection », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 257, p. 1044-1064, mars 2018.
- [73] A. Husain, S. Ahmad, M. U. Shariq, et M. M. A. Khan, « Ultra-sensitive, highly selective and completely reversible ammonia sensor based on polythiophene/SWCNT nanocomposite », *Materialia*, vol. 10, p. 100704, mai 2020.
- [74] V. C. Gonçalves et D. T. Balogh, « Optical chemical sensors using polythiophene derivatives as active layer for detection of volatile organic compounds », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 162, n° 1, p. 307-312, févr. 2012.
- [75] C.-Y. Lin, J.-G. Chen, C.-W. Hu, J. J. Tunney, et K.-C. Ho, « Using a PEDOT:PSS modified electrode for detecting nitric oxide gas », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 140, n° 2, p. 402-406, juill. 2009.
- [76] Y. Xia et J. Ouyang, « PEDOT:PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 13, Art. n° 13, mars 2011.
- [77] D. A. Mengistie, H.-Y. Wei, K.-C. Ho, et C. W. Chu, « Highly conductive PEDOT:PSS electrode by simple film treatment with methanol for ITO-free polymer solar cells », *Energy Env. Sci.*, vol. 5, p. 9662-9671, oct. 2012.
- [78] P. Oikonomou, K. Manoli, D. Goustouridis, I. Raptis, et M. Sanopoulou, « Polymer/BaTiO<sub>3</sub> nanocomposites based chemocapacitive sensors », *Microelectron. Eng.*, vol. 86, n° 4, p. 1286-1288, avr. 2009.

- [79] E. Skotadis *et al.*, « A sensing approach for automated and real-time pesticide detection in the scope of smart-farming », *Comput. Electron. Agric.*, vol. 178, p. 105759, nov. 2020.
- [80] M. K. Filippidou, M. Chatzichristidi, et S. Chatzandroulis, « A fabrication process of flexible IDE capacitive chemical sensors using a two step lift-off method based on PVA patterning », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 284, p. 7-12, avr. 2019.
- [81] X. Zhang *et al.*, « Fabrication of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PEI-GO composites for gas-sensing applications at room temperature », *Mater. Res. Bull.*, vol. 102, p. 108-115, juin 2018.
- [82] B. Sun, G. Xie, Y. Jiang, et X. Li, « Comparative CO<sub>2</sub>-Sensing Characteristic Studies of PEI and PEI/Starch Thin Film Sensors », *Energy Procedia*, vol. 12, p. 726-732, janv. 2011.
- [83] T. Li *et al.*, « Sub-ppm level NO<sub>2</sub> sensing properties of polyethyleneimine-mediated WO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by a one-pot hydrothermal method », *J. Alloys Compd.*, vol. 783, p. 103-112, avr. 2019.
- [84] R. Tailor, A. Ahmadalinezhad, et A. Sayari, « Selective removal of SO<sub>2</sub> over tertiary amine-containing materials », *Chem. Eng. J.*, vol. 240, p. 462-468, mars 2014.
- [85] A. S. Alshammari, M. R. Alenezi, K. T. Lai, et S. R. P. Silva, « Inkjet printing of polymer functionalized CNT gas sensor with enhanced sensing properties », *Mater. Lett.*, vol. 189, p. 299-302, févr. 2017.
- [86] E. Skotadis, J. L. Tanner, S. Stathopoulos, V. Tsouti, et D. Tsoukalas, « Chemical sensing based on double layer PHEMA polymer and platinum nanoparticle films », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 175, p. 85-91, déc. 2012.
- [87] L. Madianos, E. Skotadis, L. Patsiouras, M. K. Filippidou, S. Chatzandroulis, et D. Tsoukalas, « Nanoparticle based gas-sensing array for pesticide detection », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, n° 5, p. 6641-6646, oct. 2018.
- [88] B. Adhikari et S. Majumdar, « Polymers in sensor applications », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 29, n° 7, p. 699-766, juill. 2004.
- [89] C. Pandis, V. Peoglos, A. Kyritsis, et P. Pissis, « Gas sensing properties of conductive polymer nanocomposites », *Procedia Eng.*, vol. 25, p. 243-246, janv. 2011.
- [90] B. Kumar, M. Castro, et J.-F. FELLER, « Quantum resistive vapour sensors made of polymer coated carbon nanotubes random networks for biomarkers detection », *Chem. Sens.*, vol. 3, p. 1-7, janv. 2013.
- [91] A. Agnaou, « Elaboration et caractérisation de AZO 2% en couches minces et son application à la détection de gaz par la mesure du bruit basse fréquence », phdthesis, Université du Littoral Côte d'Opale, 2019.
- [92] K. Kyuno et G. Ehrlich, « Diffusion and dissociation of platinum clusters on Pt(111) », *Surf. Sci.*, vol. 437, n° 1, p. 29-37, août 1999.
- [93] Y. Sadaoka et M. Mori, « Detection of VOC in air with a planar-type potentiometric gas sensor based on YSZ with a Pt electrode modified with TiO<sub>2</sub> », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 248, p. 878-885, sept. 2017.

- [94] K. Chen, M. Zhang, H. Wang, et H. Gu, « A potentiometric SO<sub>2</sub> gas sensor based on the Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> solid electrolyte thin film », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 90, n° 6, p. 065001, juin 2019.
- [95] F. Xu, C. Zhou, et H.-P. Ho, « A rule for operation temperature selection of a conductometric VOC gas sensor based on ZnO nanotetrapods », *J. Alloys Compd.*, vol. 858, p. 158294, mars 2021.
- [96] J. M. Smulko *et al.*, « New approaches for improving selectivity and sensitivity of resistive gas sensors: a review », *Sens. Rev.*, vol. 35, n° 4, p. 340-347, janv. 2015.
- [97] P. Sedlak *et al.*, « Noise in amperometric NO<sub>2</sub> sensor », juin 2013, p. 1-4.
- [98] P. Sedlák, P. Kuberský, et F. Mívalt, « Effect of various flow rate on current fluctuations of amperometric gas sensors », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 283, p. 321-328, mars 2019.
- [99] T. Iwata, K. Matsuda, K. Takahashi, et K. Sawada, « CO<sub>2</sub> Sensing Characteristics of a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> Stacked Structure with Micromachined Hotplates », *Sensors*, vol. 17, n° 9, Art. n° 9, sept. 2017.
- [100] « NDIR CO<sub>2</sub> Sensor Module and OEM Platform - CO<sub>2</sub> Engine K30 STA », *ISweek.com*. [https://www.isweek.com/product/ndir-co2-sensor-module-and-oem-platform-co2-engine-k30-sta\\_2310.htm](https://www.isweek.com/product/ndir-co2-sensor-module-and-oem-platform-co2-engine-k30-sta_2310.htm).
- [101] CO<sub>2</sub>meter, « How does an NDIR CO<sub>2</sub> Sensor Work? », *co2meter.com*, janv. 2020.
- [102] R. Laref, « Étude d'un système à base de micro-capteurs de gaz pour le suivi et la cartographie de la pollution atmosphérique », phdthesis, Université de Lorraine, 2020.
- [103] Y. PARMANTIER et F. KRATZ, « Capteurs - Principes de constitution », *Techniques de l'ingénieur*, sept. 2009.
- [104] INRS, « Détecteurs portables de gaz et de vapeurs », p. 15, févr. 2011.
- [105] C. C. César, « Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO », phdthesis, Université Paris-Est, 2013.
- [106] P. Menini, « Du capteur de gaz à oxydes métalliques vers les nez électroniques sans fil », Université Paul Sabatier, nov. 2011.
- [107] B. Lawson *et al.*, « Skin alcohol perspiration measurements using MOX sensors », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 280, p. 306-312, févr. 2019.
- [108] S. Khan et D. Briand, « All-printed low-power metal oxide gas sensors on polymeric substrates », *Flex. Print. Electron.*, vol. 4, n° 1, p. 015002, févr. 2019.
- [109] Y. Xing, T. A. Vincent, M. Cole, et J. W. Gardner, « Real-Time Thermal Modulation of High Bandwidth MOX Gas Sensors for Mobile Robot Applications », *Sensors*, vol. 19, n° 5, Art. n° 5, janv. 2019.
- [110] Véronique Debuy, Sabine Kasprzycki, Nicolas Lépine, et Sébastien Bouchet, « INERIS - Principes et techniques pour la détection des gaz », janv. 2009.

- [111] X. Pang, H. Nan, J. Zhong, D. Ye, M. D. Shaw, et A. C. Lewis, « Low-cost photoionization sensors as detectors in GC×GC systems designed for ambient VOC measurements », *Sci. Total Environ.*, vol. 664, p. 771-779, mai 2019.
- [112] K. A. Ngo, « Etude d'un système multiplicateur pour la détection sélective des gaz », Thèse, Aix-Marseille 3, 2006.
- [113] A.-L. Moriaux, R. Vallon, B. Parvite, V. Zeninari, G. Liger-Belair, et C. Cilindre, « Monitoring gas-phase CO<sub>2</sub> in the headspace of champagne glasses through combined diode laser spectrometry and micro-gas chromatography analysis », *Food Chem.*, vol. 264, p. 255-262, oct. 2018.
- [114] A. Sadet, « Etudes de cinétiques enzymatiques par polarisation dynamique nucléaire avec dissolution (D-DNP) : application à l'étape oxydative de la voie des pentoses phosphates (PPP) », École doctorale Chimie physique et chimie analytique de paris Centre, 2017.
- [115] Edmond De Hoffmann, Jean Charette, et Vincent Stroobant, *Spectrométrie de masse*, 3<sup>e</sup> éd. Dunod, 1937.
- [116] Y. Cros, N. Jaffrezic-Renault, J. M. Chovelon, et J. J. Fombon, « Study of PECVD Silicon Oxynitride Thin Layers as ISFET Sensitive Insulator Surface for pH Detection », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, n° 2, Art. n° 2, févr. 1992.
- [117] S. Hong *et al.*, « FET-type gas sensors: A review », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 330, p. 129240, mars 2021.
- [118] Ren Yujie *et al.*, « Detection of sulfur dioxide gas with graphene field effect transistor », *Applied Physics Letters*, avr. 2012.
- [119] J. Devkota, P. R. Ohodnicki, et D. W. Greve, « SAW Sensors for Chemical Vapors and Gases », *Sensors*, vol. 17, n° 4, Art. n° 4, avr. 2017.
- [120] F. Gao, A. Bermak, C.-Y. Tsui, et F. Boussaid, « Dual transduction Gas sensor based on a surface acoustic wave resonator », in *2017 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS)*, mai 2017, p. 1-4.
- [121] I. Nikolaou, H. Hallil, O. Tamarin, C. Dejous, et D. Rebière, « A three-dimensional model for a graphene guided SH-SAW sensor using finite element method », in *2016 31st Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro)*, août 2016, p. 1-4.
- [122] S. B. Ali *et al.*, « Detection of  $\beta$ -caryophyllene in mango using a quartz crystal microbalance sensor », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 255, p. 3064-3073, févr. 2018.
- [123] Y. Tokura, G. Nakada, Y. Moriyama, Y. Oaki, H. Imai, et S. Shiratori, « Ultrasensitive Detection of Methylmercaptan Gas Using Layered Manganese Oxide Nanosheets with a Quartz Crystal Microbalance Sensor », *Anal. Chem.*, vol. 89, n° 22, Art. n° 22, nov. 2017.
- [124] J. Kirschner, « Surface Acoustic Wave Sensors (SAWS): Design for Application », *MicroElectroMechanical*, p. 11, 2010.
- [125] T. Sato, M. Breedon, et N. Miura, « Improvement of Toluene Selectivity via the Application of an Ethanol Oxidizing Catalytic Cell Upstream of a YSZ-Based Sensor for Air Monitoring Applications », *Sensors*, vol. 12, p. 4706-14, déc. 2012.

- [126] S. Khan, D. Newport, et S. Le Calvé, « Development of a Toluene Detector Based on Deep UV Absorption Spectrophotometry Using Glass and Aluminum Capillary Tube Gas Cells with a LED Source », *Micromachines*, vol. 10, n° 3, Art. n° 3, mars 2019.
- [127] I. Constantinoiu et C. Viespe, « Detection of Volatile Organic Compounds Using Surface Acoustic Wave Sensor Based on Nanoparticles Incorporated in Polymer », *Coatings*, vol. 9, n° 6, Art. n° 6, juin 2019.
- [128] S. Zhou *et al.*, « Design of hollow dodecahedral Cu<sub>2</sub>O nanocages for ethanol gas sensing », *Mater. Lett.*, vol. 247, p. 15-18, juill. 2019.
- [129] S. O. Agbroko et J. Covington, « A Novel, Low-Cost, Portable PID Sensor for Detection of VOC », *Proceedings*, vol. 1, n° 4, Art. n° 4, 2017.
- [130] H. Hallil *et al.*, « SH-SAW VOCs sensor based on ink-jet printed MWNTs / polymer nanocomposite films », in *2017 IEEE SENSORS*, oct. 2017, p. 1-3.
- [131] R. Ghosh, J. W. Gardner, et P. K. Guha, « Air Pollution Monitoring Using Near Room Temperature Resistive Gas Sensors: A Review », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 66, n° 8, Art. n° 8, août 2019.
- [132] K. P. Ramaiyan et R. Mukundan (Mukund), « Electrochemical Sensors for Air Quality Monitoring », *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 28, n° 3, Art. n° 3, janv. 2019.
- [133] « Capteur PID NO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> ». [En ligne]. Disponible sur: [https://www.gazdetect.com/download/pdf-francais-detecteurs-gaz-portables/FR-Xam\\_8000-Web.pdf](https://www.gazdetect.com/download/pdf-francais-detecteurs-gaz-portables/FR-Xam_8000-Web.pdf).
- [134] S. Thomas *et al.*, « Graphene-coated Rayleigh SAW Resonators for NO<sub>2</sub> Detection », *Procedia Eng.*, vol. 87, p. 999-1002, janv. 2014.
- [135] H. E. Matbouly, N. Boubekour, et F. Domingue, « Passive Microwave Substrate Integrated Cavity Resonator for Humidity Sensing », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 63, n° 12, p. 4150-4156, déc. 2015.
- [136] C.-M. Chen, J. Xu, et Y. Yao, « SIW resonator humidity sensor based on layered black phosphorus », *Electron. Lett.*, vol. 53, n° 4, p. 249-251, 2017.
- [137] W. T. Chen, K. M. E. Stewart, R. R. Mansour, et A. Penlidis, « Novel undercoupled radio-frequency (RF) resonant sensor for gaseous ethanol and interferences detection », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 230, p. 63-73, juill. 2015.
- [138] G. Ayissi Eyebe, B. Bideau, N. Boubekour, É. Loranger, et F. Domingue, « Environmentally-friendly cellulose nanofibre sheets for humidity sensing in microwave frequencies », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 245, p. 484-492, juin 2017.
- [139] J.-K. Park, T.-G. Kang, B.-H. Kim, H.-J. Lee, H. H. Choi, et J.-G. Yook, « Real-time Humidity Sensor Based on Microwave Resonator Coupled with PEDOT:PSS Conducting Polymer Film », *Sci. Rep.*, vol. 8, n° 1, Art. n° 1, janv. 2018.
- [140] B. Kim *et al.*, « A gas sensor using double split-ring resonator coated with conducting polymer at microwave frequencies », in *2014 IEEE SENSORS*, nov. 2014, p. 1815-1818.
- [141] J.-W. Han, B. Kim, J. Li, et M. Meyyappan, « A carbon nanotube based ammonia sensor on cotton textile », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 19, p. 193104, mai 2013.

- [142] G. Mattana *et al.*, « Woven Temperature and Humidity Sensors on Flexible Plastic Substrates for E-Textile Applications », *IEEE Sens. J.*, vol. 13, n° 10, Art. n° 10, oct. 2013.
- [143] K. H. Hong, K. W. Oh, et T. J. Kang, « Polyaniline–nylon 6 composite fabric for ammonia gas sensor », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 92, n° 1, Art. n° 1, 2004.
- [144] S. F. Liu, A. R. Petty, G. T. Sazama, et T. M. Swager, « Single-Walled Carbon Nanotube/Metalloporphyrin Composites for the Chemiresistive Detection of Amines and Meat Spoilage », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, n° 22, Art. n° 22, 2015.
- [145] J. Koskela *et al.*, « Monitoring the quality of raw poultry by detecting hydrogen sulfide with printed sensors », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 218, p. 89-96, oct. 2015.
- [146] V. Lakafosis, A. Rida, R. Vyas, L. Yang, S. Nikolaou, et M. Tentzeris, « Progress Towards the First Wireless Sensor Networks Consisting of Inkjet-Printed, Paper-Based RFID-Enabled Sensor Tags », *Proc. IEEE*, vol. 98, p. 1601-1609, oct. 2010.
- [147] Jun Xu, Chengmei Zhong, et Chun Fu, « Novel method for printing high-quality metal wires », *spie.org*, déc. 2007.
- [148] W. A. MacDonald *et al.*, « Latest advances in substrates for flexible electronics », *J. Soc. Inf. Disp.*, vol. 15, n° 12, p. 1075-1083, 2007.
- [149] V. Zardetto, T. M. Brown, A. Reale, et A. D. Carlo, « Substrates for flexible electronics: A practical investigation on the electrical, film flexibility, optical, temperature, and solvent resistance properties », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 49, n° 9, p. 638-648, 2011.
- [150] G. A. Casula, G. Montisci, et G. Mazzarella, « A Wideband PET Inkjet-Printed Antenna for UHF RFID », *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.*, vol. 12, p. 1400-1403, 2013.
- [151] Z. Yang, « Flexible substrate technology for millimeter wave applications », phdthesis, INSA de Toulouse, 2016.
- [152] M.-C. Choi, Y. Kim, et C.-S. Ha, « Polymers for flexible displays: From material selection to device applications », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, n° 6, p. 581-630, juin 2008.
- [153] S. Khan, L. Lorenzelli, et R. S. Dahiya, « Technologies for Printing Sensors and Electronics Over Large Flexible Substrates: A Review », *IEEE Sens. J.*, vol. 15, n° 6, p. 3164-3185, juin 2015.
- [154] G. Mattana et D. Briand, « Recent advances in printed sensors on foil », *Mater. Today*, vol. 19, n° 2, Art. n° 2, mars 2016.
- [155] J. G. D. Hester, M. M. Tentzeris, et Y. Fang, « Inkjet-printed, flexible, high performance, carbon nanomaterial based sensors for ammonia and DMMP gas detection », in *2015 European Microwave Conference (EuMC)*, sept. 2015, p. 857-860.
- [156] T. Wang *et al.*, « A Review on Graphene-Based Gas/Vapor Sensors with Unique Properties and Potential Applications », *Nano-Micro Lett.*, vol. 8, n° 2, Art. n° 2, avr. 2016.
- [157] « Beta LAYOUT ». <https://fr.beta-layout.com/>.
- [158] R. Dib, « Caractérisation de couches diélectriques et magnétiques de structures multicouches par cavité résonante microonde », thèse, Université Jean Monnet-Saint-Etienne, 2014.



- [159] D. K. Ghodgaonkar, V. V. Varadan, et V. K. Varadan, « Free-space measurement of complex permittivity and complex permeability of magnetic materials at microwave frequencies », *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 39, n° 2, p. 387-394, avr. 1990.
- [160] Baker-Jarvis, J. et al., « Measuring the permittivity and permeability of lossy materials: Solids, liquids, metals, building materials, and negative-index materials », 2005.
- [161] P. K. Kadaba, « Simultaneous Measurement of Complex Permittivity and Permeability in the Millimeter Region by a Frequency-Domain Technique », *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 33, n° 4, p. 336-340, déc. 1984.
- [162] T. T. Grove, M. F. Masters, et R. E. Miers, « Determining dielectric constants using a parallel plate capacitor », *Am. J. Phys.*, vol. 73, n° 1, p. 52-56, déc. 2004.
- [163] M. S. Venkatesh et V. Raghavan, « An Overview of Dielectric Properties Measuring Techniques », *Can. Biosyst. Eng. Genie Biosyst. Au Can.*, vol. 47, p. 15-30, janv. 2005.
- [164] J. Baker-Jarvis, M. D. Janezic, J. H. Grosvenor Jr., et R. G. Geyer, « Transmission/reflection and short-circuit line methods for measuring permittivity and permeability », *NASA STIRecon Tech. Rep. N*, vol. 93, mai 1992, Consulté le: mars 20, 2021.
- [165] A. P. Gregory et R. N. Clarke, « A review of RF and microwave techniques for dielectric measurements on polar liquids », *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 13, n° 4, p. 727-743, août 2006.
- [166] A. L. Gioia, M. O'Halloran, et E. Porter, « Modelling the Sensing Radius of a Coaxial Probe for Dielectric Characterisation of Biological Tissues », *IEEE Access*, vol. 6, p. 46516-46526, 2018.
- [167] D. M. Hagl, D. Popovic, S. C. Hagness, J. H. Booske, et M. Okoniewski, « Sensing volume of open-ended coaxial probes for dielectric characterization of breast tissue at microwave frequencies », *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 51, n° 4, p. 1194-1206, avr. 2003.
- [168] J. Krupka, W. Gwarek, et J. Hartnett, « Experimental studies of planar metamaterials with a tunable cylindrical TE<sub>01n</sub> mode cavity », *J. Appl. Phys.*, vol. 107, p. 124101-124101, juill. 2010.
- [169] B. Derby, « Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution », in *Annual Review of Materials Research*, vol. 40, 2010, p. 395-414.
- [170] J. Rammal, O. Tantot, D. Passerieux, N. Delhote, et S. Verdeyme, « Monitoring of Electromagnetic Characteristics of Split Cylinder Resonator and Dielectric Material for Temperature Caraterization », oct. 2014.
- [171] D. D. Marco *et al.*, « Dielectric properties of pure alumina from 8GHz to 73GHz », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, n° 14, Art. n° 14, nov. 2016.
- [172] « ADDEV Materials - Transformateur de matériaux ». <https://www.addevmaterials.fr/>.
- [173] « Poly-Ink ». <http://www.poly-ink.fr/>.

- [174] C. Paragua, K. Frigui, S. Bila, et D. Baillargeat, « Study and characterization of CNT Inkjet printed patterns for paper-based RF components », in *2015 European Microwave Conference (EuMC)*, sept. 2015, p. 861-864.
- [175] L. B. Valdes, « Resistivity Measurements on Germanium for Transistors », *Proc. IRE*, vol. 42, n° 2, p. 420-427, févr. 1954.
- [176] « Mesure 4 pointes », <https://www.aime-toulouse.fr/DOCPDF/TP/rcarre.pdf>.
- [177] L. Arbenz, « Caractérisation non destructive de la conductivité électrique locale d'une pièce en acier forgé de géométrie non triviale », juin 2014.
- [178] X. Chen, « EM Modeling of Microstrip Conductor Losses Including Surface Roughness Effect », *IEEE Microw. Wirel. Compon. Lett.*, vol. 17, n° 2, p. 94-96, févr. 2007.
- [179] P. Bahoumina, « Développement d'une plateforme de détection de gaz, utilisant un capteur différentiel flexible imprimé à transducteurs micro-ondes et matériaux composites carbonés », Thèse, Université de Bordeaux, 2017.
- [180] H. Hallil *et al.*, « Differential Passive Microwave Planar Resonator- Based Sensor for Chemical Particle Detection in Polluted Environments », *IEEE Sens. J.*, vol. 19, n° 4, Art. n° 4, févr. 2019.
- [181] K. Rohlfs et T. L. Wilson, *Tools of Radio Astronomy*, vol. Electromagnetic Wave Propagation. Springer Science & Business Media, 2013.
- [182] A. Pasha, A. S. Roy, M. V. Murugendrappa, O. A. Al-Hartomy, et S. Khasim, « Conductivity and dielectric properties of PEDOT-PSS doped DMSO nano composite thin films », *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, n° 8, Art. n° 8, août 2016.
- [183] S. Chopra, A. Pham, J. Gaillard, A. Parker, et A. M. Rao, « Carbon-nanotube-based resonant-circuit sensor for ammonia », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 24, p. 4632-4634, juin 2002.
- [184] Paul François Combes, *Lignes, guides, et cavités*, Dunod.
- [185] Fadila BENMEDDOUR, « ÉTUDE ET RÉALISATION D'UN RÉSONATEUR MICRORUBAN DE FORME CIRCULAIRE (Application au cas particulier de l'alimentation par couplage) », Université Mentouri-Constantine, 2012.
- [186] W. T. Chen et R. R. Mansour, « RF humidity sensor implemented with PEI-coated compact microstrip resonant cell », in *2017 IEEE MTT-S International Microwave Workshop Series on Advanced Materials and Processes for RF and THz Applications (IMWS-AMP)*, sept. 2017, p. 1-3.
- [187] Carlos 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.
- [188] B. Sarkar, M. Jaiswal, et D. K. Satapathy, « Swelling kinetics and electrical charge transport in PEDOT:PSS thin films exposed to water vapor », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 30, n° 22, Art. n° 22, mai 2018.



## Annexes

### Annexe 1. Conversion d'une concentration d'humidité relative en particule par million ...175

## Annexe 1. Conversion d'une concentration d'humidité relative en particule par million

La concentration d'humidité dans l'air peut être calculée à partir du rapport entre le nombre de molécule d'H<sub>2</sub>O et le nombre de molécule d'air.

$$C(ppm) = \frac{N_{H_2O}}{N_{air}} * 10^6 = \frac{N_{H_2O}}{N_{H_2O} + N_{H_2} + N_{O_2}} * 10^6 \quad (15)$$

N : Nombre de particule (atome ou molécule)

Tenant compte du fait que le dioxygène et le diazote sont des gaz parfaits, le calcul de la pression qu'ils exercent peut être calculé à partir de la formule 16.

$$P * V = n * R * T \quad (16)$$

*P* : Pression du gaz (Pa)

*V* : Volume (m<sup>3</sup>)

*R* : Constante universelle des gaz parfaits J.K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>

*T* : température (K)

*n* : masse molaire (mol)

Par définition, un gaz occupe tout le volume qu'il occupe. Ainsi, puisque l'air est approximativement composé de 80% de diazote et de 20% de dioxygène, la pression exercée par ces gaz peut être décrits comme dans les équations 17 et 18.

$$P_{N_2} = 0,8 * Patm \quad (17)$$

$$P_{O_2} = 0,2 * Patm \quad (18)$$

*Patm* : Pression atmosphérique

La masse molaire du diazote et du dioxygène sont déterminées à partir des équations 19 et 20.

$$n_{N_2} = \frac{P_{N_2} * V}{R * T} \quad (19)$$

$$n_{O_2} = \frac{P_{O_2} * V}{R * T} \quad (20)$$

Le nombre de molécule de ces gaz est déterminé à partir des équations 21 et 22.

$$N_{N_2} = n_{N_2} * N_a \quad (21)$$

$$N_{O_2} = n_{O_2} * N_a \quad (22)$$

Enfin, les équations (23)-(25) lient la quantité de molécules d'eau à l'humidité relative.

$$N_{H_2O} = n_{H_2O} * N_a \quad (23)$$

*N<sub>a</sub> : Constante d'Avogadro (N<sup>-1</sup>)*

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M} \quad (24)$$

$$m_{H_2O} = r_h * \frac{P_{H_2O} * V * M}{100 * R * T} \quad (25)$$

*m : masse (g)*

*P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> : Pression de saturation de l'eau*

Ainsi, à partir des équations énoncées dans cette annexe, la concentration des molécules d'eau dans l'air peut être simplifiée comme dans l'équation 26.

$$C(ppm) = \frac{r_h * \frac{P_{H_2O}}{100}}{r_h * \frac{P_{H_2O}}{100} + P_{atm}} * 10^6 \quad (26)$$

En considérant une mesure réalisée en condition ambiante, la pression de saturation de l'H<sub>2</sub>O est de 3199,74 Pa et la pression atmosphérique de 10<sup>5</sup> Pa. L'équation 26 peut alors être simplifiée par l'équation 27 :

$$C(ppm) = \frac{r_h * 31,994}{r_h * 31,994 + 10^5} \quad (27)$$

Entre 0 et 100% d'humidité relative, l'équation peut être simplifiée par :

$$r_h(\%) \approx 319,872 ppm \quad (28)$$

À température ambiante, il existe une relation linéaire entre l'humidité relative et la concentration en ppm. Ainsi, chaque augmentation de %RH équivaut à une augmentation approximative de 319,872 ppm.





## **Contributions à l'intégration de capteurs radiofréquences de gaz imprimés sur substrats souples**

---

L'internet des objets connaît un développement exceptionnel qui risque de provoquer un changement important de nos modes de vies au cours des prochaines années. Dans ce contexte, de nombreux marchés tel que celui des capteurs de gaz souhaitent intégrer cette révolution. Cependant, les différentes technologies de ces capteurs possédant un niveau de maturité avancé sont incompatibles avec les besoins de l'internet des objets, comme par exemple une faible consommation d'énergie. Ainsi, une des solutions proposées est le développement de la technologie radiofréquence passive puisque celle-ci possède de nombreux avantages tels que sa très faible consommation d'énergie indirecte, sa réversibilité à température ambiante, ou bien encore son faible coût de fabrication.

L'objectif de ma thèse consiste à concevoir et intégrer de nouveaux transducteurs RF pour la détection d'espèces chimiques nocives.

Ainsi, le premier chapitre de ce manuscrit met en avant les raisons expliquant la nécessité d'être capable de détecter et de mesurer certains gaz ainsi que les différentes technologies de capteurs existantes. Le deuxième chapitre présente les études de conceptions ainsi que les caractérisations des matériaux utilisés. Enfin, une troisième et dernière partie expose les mesures réalisées sous gaz et humidité ainsi que les méthodes permettant de réaliser le traitement des données.

---

Mots-clés : Internet des objets, capteur de gaz, radiofréquence, capteurs passifs, polymère sensible, PEDOT:PSS-MWCNT, EB-PEI, jet d'encre, substrat flexible, éthanol, toluène, humidité

## **Contributions to the integration of radio-frequency gas sensors printed on flexible substrates**

---

The Internet of Things is undergoing an exceptional development that is likely to bring about a major change in our lifestyles in the coming years. In this context, many markets, such as gas sensors, want to integrate this revolution. However, the different technologies of these sensors with a high Technology Readiness Level are incompatible with the needs of the Internet of Things, such as low energy consumption. Thus, one of the proposed solutions is the development of passive radio frequency technology since it has many advantages such as its very low remote energy consumption, its reversibility at room temperature, or its low manufacturing cost.

The objective of my thesis is to design and integrate new RF transducers for the detection of volatile and harmful chemical species.

Thus, the first chapter of this manuscript highlights the reasons explaining the need to be able to detect and measure specific gases as well as the different existing sensor technologies. The second chapter presents the design studies and also the characterizations of the materials used. Finally, a third and last part explains the measurements carried out under gas and humidity as well as the methods used to carry out the data processing.

---

Keywords : Internet of Things, gas sensor, radio frequency, passive sensors, sensitive polymer, PEDOT:PSS-MWCNT, EB-PEI, inkjet, flexible substrate, ethanol, toluene, humidity

